

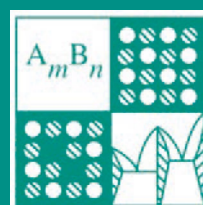
Том 60, Номер 3

ISSN 0002-337X

Март 2024



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 3, 2024

Влияние дисперсности на магнитные свойства композитов полупроводник (GaSb)/ферромагнетик (MnSb) <i>М. Джалолiddинзода, А. И. Риль, А. Л. Желудкевич, М. А. Теплоногова, А. А. Биктеев, С. Ф. Маренкин</i>	277
Влияние гамма-радиации на электрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{V}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, легированных акцепторной примесью свинца <i>М. М. Тагиев, И. А. Абдуллаева, Г. Д. Абдинова</i>	284
Синтез $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ путем обработки La_2O_3 расплавом тиоцианата натрия с добавлением цианида калия <i>А. А. Капустин, А. Н. Романов, Е. В. Хаула, В. Н. Корчак</i>	290
Определение термодинамических свойств RuTe_2 методом ЭДС в твердотельной электрохимической ячейке <i>Е. Г. Осадчий, М. В. Воронин</i>	295
Получение пенографита, содержащего ферромагнитные сплавы железа, кобальта и никеля <i>А. Д. Муравьев, А. В. Иванов, В. А. Муханов, В. А. Разуваева, А. В. Васильев, П. Е. Казин, В. В. Авдеев</i>	302
Термодинамическое моделирование влияния примесей и добавок NaCl на химический состав продуктов синтеза карбида кремния методом Ачесона <i>В. Б. Щербакова, П. С. Гринчук</i>	309
Синтез литых алюминидов железа из смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$ в режиме горения <i>М. Ю. Ширяева, С. Л. Сяляков, А. Ф. Беликова, Н. Ю. Хоменко, О. Д. Боярченко, В. Н. Семёнова, В. И. Юхвид</i>	316
Фазовый состав и оптические свойства оксинитрида алюминия, легированного железом <i>А. В. Ищенко, Н. С. Ахмадуллина, Д. А. Пастухов, И. И. Леонидов, В. П. Сиротинкин, А. С. Лысенков, О. Н. Шишилов, Ю. Ф. Каргин</i>	322
Механизм реакции H_2 на поверхности In_2O_3 (011) с предсорбированной молекулой кислорода <i>К. С. Курмангалеев, Т. Ю. Михайлова, Л. И. Трахтенберг</i>	331
Управление размером наночастиц CeO_2 при термоллизе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ <i>А. Б. Шишмаков, Ю. В. Микушина, О. В. Корякова</i>	336
Методы синтеза $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ <i>А. А. Гусев, И. П. Раевский</i>	345

Исследование фазовых равновесий в стабильном тетраэдре LiF–KCl–KBr–LiKCrO ₄ пятикомпонентной взаимной системы Li ⁺ , K ⁺ F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , CrO ₄ ²⁻ <i>М. А. Сухаренко, И. С. Портнова, А. С. Егорова, И. К. Гаркушин, И. М. Кондратюк</i>	352
Удельный коэффициент поглощения ионов Ni ²⁺ в стеклах системы TeO ₂ –ZnO–Bi ₂ O ₃ <i>М. В. Краснов, О. А. Замятин</i>	358
Синтез стеклокерамики методом пропитки алюмоиттрий-эрбиевого граната расплавом стекла BaO–B ₂ O ₃ –Bi ₂ O ₃ <i>А. Д. Плехович, А. М. Кутьин, Е. Е. Ростокина, К. В. Балужева, М. Е. Комшина, К. Ф. Шумовская, И. И. Евдокимов, С. В. Курашкин, Е. Н. Разов</i>	364
Влияние спекающих добавок, синтезированных методом сжигания нитратов алюминия, на свойства керамики Al ₂ O ₃ –3YSZ <i>Ю. И. Кололиков, Л. В. Ермакова, В. Д. Журавлев, Е. И. Сенаева, Р. А. Шишкин</i>	373
Контейнерный материал для полупроводниковых технологий из плавленого кварца с добавками нановолокон Al ₂ O ₃ <i>Е. Ю. Подшибякина, А. Ф. Шиманский, М. Н. Васильева, М. М. Симунин, Р. Г. Еромасов, Т. В. Бермешев</i>	381
Микроплазменное напыление металлокерамических покрытий на основе механосинтезированных композиционных порошков Ti/HfB ₂ <i>М. Е. Гошкодера, Т. И. Бобкова, Н. А. Сердюк, А. А. Каширина, М. В. Старицын, М. В. Хроменков</i>	387
Взаимодействие азота с оксидом алюминия в процессе роста лейкосапфира из расплава <i>Д. В. Костомаров, В. А. Федоров</i>	395
Метод расчета состава гетерофазной низкотемпературной плазмы с анализом конверсии CO ₂ под действием излучения гиротрона <i>А. М. Кутьин, Д. А. Мансфельд, В. С. Поляков</i>	401

УДК 537.311: 548:537

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛУПРОВОДНИК (GaSb)/ ФЕРРОМАГНЕТИК (MnSb)

© 2024 г. М. Джалолиддинзода^{1, 2, *}, А. И. Риль², А. Л. Желудкевич³,
М. А. Теплоногова², А. А. Биктеев⁴, С. Ф. Маренкин²

¹Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”,
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

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

³Государственное научно-производственное объединение “Научно-практический центр
Национальной академии наук Беларуси по материаловедению”, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

⁴Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: muhammad.9095@mail.ru

Поступила в редакцию 09.11.2023 г.

После доработки 16.02.2024 г.

Принята к публикации 16.02.2024 г.

Изучено влияние дисперсности на магнитные свойства сплавов системы GaSb–MnSb, полученных вакуумно-ампульным методом при различных скоростях охлаждения. Методами Дебая–Шеррера, оптической и электронной микроскопии на двух составах (мол. %) – эвтектическом 59 GaSb–41 MnSb и заэвтектическом 30 GaSb–70 MnSb – показано, что с увеличением скорости кристаллизации от 0.1 до 60°С/с размеры кристаллитов MnSb уменьшаются в ~10 раз, при этом более интенсивное уменьшение размеров кристаллитов происходило для эвтектического состава. Размер кристаллитов MnSb определял магнитные свойства сплавов. Сплавы являлись ферромагнетиками, при этом с ростом дисперсности изменялся характер магнетосопротивления и повышалась температура Кюри. Для эвтектического состава при скорости кристаллизации 60°С/с изменялся знак магнетосопротивления, оно становилось отрицательным, что свидетельствует о появлении спиновой поляризации в сплаве. Величина магнитного поля насыщения при этом составила 0.13 Тл. Температурная зависимость сопротивления имела линейный характер как в отсутствие, так и при наличии магнитного поля. Композиты, полученные при высоких скоростях охлаждения, обладали более высокой однородностью распределения фаз, что важно для применения в качестве прекурсоров при изготовлении спин-поляризованных гранулированных структур.

Ключевые слова: дисперсность, ферромагнетик, антимонид марганца, температура Кюри, магнетосопротивление

DOI: 10.31857/S0002337X24030013, EDN: LLRJVL

ВВЕДЕНИЕ

В качестве материалов спинтроники используют мультислои, образованные сочетанием нанослоев ферромагнетика и немагнетика [1–4]. В таких мультислоях имеют место эффекты гигантского магнетосопротивления (ГМС) и туннельного магнетосопротивления (ТМС) [5, 6]. Мультислои получают методом молекулярной эпитаксии. Этот метод довольно ограничен и трудоемок. Поэтому большое внимание уделяется гранулированным структурам, которые

рассматриваются как альтернатива мультислоев. Для гранулированных структур также характерны эффекты ГМС и ТМС [7, 8]. Гранулированные структуры могут быть получены более распространенными методами: в частности, лазерной абляцией [9], магнетронным распылением и др. [10, 11]. В качестве прекурсоров в этих методах используют композиты, состоящие из ферромагнетика и немагнитной матрицы [12], например композиты полупроводник/ферромагнетик [13]. Равномерное распределение фаз в композитах связано с их дисперсностью [14].

В качестве объекта исследования были выбраны композиты GaSb/MnSb, что обусловлено уникальными свойствами антимонидов марганца и галлия. Антимонид марганца — магнитомягкий ферромагнетик с температурой Кюри (T_C) выше комнатной [15–19]. Антимонид галлия — полупроводник с высокой подвижностью и значительной величиной свободного пробега носителей заряда [20–22]. Это делает его перспективным в качестве материала матрицы гранулированной структуры. Выбор этих соединений определялся также тем, что между ними имеет место эвтектический тип взаимодействия с малой величиной взаимной растворимости [23, 24].

Целью работы было исследование влияния дисперсности на магнитные свойства и однородность распределения фаз в сплавах эвтектического и заэвтектического составов композитов GaSb/MnSb.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Сплавы системы GaSb–MnSb эвтектического и заэвтектического составов (мол. %) соответственно: 59 GaSb–41 MnSb и 30 GaSb–70 MnSb — были синтезированы непосредственным сплавлением высокочистых элементов Mn, Sb и Ga в печи электросопротивления с минимальным температурным градиентом по длине кварцевых графитизированных ампул, что предотвращало перенос легколетучей сурьмы из зоны реакции. Сплавление проводили с выдержкой 30 ч при 850°C. Ампулы откачивали до остаточного вакуума 10^{-2} Па и отпайвали.

Были синтезированы образцы двух составов. Для первого состава расплавы охлаждали в режиме выключенной печи со скоростью $\sim 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$. Во втором случае расплавы закаливали со скоростью $\sim 60^\circ\text{C}/\text{с}$ [25, 26].

Методы исследования. Идентификацию образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микроструктурного анализа. РФА проводили в центре коллективного пользования ИОНХ РАН на дифрактометре BRUKERD8 ADVANCE (CuK_α -излучение, $\lambda = 0.1540$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА). Съемку осуществляли с шагом 0.005° в диапазоне углов 2θ 10° – 85° с выдержкой в каждой точке в течение 2 с. Обработку рентгенограмм проводили на основе базы данных ICDD PDF-2 и программных сред Diffrac.SuiteEVA и Topas. Подготовка образцов для микроструктурного анализа включала резку слитков на шайбы, шлифовку абразивом

карбида кремния с зернистостью от 20 до 1 мкм. Для оптических исследований проводили травление образцов в разбавленном растворе азотной кислоты с последующей отмывкой в ультразвуковой ванне. Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа EPIQUANT и растрового электронного микроскопа Tescan Amber GMH в центре коллективного пользования ИОНХ РАН. Элементный состав определяли с применением детекторов SE2, BSE и элементного картирования методом рентгеноспектрального микроанализа. Съемку проводили с нескольких областей поверхности образцов, а затем данные по составу усреднялись. Температурные зависимости намагниченности измеряли пондеромоторным методом с помощью автоматизированного магнитометра в магнитном поле 0.86 Тл в диапазоне температур ~ 80 – 650 К. Электромагнитные измерения проводили на установке, состоящей из высокоточного источника тока, мультиметра Keithley — DMM6500 с программным обеспечением и постоянного магнита. Измерения проводили, используя 4-контактный метод в магнитных полях 0–0.27 Тл. Качество электрических контактов проверяли путем измерения вольтамперных характеристик.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные композиты были идентифицированы с помощью РФА. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов состава 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb, полученных при

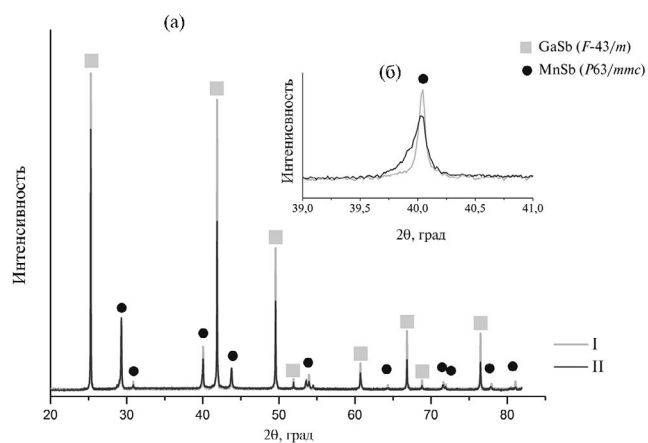


Рис. 1. Рентгенограммы образцов 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb: $v_{\text{охл}} = 0.1$ (I), $60^\circ\text{C}/\text{с}$ (II) (а); увеличенный фрагмент рентгенограммы в области $2\theta = 40^\circ$ (б).

разных скоростях охлаждения: I – $v_{\text{охл}} = 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$, II – $v_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$.

Индицируемые на рентгенограммах пики относятся к фазам GaSb (ICDD PDF-2 [01-089-4166], пр. гр. $F-4_3/m$, кубическая структура, 216) и MnSb (ICDD PDF-2 [03-065-0388], пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, гексагональная структура, 194). Для образца, полученного при $v_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$, пики более размытые и обладают меньшей интенсивностью по сравнению с образцом, полученным при $v_{\text{охл}} = 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов в композитах при увеличении скорости охлаждения. Оценка размеров по формуле Дебая-Шеррера качественно совпадала с микроструктурными исследованиями, выполненными с помощью оптической и электронной микроскопии. Средние размеры кристаллитов MnSb составляли 7 мкм при $v_{\text{охл}} = 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$ и 0.6 мкм при $v_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$. Форма основного пика антимионида марганца на рентгенограмме свидетельствовала об уменьшении размеров кристаллитов MnSb с увеличением скорости кристаллизации (рис. 1б).

Таким образом, для эвтектического композита при увеличении скорости охлаждения в ~ 600 раз размер кристаллитов ферромагнетика MnSb уменьшался в ~ 10 раз. Аналогичные результаты были получены для образцов заэвтектического состава 30 мол. % GaSb и 70 мол. % MnSb. На рис. 2 представлены рентгенограммы для образцов, полученных при $v_{\text{охл}} = 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$ (I) и $60^\circ\text{C}/\text{с}$ (II). На рентгенограммах интенсивности пиков для незакаленных образцов были больше, чем для закаленных. Характерное изменение ширины и формы основного пика антимионида марганца свидетельствовало о зависимости раз-

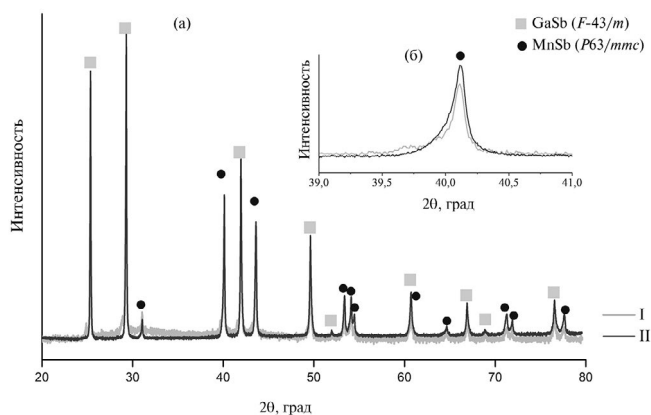


Рис. 2. Рентгенограммы образцов 30 мол. % GaSb–70 мол. % MnSb: $v_{\text{охл}} = 0.1$ (I), $60^\circ\text{C}/\text{с}$ (II) (а); увеличенный фрагмент рентгенограммы в области $2\theta = 40^\circ$ (б).

мера кристаллитов MnSb от скорости охлаждения (рис. 2).

Следует отметить, что уменьшение размеров кристаллитов для эвтектического состава происходило интенсивнее по сравнению с заэвтектическим.

Микроструктурные исследования дополняли результаты РФА, а также подтверждали эвтектический характер взаимодействия в системе GaSb–MnSb и влияние скорости охлаждения расплава на размер кристаллитов антимионида марганца. На рис. 3 представлены микроструктуры образцов состава 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb, полученных при разных скоростях охлаждения: $v_{\text{охл}} = 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$ (а), $60^\circ\text{C}/\text{с}$ (б). В случае $v_{\text{охл}} = 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$ средний размер кристаллитов

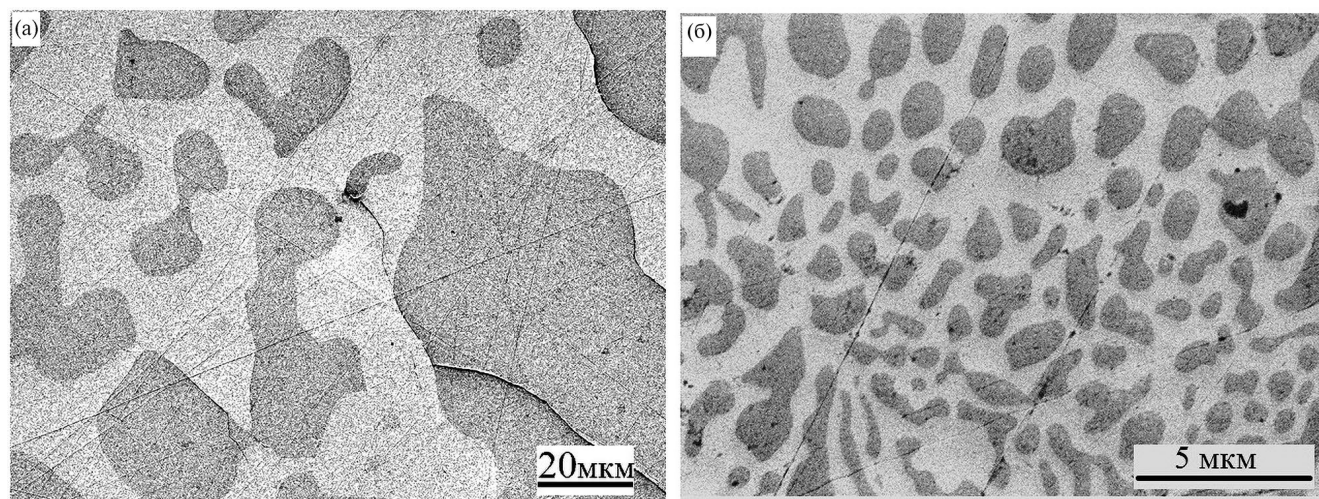


Рис. 3. Микроструктуры образцов состава 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb, полученных при $v_{\text{охл}} = 0.1$ (а), $60^\circ\text{C}/\text{с}$ (б).

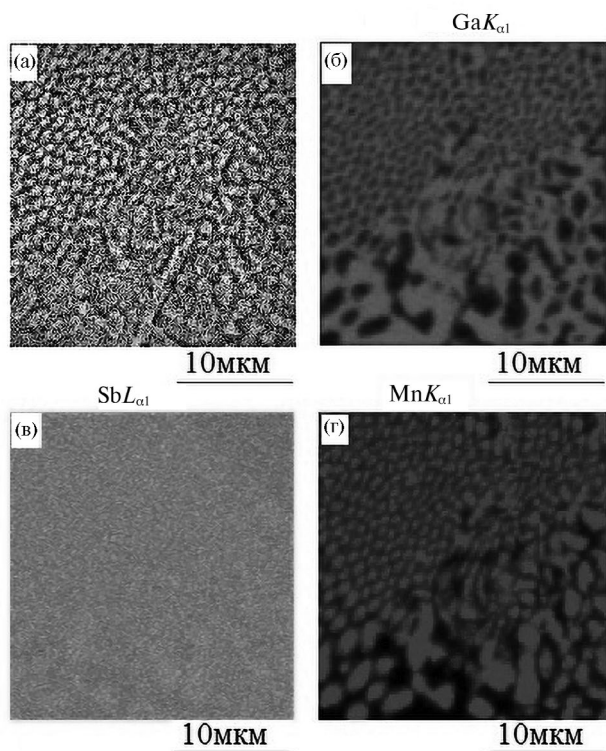


Рис. 4. Микроструктура закаленного образца состава 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb с картированием элементного состава

антимонида марганца составлял ~ 7 мкм, при $v_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$ – ~ 0.6 мкм.

Сравнение представленных микроструктур позволяет сделать вывод, что в случае закален-

ного образца распределение ферромагнитной фазы MnSb более равномерное.

Результаты микроструктурных исследований заэвтектического состава 30 мол. % GaSb–70 мол. % MnSb были аналогичными. Образцы состояли из фаз GaSb и MnSb, размеры которых уменьшались с ростом температуры охлаждения расплава. При $v_{\text{охл}} = 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$ средний размер кристаллитов антимонида марганца составлял 20 мкм, при $v_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$ – 3 мкм.

Эвтектический характер взаимодействия в системе GaSb–MnSb хорошо подтверждает рис. 4, на котором представлена микроструктура закаленного образца состава 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb с элементным картированием. Такой вид микроструктуры типичен для эвтектики ламинарного типа.

Исследование магнитных свойств композитов показало, что они являются ферромагнетиками, величина намагниченности в них возрастала с увеличением содержания MnSb. На рис. 5 и 6 представлены температурные зависимости удельной намагниченности образцов 30 мол. % GaSb–70 мол. % MnSb и 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb соответственно, полученных при различных скоростях охлаждения расплава.

На всех зависимостях наблюдается температурный гистерезис удельной намагниченности, что может быть связано с перераспределением входящих в состав магнитных кластеров MnSb ионов марганца.

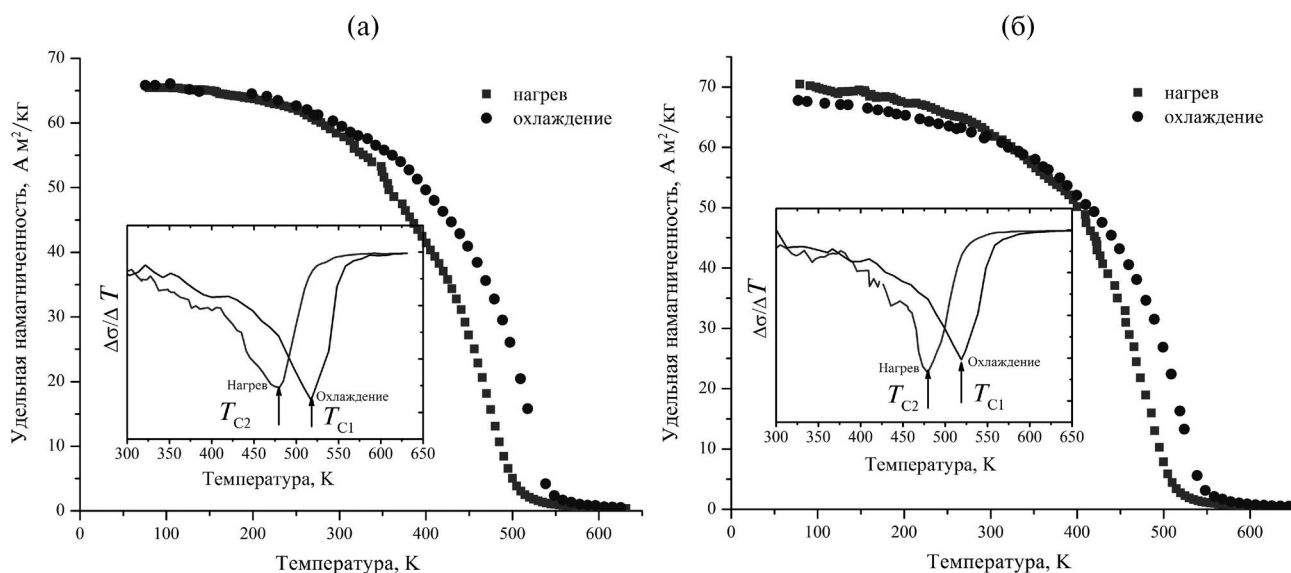


Рис. 5. Температурные зависимости удельной намагниченности образцов состава: 30 мол. % GaSb–70 мол. % MnSb: а – при $v_{\text{охл}} = 0.1^\circ\text{C}/\text{с}$; б – при $v_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$.

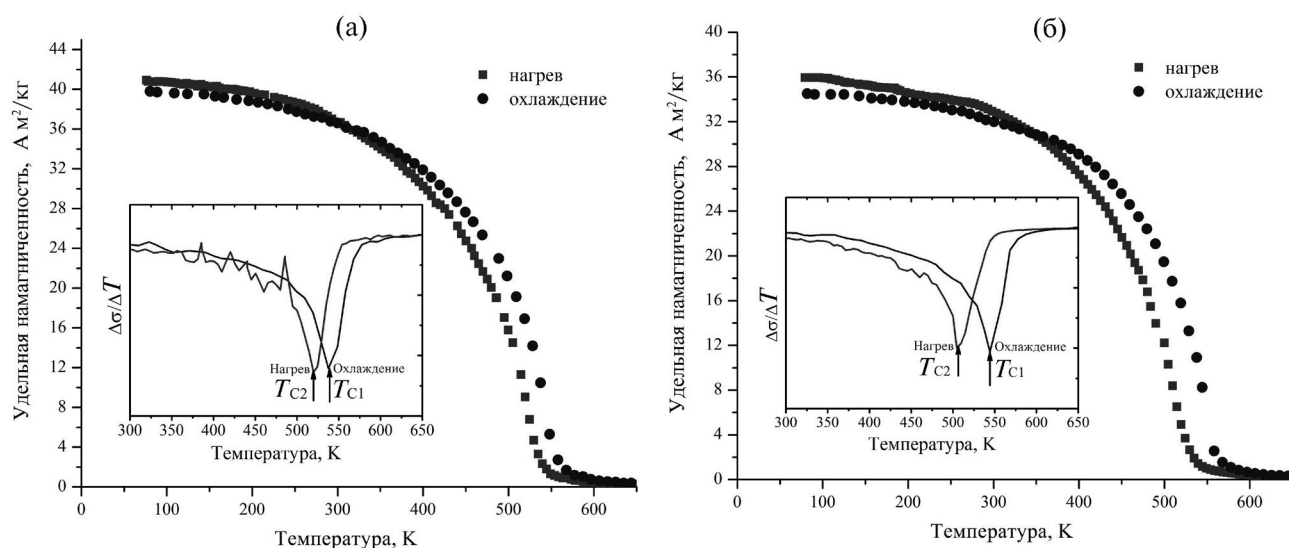


Рис. 6. Температурные зависимости удельной намагниченности образцов состава 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb при $v_{\text{охл}} = 0.1$ (а), $60^\circ\text{C}/\text{с}$ (б).

Известно, что температура Кюри ферромагнитного MnSb составляет порядка 600 К [15]. В композитных сплавах она ниже, в нашем случае температуру Кюри определяли по максимуму первой производной температурной зависимости намагниченности ($\Delta\sigma/\Delta T$) в режиме как нагрева, так и охлаждения (см. вставки на рис. 5 и 6). В режиме нагрева она всегда ниже, что обусловлено стабилизацией магнитных кластеров. Для закаленных образцов температура Кюри была выше и составляла 519 К для состава 30 мол. % GaSb–70 мол. % MnSb и 544 К для 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb. Величина удельной намагниченности при температуре жидкого азота для закаленных образцов составляет 70.40

и 36.00 А м²/кг соответственно, что связано с увеличением доли магнитных кластеров MnSb.

Магнетосопротивление было измерено при 300 К в магнитных полях до 0.27 Тл. Для образца состава 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb при $v_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$ оно было отрицательным. Сопротивление падало до магнитного поля насыщения 0.13 Тл (рис. 7, кривая 1), а затем немного увеличивалось, что обусловлено воздействием силы Лоренца.

На рис. 8 представлены температурные зависимости электрического сопротивления для синтезированных образцов как в отсутствие,

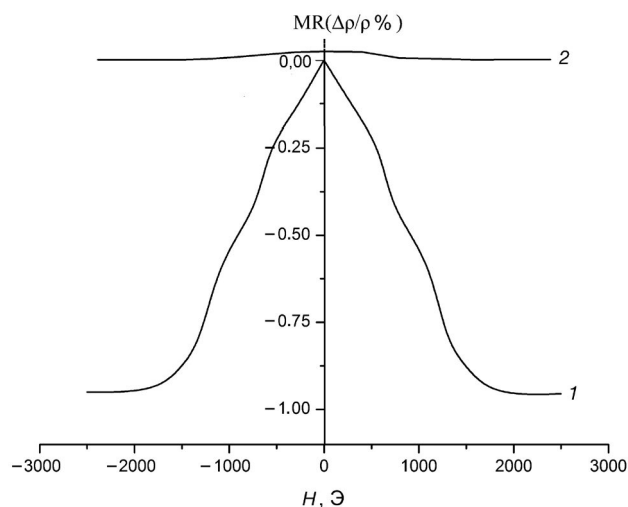


Рис. 7. Магнетосопротивление композитов при $T = 300$ К: 1 – 70 мол. % MnSb, 2 – 41 мол. % MnSb.

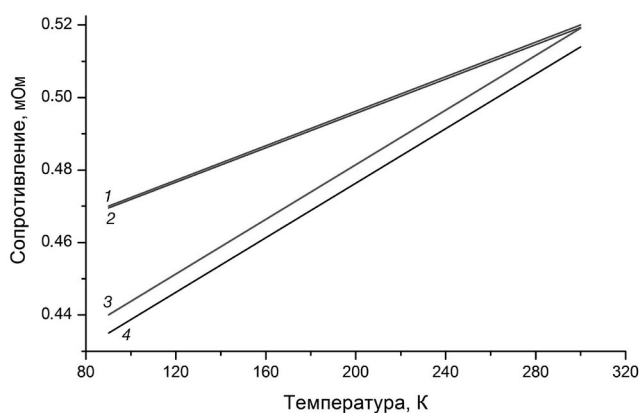


Рис. 8. Температурные зависимости электрического сопротивления в интервале температур 85–300 К композитов 30 мол. % GaSb–70 мол. % MnSb (1, 2), 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb (3, 4), полученных при $v_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$, без магнитного поля (1, 3) и в магнитном поле 0.27 Тл (2, 4).

так и при наличии магнитного поля. С ростом температуры наблюдалось линейное увеличение сопротивления, что характерно для металлического типа проводимости. Влияние магнитного поля на сопротивление наблюдалось только для образца состава 59 мол. % GaSb–41 мол. % MnSb, полученного при $\nu_{\text{охл}} = 60^\circ\text{C}/\text{с}$. Появление отрицательного магнетосопротивления коррелировало с размерами включений ферромагнитной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом методов физико-химического анализа на сплавах эвтектического и заэвтектического составов системы GaSb–MnSb, полученных при разных скоростях охлаждения, установлено влияние дисперсности на электромагнитные свойства. Показано, что сплавы являлись ферромагнетиками, их намагниченность возрастала с увеличением содержания MnSb, при этом температура Кюри зависела от дисперсности и увеличивалась с уменьшением размера кристаллитов.

Однородность распределения фаз в сплавах повышалась при увеличении скорости кристаллизации расплава. Для эвтектического состава, полученного при скорости $60^\circ\text{C}/\text{с}$, обнаружено наличие отрицательного магнетосопротивления. Вид кривых магнетосопротивления и наличие магнитного поля насыщения свидетельствовали о возникновении спиновой поляризации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-20220.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Iqbal M.Z., Qureshi N.A., Hussain G.* Recent Advancements in 2D-Materials Interface Based Magnetic Junctions for Spintronics // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 457. P. 110–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.02.084>
2. *Van D. P., Liu Z., Roy W.V., Motsnyi V.F., Sawicki M., Borghs G., Boeck D. J.* Very High Spin Polarization in GaAs by Injection from a (Ga, Mn) As Zener Diode // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84. P. 3495–3497. <https://doi.org/10.1063/1.1738515>
3. *Ферт А.* Происхождение, развитие и перспективы спинтроники // *Успехи физ. наук.* 2008. Т. 178. № 12. С. 1336–1348. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0178.200812f.1336>
4. *Огнев А.В., Самардак А.С., Воробьев Ю.Д., Чеботкевич Л.А.* Магнитная анизотропия Co/Cu/Co пленок с косвенной обменной связью // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. № 6. С. 1054–1057.
5. *Baibich M. N., Broto J. M., Fert A., Nguyen Van Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J.* Giant Magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr Magnetic Superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1988. V. 61. P. 2472–2475. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2472>
6. *Moodera J.S., Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, Meservey R.* Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. P. 3273–3276. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3273>
7. *Wang C., Cao Y., Kobayashi N., Ohnuma S., Masumoto H.* Structure and Tunneling Magneto-Dielectric Properties of Co–SrF₂ Nano Granular Thin Films // *AIP Adv.* 2021. V. 11. P. 085224. 1–6. <https://doi.org/10.1063/5.0058707>
8. *Furubayashi T., Nakatani I.* Giant Magnetoresistance in Granular Fe MgF₂ Films // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 79. P. 6258–6260. <https://doi.org/10.1063/1.362025>
9. *Маренкин С.Ф., Новодворский О.А., Баранов В.В., Трухан В.М., Шёлковая Т.В., Струц А.М.* Технология получения, электрические и магнитные свойства пленок эвтектики системы GaSb–MnSb // Докл. Белорусского гос. ун-та информатики и радиоэлектроники (Доклады “БГУИР”). 2016. № 5 (99). С. 5–10.
10. *Кочура А.В., Захвалинский В.С., Аунг З.Х., Риль А.И., Пулюк Е.А., Кузьменко А.П., Аронзон Б.А., Маренкин С. Ф.* Синтез магнетронным распылением и структура тонких пленок арсенида кадмия // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 933–940. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19090057>
11. *Fedorchenko I.V., Kushkov A.R., Gaev D.S., Rabinovich O.I., Marenkin S.F., Didenko S.I., Legotin S.A., Orlova M.N., Krasnov A.A.* Growth Method for A^{III}B^V and A^{IV}B^{VI} Heterostructures // *J. Cryst. Growth.* 2018. V. 483. P. 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.12.013>
12. *Маренкин С.Ф., Новодворский О.А., Шорохова А.В., Давыдов А.Б., Аронзон Б.А., Кочура А.В., Федорченко И.В., Храмова О.Д., Тимофеев А.В.* Синтез магнитных пленок состава эвтектики системы GaSb–MnSb методом импульсного лазерного осаждения //

- Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 9. С. 973–978.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X14090085>
13. *Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М.* Синтез магнитогранулированных структур в системах полупроводник–ферромагнетик // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 343–348.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15030149>
14. *Кузнецов Н.Т., Чудинова Н.Н., Розанов И.А.* Анализ и синтез, гармония и контрапункт // Вестн. РАН. 2004. Т. 74. № 5. С. 460–476.
15. *Teramoto I., Van Run A.M.J.G.* The Existence Region and the Magnetic and Electrical Properties of MnSb // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. № 2. P. 347–352.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(68\)90080-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90080-2)
16. *Allen J.W., Mikkelsen J.C.* Optical Properties of CrSb, MnSb, NiSb, and NiAs // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 2952–2960.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2952>
17. *Aldous J.D., Burrows C.W., Sánchez A.M., Beanland R., Maskery I., Bradley M.K., Dias M.S., Staunton J.B., Bell G.R.* Cubic MnSb: Epitaxial Growth of a Predicted Room Temperature Half-Metal // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 060403(R).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.060403>
18. *Coehoorn R., Haas C., de Groot R.A.* Electronic Structure of MnSb // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. P. 1980–1996.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.1980>
19. *Han G.C., Ong C.K., Liew T.Y. F.* Magnetic and Magneto-Optical Properties of Mnsb Films on Various Substrates // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 192(2). P. 233–237.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00545-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00545-9)
20. *Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гинберг Я.Х., Соболев В.В.* Полупроводниковые соединения группы A^{III}B^V. М.: Наука, 1978. 256 с.
21. *Akahane K., Yamamoto N., Gozu S., Ohtani N.* Heteroepitaxial Growth of GaSb on Si (001) Substrates // J. Cryst. Growth. 2004. V. 264. P. 21–25.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.12.041>
22. *Gobeli G.W., Allen F.G.* Photoelectric Properties of Cleaved GaAs, GaSb, InAs, and InSb Surfaces, Comparison with Si and Ge // Phys. Rev. A. 1965. V. 137. P. 245–254.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A245>
23. *Маренкин С.Ф., Трухан В.М., Труханов С.В., Федорченко И.В., Новоторцев В.М.* Фазовые равновесия, электрические и магнитные свойства эвтектики системы GaSb–MnSb // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 11. С. 1478–1483.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X13110135>
24. *Пашкова О.Н., Изотов А.Д., Саньгин В.П., Филатов А.В.* Ферромагнетизм сплава GaSb (2% Mn) // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1570–1573.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1411018X>
25. *Маренкин С.Ф., Чернавский П.А., Риль А.И., Паникина Г.В., Федорченко И.В., Козлов В.В.* Влияние дисперсности на калориметрические и магнитные свойства ферромагнитной фазы в композиционном сплаве эвтектического состава системы ZnSnAs₂–MnAs // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64 № 12. С. 1258–1262.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19120080>
26. *Глезер А.М., Пермякова И.Е.* Нанокристаллы, закаленные из расплава. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. 360 с.

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ГАММА-РАДИАЦИИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, ЛЕГИРОВАННЫХ АКЦЕПТОРНОЙ ПРИМЕСЬЮ СВИНЦА

© 2024 г. М. М. Тагиев^{1, 2, *}, И. А. Абдуллаева³, Г. Д. Абдинова²

¹Азербайджанский государственный экономический университет,
ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ 1001 Азербайджан

²Институт физики им. Г.М. Абдуллаева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1141 Азербайджан

³Институт радиационных проблем Министерства науки и образования Азербайджанской республики,
пр. Б. Вагабзаде, 9, Баку, AZ 1143 Азербайджан

*e-mail: mail_tagiyev@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2023 г.

После доработки 15.01.2024 г.

Принята к публикации 16.01.2024 г.

Исследовано влияние гамма-радиации на электрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, легированных 0.001–0.05 ат. % свинца, в интервале $\sim 77\text{--}300$ К. Высказано предположение, что в нелегированных образцах γ -облучение дозой ~ 1 Мрад создает дефекты донорного типа, приводит к росту концентрации носителей тока и электропроводности σ . В образцах с 0.001 ат. % Pb радиационные донорные дефекты, компенсируя акцепторные центры свинца, уменьшают σ . Для образцов с концентрацией Pb ≥ 0.005 ат. % компенсация электронов проводимости осуществляется акцепторными центрами свинца, поэтому созданные γ -облучением новые электроны приводят к росту σ . Наблюдается удовлетворительная корреляция в зависимостях электропроводности σ , коэффициентов термо-эдс α и Холла R_H от содержания Pb и дозы γ -облучения.

Ключевые слова: экструзия, твердый раствор, термоэлектрический материал, γ -облучение, электропроводность

DOI: 10.31857/S0002337X24030029, EDN: LLQYHG

ВВЕДЕНИЕ

Высокопрочные экструдированные материалы на основе системы Bi–Sb эффективны для создания низкотемпературных термо- и магнитотермоэлектрических преобразователей энергии [1–8]. При этом, с точки зрения перекрытия температурной области $\sim 150\text{--}250$ К, в которой известные полупроводниковые сплавы не сохраняют высоких значений термоэлектрической добротности, представляют интерес сплавы Bi–Sb с добавками примесей акцепторного типа, например олова, свинца и т.д. [9, 10].

Радиационные термоэлементы являются структурной единицей сенсоров, используемых при измерении энергетических параметров различного излучения в диапазоне длин волн от 0.1 до 100 мкм [11–15].

Под воздействием гамма-радиации происходит изменение спектра локализованных состояний, связанных структурными дефектами, которые приводят к изменению электрических свойств материала.

Выяснено, что эффективность дефектообразования и тип радиационных дефектов (РД) в сильной степени зависят от электронных параметров исходного материала, положения уровня Ферми. Показано, что при концентрации РД, превышающей концентрацию химических примесей (условия “сильного” облучения), имеет место закрепление уровня Ферми в стационарном положении F_{lim} , характерном для каждого материала [12, 16, 17].

Образование РД в полупроводниковом материале можно рассматривать как процесс мо-

дифицирования материала [18–20]. Модифицирование электрических свойств и смещение уровня Ферми в состоянии F_{lim} при облучении гамма-квантами относятся к процессам самокомпенсации.

В работе [21] по результатам холловских измерений выявлено, что гамма-облучение кристаллов кремния n -типа проводимости при температуре жидкого азота (77.4 К) приводит к росту подвижности носителей тока. Эффект был объяснен введением при облучении акцепторных центров, частично нейтрализующих заряд ионных остовов.

Электронные преобразователи на основе твердых растворов системы Bi–Sb часто используются в условиях радиации. РД, созданные при γ -облучении, влияя на электрические и тепловые свойства полупроводниковых материалов, существенно изменяют и параметры приборов [10, 12, 14]. Поэтому исследование влияния РД на термоэлектрические свойства твердых растворов системы Bi–Sb актуально.

С целью изучения влияния γ -радиации на электрические свойства твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, легированного акцепторными примесями, получены экструдированные образцы этого состава с 0.001–0.05 ат. % свинца, исследованы зависимости их электрических свойств от дозы γ -излучения в интервале ~ 77 –300 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Технология получения экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ состоит из нескольких операций.

Синтез. Поскольку термоэлектрические свойства низкотемпературных материалов существенно зависят от чистоты компонентов, висмут ВИ-0000 и сурьма СУ-0000 предварительно очищали от возможного поверхностного оксидного слоя в специальных ампулах. Синтез проводили прямым сплавлением компонентов в кварцевой ампуле, предварительно протравленной в растворе хромпика и промытой бидистиллированной водой. Ампула откачивалась до остаточного давления $\sim 10^{-4}$ Па и отпайвалась. Синтез проводили при ~ 675 К в течение 5 ч. Для улучшения гомогенности сплава ампулу с веществом в процессе синтеза постоянно подвергали качанию с помощью специального устройства.

Измельчение (дробление) проводилось в фарфоровой чашке со ступкой. С использованием специального сита отбиралась фракция с раз-

мерами зерен ≤ 630 мкм. Эксперименты показали, что дальнейшее уменьшение размеров зерен ухудшает термоэлектрические свойства материала [8].

Прессование брикетов велось при комнатной температуре и давлении ~ 400 МПа; диаметр брикетов ~ 30 мм.

Формирование ветвей термоэлементов осуществлялось методом экструзии. Технологические условия экструзии существенно влияют на свойства и однородность материала, а также механизм и кинетику процессов, протекающих в материале при послеэкструзионном отжиге. При благоприятном сочетании технологических параметров экструзия обеспечивает получение прутков, не содержащих макроскопических дефектов, с высокими механическими свойствами. При горячей экструзии за счет пластической деформации в образцах наряду с образованием текстуры одновременно возникают различные структурные дефекты, уменьшающие подвижность носителей заряда [6, 8, 22].

Экструзия проводилась на гидравлическом прессе марки МС-1000. Степень вытяжки ~ 25 . Диаметр экструдированных прутков составлял 6 мм.

Оптимальные технологические параметры экструзии установлены нами экспериментально: температура экструзии $T_{экс} = 473$ К, давление экструзии $P_{экс} = 350$ МПа, скорость пресса $v = 0.2$ см/мин.

Послеэкструзионный отжиг. В зависимости от состава образца и условий экструзии оптимальная температура послеэкструзионного отжига может быть как ниже, так и выше температуры экструзии, но всегда выше максимальной температуры нагрева материала в ходе технологических воздействий. Длительность отжига в откачанных до давления 10^{-3} Па кварцевых ампулах составляла 2 ч при ~ 503 К.

Образцы твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, легированного свинцом, модифицировали γ -квантами источника ^{60}Co дозами 1.0, 10 и 50 Мрад. Поглощенную образцом дозу определяли методом, описанным в [23]. Образцы для измерения размерами $0.2 \times 0.4 \times 1.5$ см вырезались из экструдированных прутков на электроискровой установке А207.40М. В процессе резки на поверхности образца образуется нарушенный слой, для удаления которого использовали раствор $KOH + C_4H_6O_6 + H_2O$ [24].

Точечные контакты наносились сплавом Вуда с использованием флюса ФСКГЛ ($CH_3ON_3 +$

+ HCl + C₃H₈O₃) и имели размер ~0.5 мм. Электрические параметры σ , R_{χ} и α измеряли в направлении экструзии по длине образца на постоянном токе зондовым методом [25, 26].

Для устранения паразитных ЭДС на зондах в случае определения σ измерения проводились в двух противоположных направлениях тока, а для устранения влияния асимметричности холловских контактов и других паразитных ЭДС, обусловленных гальваномагнитными и термомагнитными эффектами, измерения холловского напряжения U_{χ} проводились в двух противоположных направлениях тока и магнитного поля. При этом поворотом криостата в магнитном поле достигалась максимальная величина холловского напряжения на образце. Магнитное поле изменялось с шагом 0.5 кЭ. Электропроводность и гальваномагнитные эффекты измерялись в изотермических условиях, а термо-ЭДС – в адиабатических условиях.

Для регистрации использовались измерительный цифровой универсальный измерительный прибор, цифровой вольтметр В7-21 и амперметр SM3D.

Исследовались необлученные и облученные образцы с различными дозами: 1, 10 и 50 Мрад. Исследованы удельная электропроводность (σ), коэффициенты термо-ЭДС (α) и Холла (R_{χ}) в интервале ~77–300 К.

Погрешность при измерении электрических параметров не превышала $\sim \pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты о влиянии примесей свинца и γ -радиации на электрические параметры экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ представлены на рис. 1 и 2. Видно, что γ -облучение по-разному влияет на электропроводность образцов с различными концентрациями свинца. При этом основное изменение σ образцов под действием облучения происходит при дозах до ~10 Мрад. Так, при ~77 К под действием γ -облучения дозой 1 Мрад σ нелегированного образца растет от 5230 до 8431 См/см, с ростом дозы облучения до 10 Мрад уменьшается до 4240 См/см, а при дозе до 50 Мрад, несколько возрастая, доходит до 4552 См/см. Легирование образца $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 0.001 ат. % Pb приводит к увеличению σ до 7353 См/см. В этом образце под действием γ -облучения дозой 1 Мрад σ , существенно (в ~3.5 раза) уменьшаясь, при дальнейшем росте дозы облучения до 10 Мрад в ~2.2 раза возрас-

тает, а затем при росте дозы до 50 Мрад медленно увеличивается (~50%). Зависимости электропроводности образцов, легированных 0.005, 0.01 и 0.05 ат. % Pb, от дозы облучения почти идентичны: при малых дозах (до 10 Мрад) σ несколько растет, а с ростом дозы облучения существенно не меняется. Изменения σ под действием γ -облучения удовлетворительно коррелируют с изменениями коэффициентов термо-ЭДС и Холла. В необлученном образце, легированном 0.05 ат. % Pb, ниже температуры ~130 К (до ~77 К) знаки коэффициентов α и R_{χ} положительные, т.е. образец имеет p -тип проводимости. При всех дозах облучения образцы твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, легированные до 0.05 ат. % Pb, в интервале ~77–300 К имеют n -тип проводимости, т.е. знаки коэффициентов α и R_{χ} отрицательные.

Зависимости электрических параметров от дозы γ -облучения объясняются следующим образом. Предполагается, что γ -облучение создает в образцах твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ РД донорного типа. Поэтому при дозе 1 Мрад в нелегированном образце концентрация свободных электронов n и электропроводность σ растут. С увеличением дозы γ -облучения количество РД в нелегированном образце $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ существенно повышается и эти дефекты, объединяясь, создают более крупные электрически нейтральные дефекты. В результате концентрация электронов, созданных малыми дозами (до 1 Мрад), уменьшается. При этом за счет рассеяния носителей тока на крупных дефектах падает и их подвижность. Эти факторы приводят к уменьшению электропроводности в нелегированном образце $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, облученном γ -квантами при больших дозах.

Результаты изучения влияния γ -облучения на электрические свойства образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\langle\text{Pb}\rangle$ показывают, что сильно облученный образец имеет низкую концентрацию свободных носителей заряда, высокую концентрацию (плотность) связанного на дефектах заряда и степень компенсации радиационных доноров и акцепторов, приближающуюся к единице.

Примеси свинца в $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ образуют акцепторные центры. При концентрациях до 0.001 ат. % Pb эти центры, создавая определенное количество дырок, увеличивают суммарную концентрацию носителей тока и σ образцов. При концентрациях свинца ≥ 0.005 ат. % акцепторные центры компенсируют часть свободных электронов. В связи с этим при введении Pb в $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ электропроводность падает, и при концентраци-

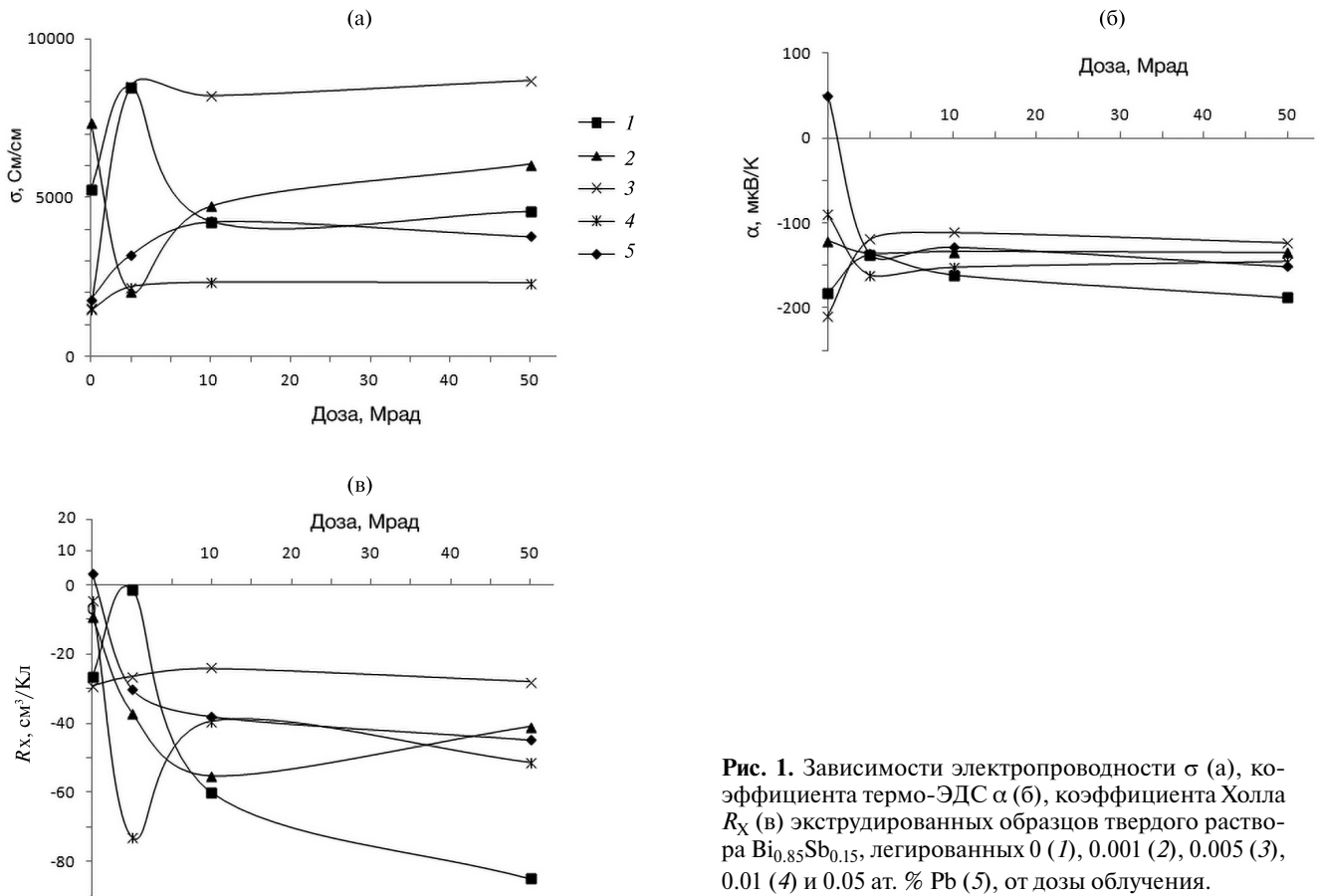


Рис. 1. Зависимости электропроводности σ (а), коэффициента термо-ЭДС α (б), коэффициента Холла R_H (в) экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, легированных 0 (1), 0,001 (2), 0,005 (3), 0,01 (4) и 0,05 ат. % Pb (5), от дозы облучения.

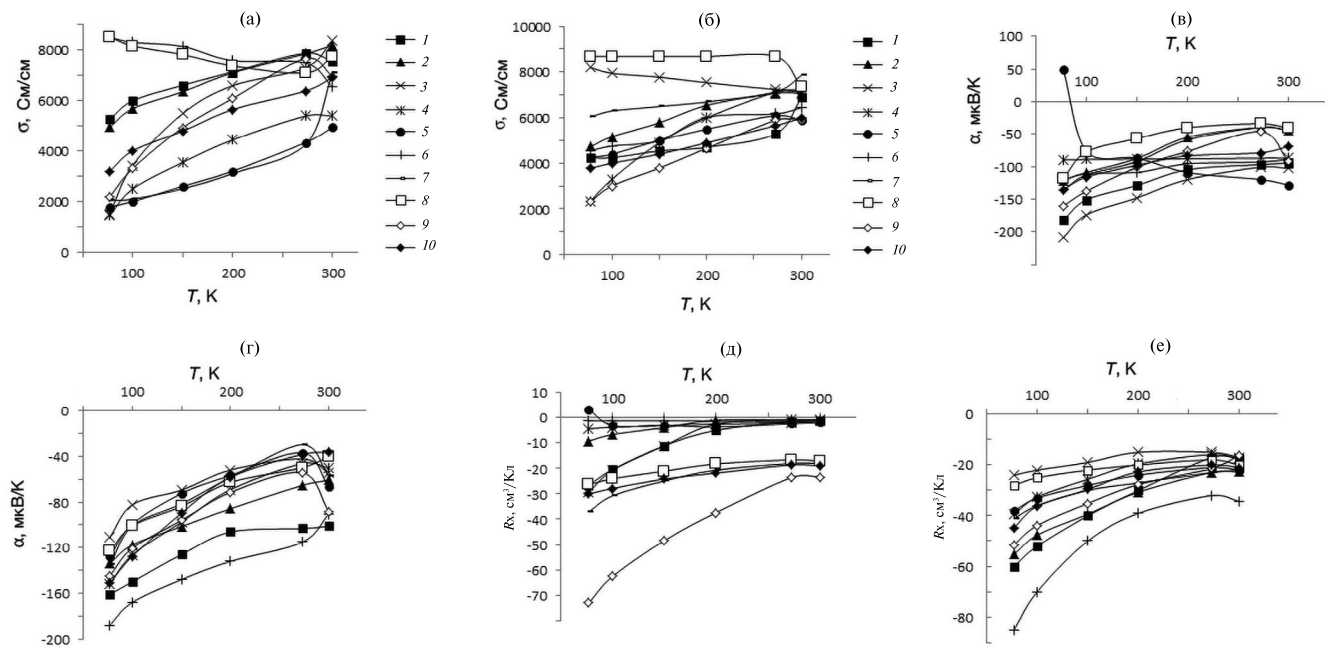


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности σ (а, б), коэффициентов термо-ЭДС α (в, г) и Холла R_H (д, е) экструдированных образцов $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, легированных 0 (1, 6), 0,001 (2, 7), 0,005 (3, 8), 0,01 (4, 9), 0,05 ат. % Pb (5,10): а, в, д – до (1–5) и после облучения дозой 1 Мрад (6–10); б, г, е – после облучения дозой 10 (1–5), 50 Мрад (6–10).

ях свинца ≥ 0.05 ат. % α и R_X образцов при ~ 77 К имеют отрицательный знак.

Для образца с 0.001 ат. % Pb РД, созданные γ -квантами с дозой 1 Mrad, компенсируя акцепторные центры свинца, уменьшают концентрацию дырок, суммарную концентрацию носителей тока и электропроводность. Увеличение удельного сопротивления в образцах $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15} < 0.001$ ат. % Pb, облученных гамма-квантами при дозе в 1 Mrad, указывает на смещение уровня Ферми при облучении на, примерно $\sim E_g/2$ за счет захвата свободных дырок на уровне РД. При больших концентрациях свинца (≥ 0.005 ат. % Pb) компенсация электронов осуществляется акцепторными центрами Pb, что приводит к уменьшению σ необлученного образца при ~ 77 К до 1780 См/см. Созданные γ -облучением новые электроны проводимости приводят к росту σ образцов.

Облучение изменяет свойства материала аналогично легированию.

Полученные данные по влиянию γ -облучения на электрические параметры твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с примесями свинца хорошо согласуются с результатами [8, 9, 11, 12, 20, 27–29].

Таким образом, зависимости электрических параметров экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, содержащих акцепторные примеси свинца, от дозы γ -облучения удовлетворительно объясняются предположением донорного характера дефектов, созданных в образцах γ -облучением, и компенсацией акцепторных центров свинца этими дефектами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При низких дозах гамма-облучения твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15} < \text{Pb} >$ возникают РД, которые приводят к росту концентрации свободных электронов n , электропроводности σ и уменьшению коэффициентов термо-ЭДС α и R_X . С ростом дозы облучения концентрация количества РД растет, что приводит к их объединению, уменьшению концентрацию носителей тока и соответствующему изменению σ , α и R_X .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Земсков В.С., Белая А.Д., Рослов С.А. и др. Термоэлектрические свойства твердых растворов Bi–Sb // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 73–76.
2. Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С. Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута и сплавов висмут-сурьма на подложках с различным температурным расширением // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 605–611.
3. Koyano M., Yamanouchi M. Electronic Properties of Inhomogeneous Bi–Sb–Ni Composite Alloys // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 150. P. 052128. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/150/5/052128/meta>
4. Сидоренко Н.А., Дашевский З.М. Эффективные кристаллы Bi–Sb для термоэлектрического охлаждения при температурах $T \leq 180$ К // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 693–697. <https://doi.org/10.21883/FTR.2019.05.47565.23>
5. Агаев З.Ф., Тагиев М.М., Абдинова Г.Д., Багиева Г.З., Абдинов Д.Ш. Теплопроводность экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ с примесями Gd и Pb // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 137–139.
6. Тагиев М.М. Гальваномагнитные свойства легированных твердых растворов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, модифицированных ZrO_2 // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1042–1044.
7. Desai C.F., Maunik J., Soni P.H. et al. Vicker's Microhardness of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($x = 0.05–0.30$) Crystals // J. Mater Sci. 2009. V. 44. № 13. P. 3504–3507. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3470-3>
8. Тагиев М.М. Влияние размеров зерен и примеси свинца на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 119–124. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21020135>
9. Abdullayeva I.A., Tagiyev M.M., Abdinova G.D. Magnetothermoelectric Properties $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ Solid Solution Doped with Lead and Tellurium Impurities // Int. J. Tech. Phys. Probl. Eng. 2021. V. 13. № 3. P. 110–114.
10. Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948–951.
11. Тагиев М.М., Абдуллаева И.А., Абдинова Г.Д. Влияние гамма-радиации на магнитотермоэлектрические свойства экструдированных образцов $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$, модифицированных ZrO_2 // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 6. С. 589–595. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22060148>
12. Шупенев А.Е., Коршунов И.С., Ильин А.С. и др. Радиационные термоэлементы на основе теллурида висмута, получаемого методом импульсного ла-

- зерного охлаждения // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 6. С. 756–760.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2019.06.47722.31>
13. Paulescu M., Vizman D., Lascu M., Negrila R., Stef M. Experimental Study of Proton Irradiation Effect on Silicon Solar Cells // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1796. <https://doi.org/10.1063/1.4972388>
14. Park S., Bourgoin J.C., Sim H., Baur C., Khorenko V., Cavani O., Bouerois J., Picard S., Boizot B. Space Degradation of 3J Solar Cells: I—Proton Irradiation // Progr. Photovot. Res. Appl. 2018. V. 26. № 10. P. 778–788.
<https://doi.org/10.1002/pip.3016>
15. Иванова М.М., Кечемцев А.Н., Михайлов А.Н., Филатов Д.О., Горшкова П., Волкова Н.С., Чалков В.Ю., Шенгуров В.Г. Влияние импульсного и гамма-нейтронного облучения на фоточувствительность фотодиодов на базе Si с наноструктурами GeSi и эпитаксиальными слоями Ge // ФТП. 2018. Т. 52. Вып. 6. С. 651–655.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2018.06.45931.8670>
16. Брудный В.Н., Пешев В.В. Влияние электронного (зарядового) состояния E-ловушек на эффективность их накопления в n-GaAs при облучении // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 1. С. 22–28.
17. Козюхин С.А. Химическое модифицирование материалов фазовой памяти на основе сложных халькогенидов // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 291–297.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020100>
18. Брудный В.Н., Потанов А.И. Электрические свойства твердых растворов $A^{III}V^V-A^{IV}C_2^V$, облученных ионами H // ФТТ. 1983. С. 1347–1348.
19. Козловский В.В. Модифицирование полупроводников пучками протонов. СПб.: Наука, 2003. 268 с.
20. Tagiyev M.M., Abdullayeva I.A. Effect of γ -radiation on Magneto-Thermoelectric Properties of the Extruded Samples of $Bi_{85}Sb_{15}^{(Te)}$ Solid Solution // Int. J. Mod. Phys. B. 2021. V. 35. № 7. P. 2150099–2150108.
<https://doi.org/10.1142/S0217979221500995>
21. Видалько Е. Н., Гайдар Г.П., Гирый В.А. Подвижность носителей тока в γ -облученных кристаллах кремния // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 533–536.
22. Zhi-Lei Wang, Takehiro Araki, Tetsuhiko Onda, Zhong-Chun Chen. Effect of Annealing on Microstructure and Thermoelectric Properties of Hot-Extruded Bi–Sb–Te Bulk Materials // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 12. P. 9117–9130.
23. Pikayev A.K. Dosimetry in Radiation Chemistry. М.: Nauka, 1975. 232 p.
24. Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш., Салаев Э.Ю. Влияние обработки поверхностей термоэлектрических материалов на свойства термоэлементов, изготовленных из твердых растворов систем Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 // Изв. АН. СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 10. С. 1773–1776.
25. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Смирнов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.
26. Бархалов Б.Ш., Тагиев М.М., Багиева Г.З., Абдинова Г.Д., Алиев Р.Ю., Магеррамова К.И. Влияние размеров зерен на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 4. С. 94–101.
<https://doi.org/10.17223/00213411/62/4/94>
27. Tagiyev M.M., Abdullayeva I.A. Influence of Gamma Radiation on Magnetolectric Properties of Extruded Samples of Solid Solution $Bi_{85}Sb_{15}<Te>$ Modified ZrO_2 // Int. J. Mod. Phys. B. 2022. V. 36. № 18. P. 2250103–2250112.
<https://doi.org/10.1142/S021797922250103X>
28. Сулов М.В., Грабов В.М., Комаров В.А., Демидов Е.В., Сенкевич С.В., Сулов А.В. Термоэдс тонких пленок $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 \leq x \leq 0,15$) на подложках из слюды и полиимида в температурном интервале 77–300К // ФТП. 2019. Т. 53. № 5. С. 593–596.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2019.05.47544.02>
29. Грабов В.М., Урюпин О.Н. Влияние дендритной неоднородности на термоэлектрические свойства кристаллов $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ // ФТП. 2022. Т. 56. Вып. 2. С. 145–148.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2022.02.51951.18>

УДК 54.057

СИНТЕЗ γ - La_2S_3 ПУТЕМ ОБРАБОТКИ La_2O_3 РАСПЛАВОМ ТИОЦИАНАТА НАТРИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ЦИАНИДА КАЛИЯ

© 2024 г. А. А. Капустин^{1, *}, А. Н. Романов¹, Е. В. Хаула¹, В. Н. Корчак¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yaarsenykapustin@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Представлен новый удобный и простой низкотемпературный синтез γ -сульфида лантана(III) (γ - La_2S_3). В расплаве тиоцианата натрия с добавлением небольшого количества KCN при температуре 350°C оксид лантана переходит в чистую кубическую фазу γ - La_2S_3 , что подтверждается методом рентгеновской порошковой дифракции. Описываемый метод несложен в аппаратном оформлении и не требует применения высоких температур и вакуумного оборудования.

Ключевые слова: сульфид лантана(III), расплав тиоцианата, оксид лантана(III), цианид калия

DOI: 10.31857/S0002337X24030031, **EDN:** LLMIVX

ВВЕДЕНИЕ

Полуторный сульфид лантана является перспективным кристаллическим материалом для разнообразного применения в области фотоники, лазерной физики и технологии термоэлектрического преобразования энергии [1, 2]. Сульфид лантана применяется в качестве катализатора электрохимического выделения водорода [3]. Также активно изучаются оптические материалы на основе кристаллической решетки La_2S_3 [4], в том числе с примесями других редкоземельных металлов [5]. Среди всех кристаллических модификаций (низкотемпературная α -фаза, β -фаза, стабилизируемая следами кислорода, кубическая γ -фаза с решеткой типа фосфида тория) особый интерес представляет именно кубическая фаза, так как из-за изотропности оптических свойств на ее основе можно получить прозрачную поликристаллическую керамику. Фаза γ - La_2S_3 является самой высокотемпературной, метастабильной при нормальных условиях [6]. Это, с одной стороны, расширяет спектр применения материалов на ее основе, но с другой — усложняет синтез.

Основные методы получения γ - La_2S_3 технически сложны, трудоемки и требуют специальных ла-

бораторных установок, поскольку проводятся при высоких температурах (выше 1000°C) в атмосфере чрезвычайно токсичных, огне- и взрывоопасных веществ. К таким методам относится, например, сульфидирование сероводородом или сероуглеродом [7]. При получении сульфида лантана синтезом из элементов ($2\text{La} + 3\text{S} \rightarrow \text{La}_2\text{S}_3$) [7] можно избежать применения токсичных H_2S и CS_2 , однако необходимый для этого металлический лантан трудно найти в достаточно чистом виде.

С учетом сложности вышеупомянутых синтезов привлекательным выглядит сравнительно простой метод получения сульфида лантана из оксида в низкотемпературных (350–450°C) расплавах тиоцианатов [8, 9]. Однако в таких условиях наряду с сульфидом лантана образуются и его полисульфиды. Зачастую именно они являются основным продуктом реакции [10].

В настоящей работе предложена модифицированная методика приготовления γ - La_2S_3 из La_2O_3 в расплаве тиоцианата натрия с добавлением небольших количеств цианида калия, который эффективно удаляет полисульфид-анионы из расплава, препятствуя таким образом образованию полисульфида лантана и направляя реакцию в сторону получения γ - La_2S_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества для синтеза были приготовлены следующим образом. Тиоцианат натрия прогревался при 200°C в тонком слое в течение 2 ч для удаления следов влаги. Оксид лантана получался путем прокаливания при 700°C осадка, образующегося при добавлении гидрокарбоната аммония к водному раствору нитрата лантана при комнатной температуре. Оксид лантана, полученный после прокаливания при более высоких температурах, обладает низкой реакционной способностью. Приготовленный оксид должен быть использован достаточно быстро (в течение 1–2 сут), так как на воздухе он быстро образует продукты гидратации и присоединения CO_2 .

Для получения цианида калия использовался метод Либиха [11], по которому смесь безводного $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и карбоната калия в массовом соотношении 8/3 (общий вес смеси 4–5 г) помещали в закрытый стеклоглеродный тигель и прогревали сначала при 580°C в течение 30 мин и далее при 630°C в течение 40 мин. После остывания расплавленной массы с ее верхней неокрашенной части можно было соскоблить небольшое количество порошка, который, по данным рентгеновской порошковой дифрактометрии, являлся чистым цианидом калия. Нижняя часть застывшего расплава при этом была окрашена в черный цвет за счет присутствия взвеси карбида железа и далее не использовалась.

В типичной процедуре приготовления 20 г тиоцианата натрия NaSCN помещали в кварцевый тигель, накрытый крышкой, и быстро нагревали до 350°C в трубчатой печи. При этом образовывался прозрачный расплав. Затем в этот

расплав добавляли 1.5 г оксида лантана и 71 мг KCN , после чего расплав быстро и интенсивно перемешивали, накрывали крышкой и помещали обратно в печь. С интервалом 15 мин тигель с расплавом извлекали из печи еще 3 раза, при этом также добавляли 71 мг KCN , перемешивали и помещали обратно. Через 15 мин после последнего добавления KCN и перемешивания тигель с расплавом доставали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Застывший расплав несколько раз промывали водой для удаления избытка тиоцианата натрия. Полученный нерастворимый осадок желто-коричневого цвета (образец 1) сушили при 100°C . Для сравнения по вышеизложенной методике также были приготовлены образцы 2 и 3. При их приготовлении в методику вносились следующие изменения:

- образец 2 получали при добавлении уменьшенного количества KCN (65 мг в порции вместо 71 мг);

- образец 3 получали без добавления цианида.

Фазовый состав всех полученных образцов определялся методом порошковой дифрактометрии с использованием прибора Rigaku Smartlab SE (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Экспериментальные дифрактограммы сравнивались с расчетными, полученными при помощи программы Visualize [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны дифрактограммы исходных веществ, используемых в синтезе сульфида лантана: оксида лантана и цианида калия. Представленные дифрактограммы соответствуют

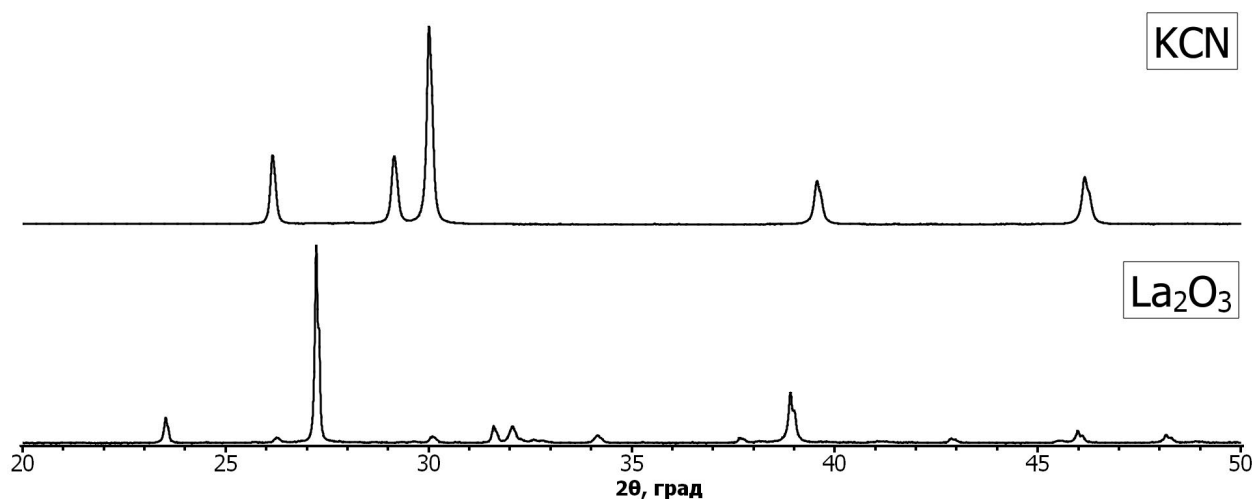


Рис. 1. Дифрактограммы оксида лантана и цианида калия, используемых в синтезе (все рефлексы принадлежат заявленным фазам).

дифрактограммам, рассчитанным для известных кристаллических структур этих соединений [13, 14].

На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов, полученных по методике, изложенной в экспериментальной части.

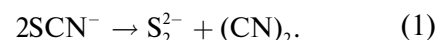
Видно, что при синтезе с добавлением цианида четырьмя порциями по 71 мг (образец 1) нам удалось получить чистую целевую фазу γ - La_2S_3 [15]. При использовании меньших количеств цианида в каждой порции (образец 2) на дифрактограмме появляются пики, соответствующие полисульфиду лантана $\text{LaS}_{1.9}$ [16]. На дифрактограмме образца 3 (синтез без использования цианида калия) помимо увеличения интенсивности пиков полисульфида также появляются рефлексы гидроксида лантана [17], который образовался, по-видимому, в ходе реакции непрореагировавшего La_2O_3 с водой на стадии отмывки продуктов реакции от избытка тиоцианата. Это свидетельствует о том, что добавление цианида в расплав не только предотвращает образование полисульфида лантана, но и повышает реакционную способность оксида в реакции сульфидирования, что приводит к полной конверсии La_2O_3 в γ - La_2S_3 .

По всей видимости, в расплаве тиоцианата натрия сульфид лантана образуется следующим образом: $\text{La}_2\text{O}_3 + 3\text{NaSCN} \rightarrow \text{La}_2\text{S}_3 + 3\text{NaOCN}$, о чем свидетельствует присутствие цианат-анионов в продуктах реакции, доказанное нами с помощью качественной реакции гидролиза OCN^- с образованием летучего аммиака, легко

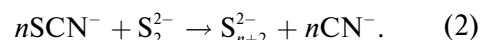
обнаруживаемого над исследуемым раствором [18].

На наш взгляд, причиной образования нежелательной фазы полисульфида лантана в отсутствие или при недостатке KCN является наличие полисульфид-анионов в расплаве. Действительно, образование таких анионов в расплаве тиоцианатов было отмечено ранее [10]. Основываясь на том, что в работе Гигенбаха [19] было зарегистрировано выделение дициана из расплава тиоцианата, а в работе Люкса и Анслингера [20] в расплаве тиоцианата качественно обнаружен цианид, можно предложить следующую схему реакции образования полисульфид-ионов.

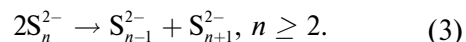
При нагревании анион тиоцианата разлагается на дисульфид-анион и дициан:



Далее происходит нарастание цепи полисульфид-иона сопровождающееся образованием анионов цианида:



Увеличение аниона также может проходить в результате реакции дисмутации:



Таким образом могут образовываться длинноцепочечные полисульфид-ионы, например S_6^{2-} , который диссоциирует на анионы S_3^- . Присутствие аниона S_3^- придает характерную

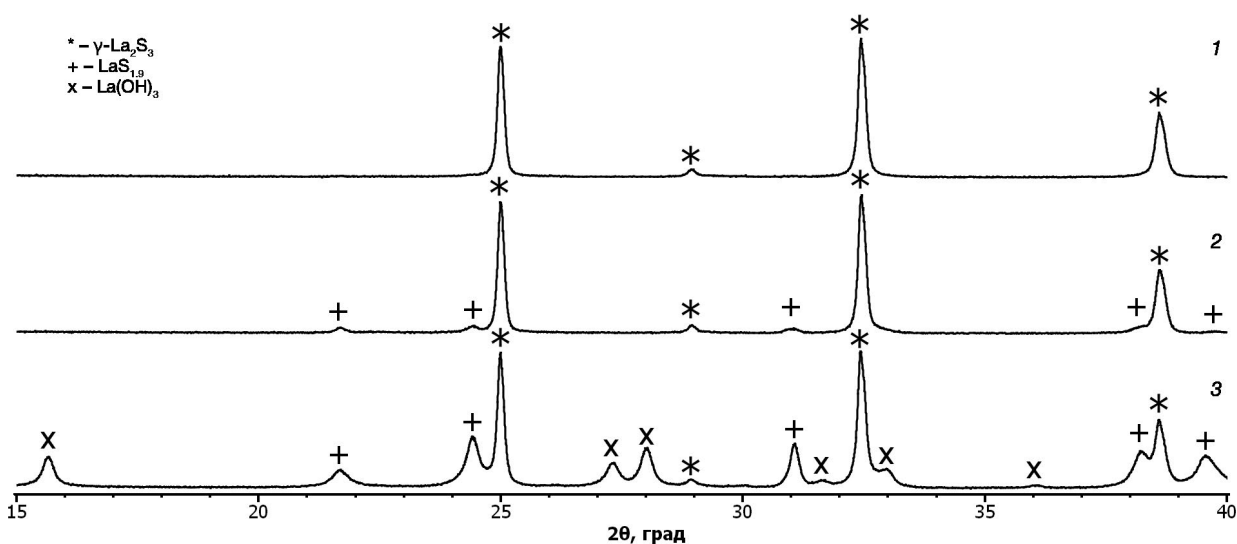


Рис. 2. Дифрактограммы полученных образцов сульфида лантана: 1 – в синтезе с добавлением 4 порций KCN по 71 мг, 2 – в синтезе с добавлением 4 порций KCN по 65 мг, 3 – без добавления цианида.

синюю окраску расплавам тиоцианатов [21, 22], которая была отмечена еще в XIX веке и может служить качественным показателем наличия полисульфид-анионов высокой степени полимеризации в расплаве тиоцианата.

Эта окраска также наблюдалась в наших экспериментах, причем при добавлении цианида в тиоцианатный расплав она мгновенно исчезает, что можно объяснить смещением равновесия в реакции (2) влево, а также протеканием реакции $n\text{CN}^- + \text{S}^{2-}_{n+1} \rightarrow n\text{SCN}^- + \text{S}^{2-}$. Таким образом, добавление цианида в тиоцианатный расплав эффективно удаляет из него полисульфид-анионы, препятствуя образованию нежелательной фазы полисульфида лантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный нами метод решает проблему ранее известных синтезов полупрозрачного сульфида лантана в расплавах тиоцианатов – образование нежелательной примеси полисульфида. Это достигается добавлением в расплав небольшого количества цианида калия, что позволяет полностью избавиться от полисульфидов в полученном образце. Метод является простым в исполнении, не требует высоких температур, сложного лабораторного оборудования и труднодоступных реактивов. При всем этом данный синтез позволяет получить чистую кубическую фазу γ - La_2S_3 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00160).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kumta P.N., Risbud S.H.* Low-temperature Chemical Routes to Formation and IR Properties of Lanthanum Sesquisulfide (La_2S_3) Ceramics // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. № 6. P. 1394–1410.
2. *Ohta M., Hirai S., Kato H., Nishimura T., Uemura Y.* Thermoelectric Properties of Lanthanum Sesquisulfide with Ti Additive // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. № 4. P. 42106.
3. *Ding X., Yang T., Wei W., Wang Y., Xu K., Zhu Z., Zhao H., Yu T., Zhang D.* In Situ Grown Lanthanum Sulfide/Molybdenum Sulfide Hybrid Catalyst for Electrochemical Hydrogen Evolution // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. № 10. P. 3247–3254.
4. *Li H., Ren X., Xi P., Huang H., Zhang C., Luo F.* Influence of NaX (X=Cl, Br, I) Additive on Phase Composition, Thermostability and High Infrared Performances of γ - La_2S_3 Transparent Ceramics // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 9145–9153.
5. *Логозинская Е.С.* Люминесценция и фотоэлектрические свойства полупроводниковых монокристаллов La_2S_3 и $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}$, легированных редкоземельными ионами: Дис. канд. физ.-мат. наук. 1984. 01.04.10.
6. *Николаев Р.Е., Васильева И.Г.* Определение давления пара над твердым и жидким La_2S_3 // *Неорган. материалы.* 2008. Т. 44. № 12. С. 1510–1515.
7. *Meyer G., Morss L.R.* Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds. N.Y: Springer, 1991. 367 p.
8. *Вальцев В.К., Дорошенко Н.А., Камарзин А.А.* Способ получения полупрозрачных сульфидов редкоземельных элементов: АС СССР № 167498, кл. С 01 17/00. БИ № 2. 1965.
9. *Гончарова С. Н.* Получение сульфидов и оксосульфидов лантана и других редкоземельных элементов в расплавленных солях и исследование их свойств: Дис. канд. хим. наук. 1994. 02.00.04.
10. *Балашевский Г.Ф., Вальцев В.К.* О фазовом составе сульфидов лантанидов цериевой подгруппы, синтезированных в расплавах роданидов щелочных металлов // *Журн. неорган. химии.* 1983. Т. 28. № 7. С. 1677–1681.
11. *Williams H. E.* The Chemistry of Cyanogen Compounds and Their Manufacture and Estimation. L.: Churchill, 1915. 423 p.
12. *Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V. L., Luksch P.* New Developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): Accessibility in Support of Materials Research and Design // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2002. V. 58. № 3. P. 364–369.
13. *Koehler W.C., Wollan E.O.* Neutron-diffraction Study of the Structure of the A-form of the Rare Earth Sesquioxides // *Acta Crystallogr.* 1953. V. 6. P. 741–742.
14. *Atoji M.* Neutron Structure Analysis of Cubic CaC_2 and KCN // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 8. P. 3514–3516.
15. *Подберезская Н.В., Кожемяк Н.В., Голубева Л.Г., Балко В.П., Бакакин В.В., Борисов С.В.* Уточненные кристаллические структуры γ - La_2S_3 и γ - Sm_2S_3 . Соотношение структурных типов Th_3P_4 и циркона // *Журн. структур. химии.* 1979. Т. 20. № 6. С. 1092–1095.
16. *Васильева И.Г., Подберезская Н.В., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Икорский В.Н., Борисов С.В.* Рост и структура кристаллов полисульфидов лантана // *Журн. структур. химии.* 2003. Т. 44. № 1. С. 179–188.

17. *Khidirov I., Om V.T.* Localization of Hydrogen Atoms in Rare Earth Metal Trihydroxides $R(OH)_3$ // *Phys. Status Solidi A*. 1993. V. 140. № 2. P. K59–K62.
18. *Williams W. J.* Handbook of Anion Determination. L.: Butterworths, 1979. 640 p.
19. *Giggenbach W.* Blue Solutions of Sulfur in Salt Melts // *Inorg. Chem.* 1971. V. 10 № 6. P. 1308–1311.
20. *Lux H., Anslinger H.* Über die Blauen Lösungen des Schwefels // *Chem. Ber.* 1961. V. 94. № 5. P. 1161–1172.
21. *Chivers T.* The Blue Chromophore in Sulphur-doped Borate Glasses (Boro-ultramarine) // *J. Mater. Sci.* 1977. V. 12. № 2. P. 417–419.
22. *Chivers T., Drummond I.* Characterization of the Trisulfur Radical Anion S_3^- in Blue Solutions of Alkali Polysulfides in Hexamethylphosphoramide // *Inorg. Chem.* 1971. V. 11. № 10. P. 2525–2527.

УДК 544.31

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ RuTe₂ МЕТОДОМ ЭДС В ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ

© 2024 г. Е. Г. Осадчий¹, *, М. В. Воронин¹¹Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: euo@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 30.01.2024 г.

Принята к публикации 31.01.2024 г.

Методом электродвижущих сил (ЭДС-метод) в системе Ag–Ru–Te впервые определены термодинамические свойства RuTe₂. Термодинамические свойства рассчитаны из температурной зависимости ЭДС, полученной в полностью твердотельной электрохимической ячейке с общим газовым пространством, которая отвечает виртуальной химической реакции: $4\text{Ag} + \text{RuTe}_2 = 2\text{Ag}_2\text{Te} + \text{Ru}$. Измерения проведены в температурном диапазоне 747–884 К. В результате были рекомендованы стандартные термодинамические свойства образования из элементов для RuTe₂ при 298.15 К и 1 бар (10⁵ Па): $\Delta_f G^\circ = -126.9$ кДж/моль; $S^\circ = 94.94$ Дж/(моль К); $\Delta_f H^\circ = -136.6$ кДж/моль. Проведено сравнение термодинамических свойств изученного RuTe₂ с литературными данными для изоструктурных с ним дисульфидом и диселенидом рутения.

Ключевые слова: RuTe₂, дителлурид рутения, ЭДС-метод, термодинамические свойства, дихалькогениды рутения

DOI: 10.31857/S0002337X24030046, EDN: LLKFAT

ВВЕДЕНИЕ

В системе рутений–теллур [1] известно одно соединение – RuTe₂, которое существует в двух полиморфных модификациях. Дителлурид рутения с кубической структурой типа пирита имеет пр. гр. *Pa3*, параметр решетки $a = 6.391$ Å [2]. Дителлурид рутения, принадлежащий ромбической сингонии, пр. гр. *Rnm* (структура типа марказита), имеет параметры решетки: $a = 5.2953$ Å, $b = 6.4126$ Å и $c = 4.0146$ Å [3].

Несмотря на то что халькогениды элементов платиновой группы широко представлены в различных геологических обстановках и являются источниками соответствующих металлов, дителлурид рутения в природе не описан как минеральный вид, но известны образцы из россыпей, приуроченных к офиолитовому комплексу Велуче в Сербии, с преобладанием конечного члена твердого раствора состава RuTe₂, в котором рутений замещается Rh и Ir, а теллур – Sb и As [4]. Также халькогениды элементов группы платины являются продуктами реакций в ядерном топливе [5], что сказывается на применимости

тех или иных технологий захоронения ядерных отходов. В связи с этим знание термодинамических свойств халькогенидов элементов группы платины важно не только для понимания условий образования рудной минерализации [6], но и для разработки технологических процессов, в том числе связанных с ядерным циклом [5].

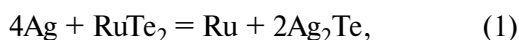
Для экспериментального определения термодинамических свойств индивидуальных веществ начиная с 50-х годов XX века успешно используется метод электродвижущих сил (ЭДС) с использованием твердых электролитов [7–9]. Одним из видов твердых электролитов со специфической ионной проводимостью являются Ag⁺-проводящие суперионники. Они успешно применяются для исследований термодинамических свойств халькогенидных систем [10–12] в широком диапазоне рабочих температур и позволяют исследовать широкий спектр фазовых равновесий с участием серебра.

Целью данной работы является определение термодинамических свойств дителлурида рутения ЭДС-методом с привлечением литературных

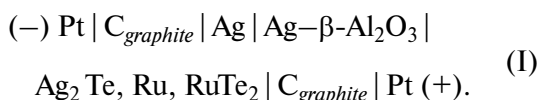
данных, в том числе для сравнения с системами Ag–Ru–Se и Ag–Ru–S.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

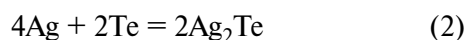
Предварительный анализ показал, что при температурах порядка 773 К устойчива тройная ассоциация $\text{Ag}_2\text{Te} + \text{RuTe}_2 + \text{Ru}$. Термодинамические свойства данного равновесия можно определить при проведении ЭДС-измерений (определение химического потенциала серебра) в виртуальной химической реакции



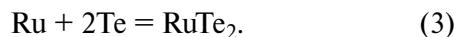
которая осуществлена в полностью твердотельной гальванической ячейке с общим газовым пространством:



Реакцию (1) можно рассматривать как разность двух реакций:



и



Принцип работы электрохимической ячейки (I) можно описать следующим образом. Левый электрод (система сравнения) состоит из чистого серебра, термодинамическая активность которого равна единице по определению. Правый электрод (система образца) представляет собой механическую смесь Ag_2Te , Ru и RuTe_2 . Разница активностей серебра слева и справа относительно твердого электролита и является причиной возникновения потенциалов на инертных графитовых электродах. Движение ионов серебра внутри ячейки (I) и электронов во внешней (измерительной) цепи происходят слева направо.

Электрохимические реакции на электродах ячейки записываются следующим образом:



левый электрод (–), система сравнения,



правый электрод (+), система образца, а суммарный потенциалобразующий процесс соответствует реакции (1).

Зная температурную зависимость ЭДС-ячейки (I) и используя основные уравнения термодинамики, можно определить следующие термодинамические функции:

$$\Delta_r G \text{ (Дж/моль)} = -nFE \times 10^{-3},$$

$$\Delta_r S \text{ (Дж/(моль К))} = nF (dE/dT) \times 10^{-3},$$

$$\Delta_r H \text{ (Дж/моль)} = -nF [E - (dE/dT) T] \times 10^{-3},$$

где $n = 4$ – число электронов, участвующих в реакции (1), $F = 96485.33289$ Кл/моль – постоянная Фарадея [13], E – ЭДС, мВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и синтез. Для синтеза фаз использовали порошки Ru (99.95%), Te (99.999%), полученные методом зонной плавки, и серебряная (99.95%) пластина толщиной 0.2 мм. В ячейке (I) использовался керамический твердый электролит $\text{Ag}-\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ производства Ionotec LTD (Англия).

Дителлурид рутения получали прямым синтезом из элементов (“сухой синтез”). Смесь помещали в ампулу из кварцевого стекла, ампулу откачивали до остаточного давления 0.15 Па и отпаивали в пламени кислородной горелки. Первичный синтез осуществлялся сплавлением шихты в пламени горелки. Последующий отжиг проводили в горизонтальной печи сопротивления при температуре 773 К. Охлаждение ампулы происходило на воздухе. Аналогичным образом, из элементов, синтезировали теллурид серебра Ag_2Te .

Фазовый состав образца до и после опыта подтверждался рентгенофазовым анализом (РФА): карты PDF #65-1104, #06-0663 и #79-0252 для Ag_2Te , Ru и RuTe_2 со структурой пирита со-

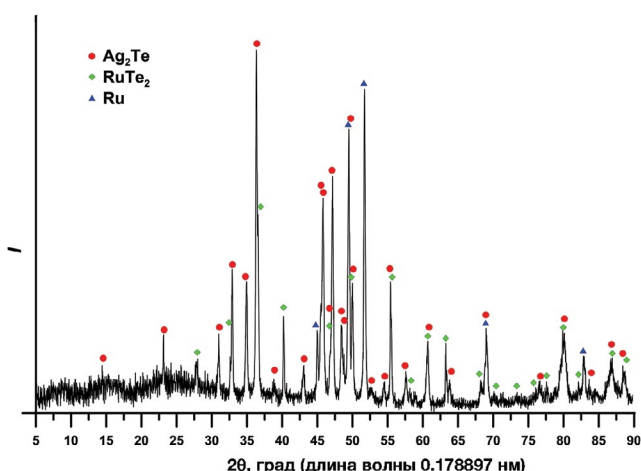


Рис. 1. Дифрактограмма поверхности образца после опыта.

ответственно. Результаты РФА (рис. 1) поверхности таблетированного образца после опыта со стороны контакта с твердым электролитом подтверждают наличие только трех фаз: Ag₂Te, RuTe₂ и Ru, что соответствует исходному составу электрохимической ячейки (I). Этот же образец изучали в отраженном свете оптического микроскопа и на электронном сканирующем микроскопе Tescan Vega II XMU в режиме обратно-рассеянных электронов и характеристических излучений элементов. Никаких взаимодействий (взаимной растворимости) не обнаружено.

Изготовление элементов и устройство ячейки. Инертные электроды, изготовленные из графитового стержня (99.999%) для спектрального анализа диаметром 6 мм, соединялись с платиновой проволокой.

В качестве твердого электролита использовался керамический Ag-β-Al₂O₃, вырезанный из диска толщиной 1 мм в виде таблетки диаметром 5 мм. Для изготовления электрода смесь Ru + RuTe + Ag₂Te (с объемным отношением 1 : 1 : 1) перетирали (гомогенизировали) в агатовой ступке и прессовали под нагрузкой 25 кН в таблетку диаметром 6 и высотой 2 мм. Электрод сравнения (серебро) был изготовлен из капли серебра массой 0.3 г, которую прессовали в таблетку диаметром 6 мм.

Ячейка (I) собиралась в держателе ячейки в виде трубки из кварцевого стекла (внутренний диаметр ~6.1 мм). Подробное описание экспериментальной установки с твердыми электролитами приведено в работе [14]. Измерения проводили под остаточным давлением воздуха 1.5 Па.

Процесс измерений. ЭДС измеряли методом “температурного титрования”, т.е. на каждой температурной ступеньке ожидалось постоянное (равновесное) значение ЭДС. Такая процедура использовалась для контроля точности и воспроизводимости получаемых данных $E(T)$. Обычно начальная температура устанавливалась в середине измеряемого диапазона, в данном случае она составила порядка 800 К. После достижения равновесного значения ЭДС температура плавно понижалась с шагом 10 К до минимальной, затем повышалась на 5 К и далее на 10 К до максимальной температуры. В результате все точки $E(T)$ получены с температурным интервалом 5–10 К, а также со значительным временным интервалом между соседними точками, что подтверждает воспроизводимость результатов в процессе всего опыта.

Значение ЭДС при постоянной температуре считалось равновесным, если оно остава-

лось неизменным в пределах ±0.03 мВ в течение 12 ч. Достижение равновесного значения обычно занимало от нескольких часов, до нескольких суток. Методика измерений подробно описана в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Полученные равновесные значения $E(T)$ в ячейке (I) приведены в табл. 1 и показаны на рис. 2.

Экспериментальные данные аппроксимированы линейным уравнением

$$E(I/(1)), \text{ мВ} = -(218.52 \pm 5.39) + \\ + (0.3003 \pm 0.0067) T,$$

$$(747 < T < 884 \text{ К}), k = 19, R^2 = 0.9979, \quad (4)$$

что, как правило, характерно для твердофазных реакций [8] и отвечает условию постоянства и равенства нулю $\Delta_r C_p$ реакции (1). Иными словами, экстраполяция результатов проведена по второму началу термодинамики. Ошибки коэффициентов уравнений рассчитывались методом

Таблица 1. Экспериментальные значения температуры и ЭДС (E_{meas}) гальванической ячейки (I) (реакция (1)) и значения $\Delta E = E_{meas} - E_{calc}$, где E_{calc} рассчитывается по уравнению (4)

$T, \text{ К}$	$E_{meas}, \text{ мВ}$	$\Delta E, \text{ мВ}$
795.11	21.07	0.82
784.53	17.63	0.56
773.86	13.91	0.04
763.22	10.45	-0.22
752.57	7.76	0.28
746.98	6.19	0.39
757.76	9.32	0.28
768.50	12.21	-0.05
779.34	15.27	-0.25
790.09	18.28	-0.46
800.49	21.39	-0.48
811.17	24.41	-0.66
821.29	28.01	-0.10
831.70	29.92	-1.32
842.26	33.69	-0.72
852.92	37.09	-0.52
863.25	41.14	0.43
873.70	44.31	0.46
884.25	48.04	1.02

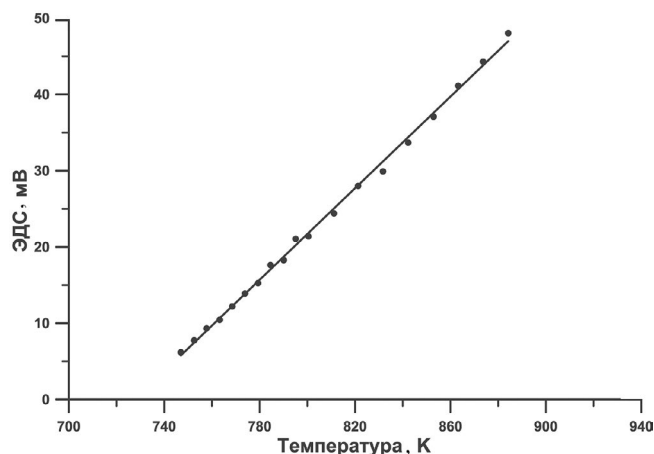


Рис. 2. Температурная зависимость ЭДС ячейки (I) (прямая линия отвечает уравнению (4)).

наименьших квадратов с доверительным интервалом 2σ , k – количество экспериментальных точек, R^2 – коэффициент детерминации.

Из уравнения (4) легко определить, что при $T = 728$ К ЭДС (E) становится равной нулю. Это указывает на исчезновение в системе Ag–Ru–Te коноды Ag_2Te –Ru и появление коноды Ag– RuTe_2 , что приводит к выделению металлического серебра (рис. 3). На рис. 3 не отмечены теллуриды серебра $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ и Ag_5Te_3 , т.к. измерения проводились в температурном интервале, где они не существуют. Верхний предел стабильности по температуре для $\text{Ag}_{1.9}\text{Te}$ равен 733 К, для Ag_5Te_3 – 693 К [15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованию термодинамических свойств дителлурида рутения посвящено несколько работ (табл. 2). Первое обобщение свойств было дано в работе [20], но, в отличие от данных для RuS_2 и RuSe_2 , достаточный набор данных для включения в справочник [16] не был получен.

Впоследствии термодинамические данные для RuTe_2 были определены в экспериментальных исследованиях [21–24]. В работе [21] на адиабатическом капельном калориметре с использованием кварцевого спирального манометра получены температурные зависимости приращения энтальпии и давление диссоциации, из которых были рассчитаны стандартные энтальпия образования и энтропия (табл. 2). В работах [22, 23] исследования по определению температурной зависимости давления газообразного теллура в реакции разложения RuTe_2 проводились с применением метода Кнудсена.

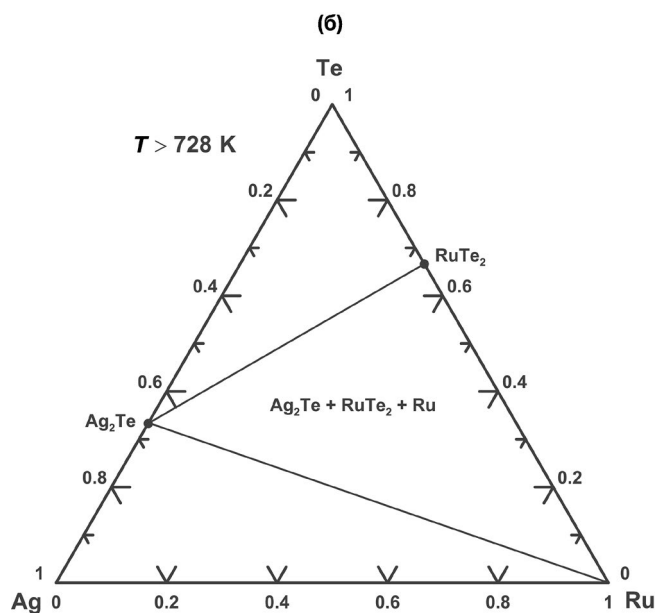
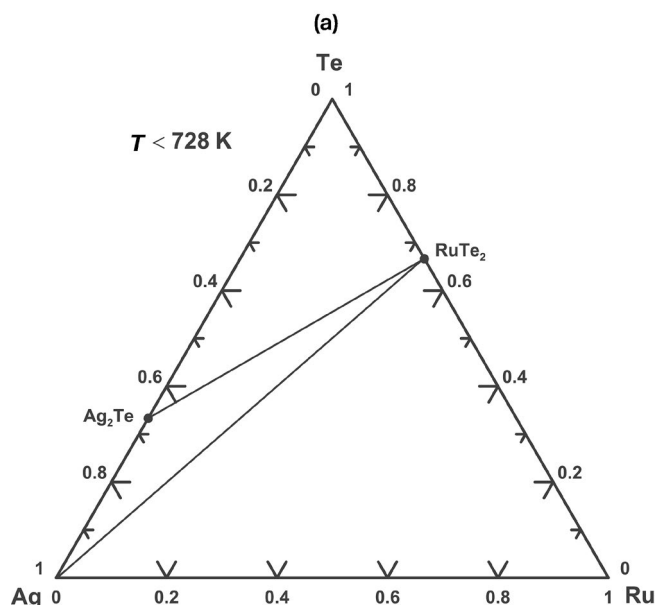


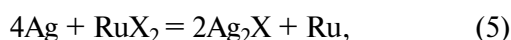
Рис. 3. Фазовая диаграмма Ag–Ru–Te ниже (а) и выше (б) температуры 728 К, при которой происходит смена конод.

Были рассчитаны стандартная энтальпия образования из элементов и энтропия. В работе [24] методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии, в том числе, была получена величина стандартной энтропии (табл. 2). В указанных выше работах не всегда указывалась структура дителлурида рутения, но можно считать, что все данные относятся к структуре типа пирита.

Таблица 2. Термодинамические свойства RuTe₂ при 298.15 К и давлении 1 бар (10⁵ Па); вспомогательные данные, использованные в расчетах, и справочные данные для RuS₂ и RuSe₂

Соединение	$\Delta_f G^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль К)	$\Delta_f S^\circ$, Дж/(моль К)	Источник		
Ag	0	0	42.677		[16]		
Ru	0	0	28.535		[16]		
Te	0	0	49.497		[16]		
β -Ag ₂ Te	-38.56 ± 0.93	-29.49 ± 1.56	165.2 ± 4.1		[17]		
RuS ₂	-194.447	-205.853	54.392		[16]		
RuSe ₂	-152.121	-161.502	56.05	37.40 ± 0.32	[18]		
			81.588		[16]		
RuTe ₂			80.62	31.32 ± 2.11	[18]		
			80.8 ± 0.8		[19]		
			100.4 ± 12.6		[20]		
			89.54 ± 2.51		[21]		
			90.5 ± 7.0		[22]		
			-175.3 ± 8.6			-39.8 ± 10.4	[23]
			-121.1 ± 16.4				
-130.5 ± 2.9	-140.2 [21]	94.94 ± 0.19	-32.59 ± 0.35	[24]			
-126.9 ± 4.9	-143.3 ± 3.7	72.33 ± 8.6	-55.20 ± 8.6	Данная работа Рекомендованные значения			
-126.9 ± 4.9	-136.6 ± 5.5	94.94 ± 0.19 [24]	-32.59 ± 0.35 [24]				

Используя результаты нашего эксперимента и литературные данные [16], рассчитали значения энергии Гиббса для равновесий



где X = S, Se, Te.

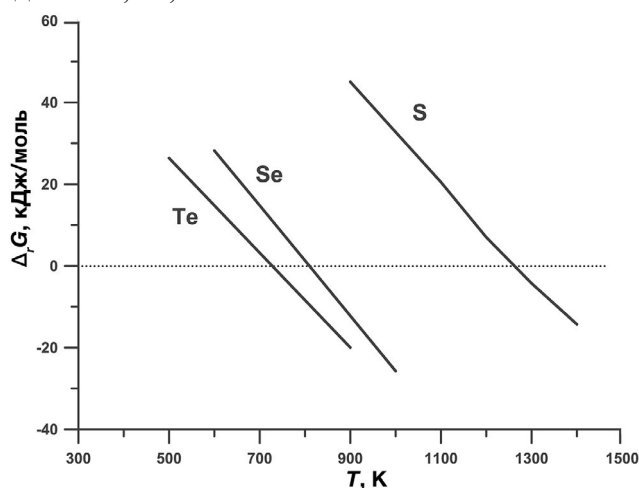


Рис. 4. Температурные зависимости энергии Гиббса реакции (5): в отрицательной области диаграммы устойчивы трехфазные ассоциации Ru+RuX₂+Ag₂X и возможно осуществление электрохимического процесса; в положительной области устойчивы трехфазные ассоциации с металлическим серебром и электрохимический процесс невозможен.

Данные для теллуридной системы получены непосредственно из значений $E(T)$, приведенных в этой работе. Данные для сульфидов и селенидов, взятые из [16], в целом удовлетворительно согласуются с данными по энтропии [18], но значительно отличаются от данных по энтальпии RuSe₂ [19] (табл. 2). Следует отметить, что в работе [16] за основу взяты результаты Миллса [20], который использовал не только экспериментальные, но и расчетные данные. Тройные фазы в рассматриваемой фазовой области системы Ag–Ru–Te не обнаружены, поэтому с учетом отсутствия соответствующих литературных данных, по аналогии принималось, что в сульфидной и селенидной системах они также отсутствуют.

На рис. 4 показаны температурные зависимости энергии Гиббса реакции (5). Оценка температур смены конод в сульфидной и селенидной системах, по аналогии с теллуридной (рис. 3), дает значения 1262 и 810 К соответственно. Для сульфидной системы оно оказалось выше температуры плавления серебра (1234 К) и Ag₂S (1110 К) [16].

Несмотря на весьма ощутимое расхождение в термодинамических свойствах RuTe₂, полученных различными методами, можно отметить, что комбинация величины стандартной энергии

Гиббса образования, полученной в данной работе, с новыми данными по стандартной энтропии из работы [24] в результате дает величину стандартной энтальпии образования из элементов -136.6 ± 5.5 кДж/моль, которая находится в хорошем согласии с данными [21] (табл. 2), что позволяет рассматривать приведенные величины в качестве рекомендованных.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.П. Полякова за плодотворное обсуждение статьи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-27-00513.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bernath S., Kleykamp H., Smykatz-Kloss W.* The Constitution of the Ruthenium-Tellurium System // *J. Nucl. Mater.* 1994. V. 209. № 2. P. 128–131. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)90287-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)90287-9)
2. *Lutz H.D., Jung M., Wäschenbach G.* Kristallstrukturen des Löllingits FeAs_2 und des Pyrits RuTe_2 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1987. V. 554. № 11. P. 87–91. <https://doi.org/10.1002/zaac.19875541110>
3. *Zhao H., Schils H.W., Raub C.J.* RuTe_2 ein Rutheniumtellurid vom Markasit-Typ // *J. Less-Common Met.* 1982. V. 86. № 2. P. L13–L15. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90220-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90220-X)
4. *Krstic S., Tarkian M.* Platinum-Group Minerals in Gold-Bearing Placers Associated with the Veluce Ophiolite Complex, Yugoslavia // *Can. Mineral.* 1997. V. 35. № 1. P. 1–21.
5. *Gossé S., Schuller S., Guéneau C.* Thermodynamic Modelling of the Pd-Te-Ru System for Nuclear Waste Glasses Application // *MRS Online Proc. Libr.* 2010. V. 1265. <https://doi.org/10.1557/PROC-1265-AA03-04>
6. *Simon G., Essene E.J.* Phase Relations among Selenides, Sulfides, Tellurides, and Oxides: I. Thermodynamic Properties and Calculated Equilibria // *Econ. Geol.* 1996. V. 91. № 7. P. 1183–1208. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.91.7.1183>
7. *Kiukkola K., Wagner C.* Measurements on Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1957. V. 104. № 6. P. 379. <https://doi.org/10.1149/1.2428586>
8. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
9. *Ipser H., Mikula A., Katayama I.* Overview: The EMF Method as a Source of Experimental Thermodynamic Data // *Calphad.* 2010. V. 34. № 3. P. 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2010.05.001>
10. *Osadchii E.G., Rappo O.A.* Determination of Standard Thermodynamic Properties of Sulfides in the Ag-Au-S System by Means of a Solid-State Galvanic Cell // *Am. Mineral.* 2004. V. 89. № 10. P. 1405–1410. <https://doi.org/10.2138/am-2004-1007>
11. *Osadchii E.G., Chareev D.A.* Thermodynamic Studies of Pyrrhotite–Pyrite Equilibria in the Ag-Fe-S System by Solid-State Galvanic Cell Technique at 518–723 K and Total Pressure of 1 atm // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. V. 70. № 22. P. 5617–5633. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.08.018>
12. *Osadchii E.G., Echmaeva E.A.* The System Ag-Au-Se: Phase Relations below 405 K and Determination of Standard Thermodynamic Properties of Selenides by Solid-State Galvanic Cell Technique // *Am. Mineral.* 2007. V. 92. № 4. P. 640–647. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2209>
13. *Mohr P.J., Newell D.B., Taylor B.N.* CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2014 // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2016. V. 45 № 4. P. 043102. <https://doi.org/10.1063/1.4954402>
14. *Воронин М.В., Осадчий Е.Г.* Определение термодинамических свойств селенида серебра методом гальванической ячейки с твердыми и жидкими электролитами // *Электрохимия.* 2011. Т. 47. №. 4. С. 446–452.
15. *Karakaya I., Thompson W.T.* The Ag-Te (Silver-Tellurium) System // *J. Phase Equilib.* 1991. V. 12. № 1. P. 56–63. <https://doi.org/10.1007/BF02663676>
16. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Third Edition. V. 1: Ag-Kr, V. II: La-Zr. N. Y.: VCH, 1995. 1900 p.
17. *Voronin M.V., Osadchii E.G., Brichkina E.A.* Thermochemical Properties of Silver Tellurides Including Empressite (AgTe) and Phase Diagrams for Ag-Te and Ag-Te-O // *Phys. Chem. Miner.* 2017. V. 44. № 9. P. 639–653. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0889-y>
18. *Тюрин А.В., Чареев Д.А., Полотнянко Н.А., Хорошилов А.В., Пузанова И.Г., Згурский Н.А.* Синтез и термодинамические функции дихалькогенидов рутения в широком интервале температур // *Неорганические материалы.* 2023. Т. 59. № 11. С. 1272–1282. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23110155>

19. *Olin A., Nolang B., Osadchii E.G., Ohman L.-O., Rosen E.* Chemical Thermodynamics of Selenium. Amsterdam: Elsevier, 2005. 851 p.
20. *Mills K.C.* Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides. London: Butterworth, 1974. 552 p.
21. *Svendsen S.R.* Decomposition Pressures and Thermodynamic Properties of RuTe₂ // 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)
22. *Ali Basu M., Shirsat A.N., Mishra R., Kerkar A.S., Kumar S.C., Bharadwaj S.R., Das D.* Thermodynamic Stability of RuTe₂ Solid by Vapor Pressure Study // J. Alloys Compd. 2003. V. 352. № 1–2. P. 140–142.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01119-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01119-2)
23. *Narasimhan T.L., Balasubramanian R., Manikandan P., Viswanathan R.* A Vaporization Study of the Ru–Te Binary System by Knudsen Effusion Mass Spectrometry // J. Alloys Compd. 2013. V. 581. P. 435–445.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.088>
24. *Полотнянко Н.А., Тюрин А.В., Чареев, Д.А., Хорошилов А.В., Попов Е.А.* Синтез и термодинамические свойства дителлурида рутения // Неорг. материалы. 2023. Т. 59. № 10. С. 1095–1104.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2310010X>

УДК 546; 66

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОГРАФИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СПЛАВЫ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

© 2024 г. А. Д. Муравьев¹, *, А. В. Иванов¹, В. А. Муханов¹,
В. А. Разуваева¹, А. В. Васильев¹, П. Е. Казин¹, В. В. Авдеев¹

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

*e-mail: alex.mur97@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

Предложена новая методика синтеза металлсодержащего пенографита, суть которой заключается в терморасширении смеси окисленного графита с нитратами металлов (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) и восстановителем (меламином). При термообработке смеси в инертной атмосфере азота при 900°C происходит образование пенографита, на поверхности которого находятся мелкодисперсные частицы того или иного металлического сплава (FeCo , FeNi , FeCoNi , CoNi). Полученные образцы пенографита характеризуются низкой насыпной плотностью (до 6 г/л) и высокими значениями намагниченности насыщения (до 41.2 эме/г).

Ключевые слова: пенографит, магнитные сплавы, меламин

DOI: 10.31857/S0002337X24030055, EDN: LLAYLI

ВВЕДЕНИЕ

Пенографит (ПГ) – графитовый материал, получаемый при термическом расширении интеркалированных соединений графита или аддукта, образующегося в результате их реакции с водой, называемого окисленным графитом (ОГ). ПГ является высокопористым материалом и имеет низкую кажущуюся (насыпную) плотность до 1–2 г/л [1, 2].

Благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам ПГ находит применение при создании широкого спектра продуктов и изделий, наиболее востребованным из которых является гибкий графитовый лист, используемый при производстве различных уплотнительных материалов [3, 4].

Другие перспективные направления применения ПГ открывает его модификация металлсодержащими фазами. Среди них можно выделить получение ПГ с ферромагнитными фазами, который может использоваться в качестве магнитного сорбента нефти и нефтепродуктов с поверхности воды при их разливах в результате аварий или утечек [5–7]. Кроме того, существу-

ют работы по модифицированию ПГ различными металлами и сплавами с целью использования таких композитов для создания экранов, препятствующих распространению электромагнитного излучения [8–11].

В литературе описаны различные методики получения ПГ, модифицированного металлами или их сплавами [12, 13]. В большинстве из них металлсодержащая фаза наносится на уже полученный ПГ, однако при таком подходе затруднительно выйти за рамки лабораторного эксперимента, т.к. небольшая масса ПГ занимает большой объем. Одним из уникальных свойств ПГ, как уже отмечалось ранее, является его низкая кажущаяся плотность, поэтому любая его постобработка всегда будет низкопроизводительным процессом.

В настоящей работе предложена альтернативная схема синтеза модифицированного ПГ, а также определено влияние условий его получения на химический состав и магнитные свойства.

Целью работы являлось получение ПГ, модифицированного сплавами железа, кобальта, ни-

Таблица 1. Составы смесей для получения ПГ, модифицированного металлсодержащей фазой

Смесь	Доли компонентов в смеси, мас. %				
	ОГ	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	меламин
1	27.7	32.6	23.5	0	16.1
2	27.7	32.6	0	23.5	16.1
3	30.5	0	25.9	25.9	17.7
4	28.6	22.5	16.1	16.1	16.6

келя, путем термообработки смеси ОГ, нитратов соответствующих металлов и меламина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исследуемых соединений были использованы следующие вещества: ОГ, девятиводный нитрат железа(III) (“х. ч.”), шестиводный нитрат кобальта(II) (“х. ч.”), шестиводный нитрат никеля(II) (“х. ч.”), меламин (“х. ч.”). ОГ на основе нитрата графита 2-й ступени был получен по методике, описанной в работе [14], из природного чешуйчатого графита мадагаскарского месторождения (фракция 250–300 мкм, чистота 99.7%).

Для приготовления смесей ОГ и нитраты Fe³⁺, Co²⁺ Ni²⁺ перетирались в ступке. Полученная смесь помещалась в сушильный шкаф, нагретый до температуры 50°C, на 1 ч. После этого к смеси добавлялся меламин, и она выдерживалась в тех же условиях еще 1 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и перетирали в ступке еще раз для более равномерного распределения компонентов.

Для получения образцов ПГ, обозначенных как ПГ-FeCo, ПГ-FeNi, ПГ-FeCoNi, ПГ-CoNi, использовались смеси 1–4 соответственно (табл. 1). Образцы были получены путем нагрева смесей в режиме термоудара при 900°C.

Насыпную плотность ПГ ($d_{ПГ}$) рассчитывали непосредственно из массы ($m_{ПГ}$) и объема ($V_{ПГ}$) пробы.

Фазовый состав полученных образцов металлсодержащего ПГ изучали на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение CuK_α, $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha 2} = 1.5443 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ от 20° до 90° с шагом в 2 град/мин. Параметры кристаллической решетки определяли следующим образом. По стандартной методике обработки дифрактограмм с помощью программного обеспечения PDXL (Rigaku Corporation) были получены значения межплоскостных расстояний в кристалле. Решетки всех анализируемых в работе сплавов

принадлежат кубической сингонии, поэтому связь между параметром решетки a и межплоскостным расстоянием d выражается формулой

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

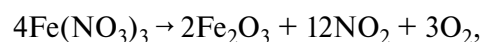
где hkl – индексы плоскостей.

Морфология полученных образцов металлсодержащего ПГ и их элементный состав были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy) на электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMU.

Намагниченность насыщения (M_s , эме/г) исследуемых образцов определялась путем измерения кривых намагничивания с использованием весов Фарадея при комнатной температуре. Напряженность магнитного поля варьировалась от –17.9 до 17.9 кЭ. Относительная погрешность определения намагниченности составила 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При резком нагревании смесей ОГ+нитраты металлов+меламин под действием давления выделяющихся газов происходит терморасширение ОГ с формированием макропористой низкоплотной структуры ПГ. При этом нитраты металлов на поверхности ОГ разлагаются с образованием соответствующих оксидов:



На воздухе меламин разлагается с образованием сажи, азота и паров воды, а при проведении процесса в инертной атмосфере он разлагается с выделением большого количества аммиака [15]. Выделяющийся аммиак способен восстанавливать оксиды металлов до простых веществ [16].

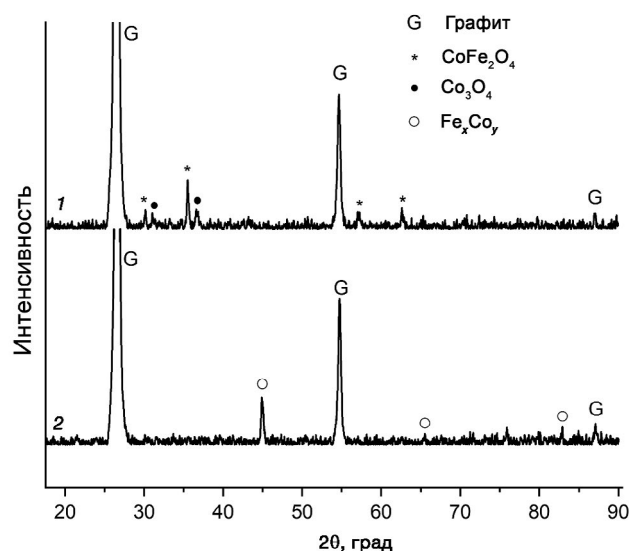


Рис. 1. Дифрактограммы образцов ПГ-FeCo, полученных в атмосфере воздуха (1) и азота (2).

При проведении процесса терморасширения на воздухе металлсодержащая фаза в ПГ-FeCo-воздух представлена в основном в виде ферримагнитного феррита кобальта CoFe_2O_4 со структурой обращенной шпинели (рис. 1, дифрактограмма 1), который является продуктом разложения смеси нитратов железа и кобальта. Исходное мольное соотношение $\text{Fe}^{3+} : \text{Co}^{2+}$ в нитратах составляло 1 : 1, поэтому избыток нитрата кобальта разложился до Co_3O_4 , фаза которого также была идентифицирована.

Металлическое α -железо имеет ОЦК-решетку ($a = 2.866 \text{ \AA}$), металлический β -Co имеет ГЦК-решетку ($a = 3.544 \text{ \AA}$) [17]. На дифрактограмме образца ПГ-FeCo- N_2 , полученного в инертной атмосфере (рис. 1, дифрактограмма 2), наблюдаются пики графита и сплава CoFe с ОЦК-решеткой. При этом отсутствуют рефлексы металлического кобальта с ГЦК-решеткой, т.е. весь кобальт содержится в структуре ОЦК-решетки железа в виде сплава Fe_xCo_y . Параметр a решетки CoFe составил $2.849 \pm 0.003 \text{ \AA}$, что соответствует примерному соотношению $\text{Fe} : \text{Co}$ в сплаве 1 : 1 и согласуется с данными [18].

При терморасширении смеси ОГ, нитратов $\text{Fe}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ и меламина на воздухе образуется фаза ферримагнитного феррита никеля NiFe_2O_4 (рис. 2, дифрактограмма 1). Также присутствует фаза металлического никеля, который, вероятно, является продуктом восстановления NiO , образующегося при разложении нитрата Ni^{2+} .

Никель, как и кобальт, имеет ГЦК-решетку ($a = 3.524 \text{ \AA}$). При термообработке аналогичной

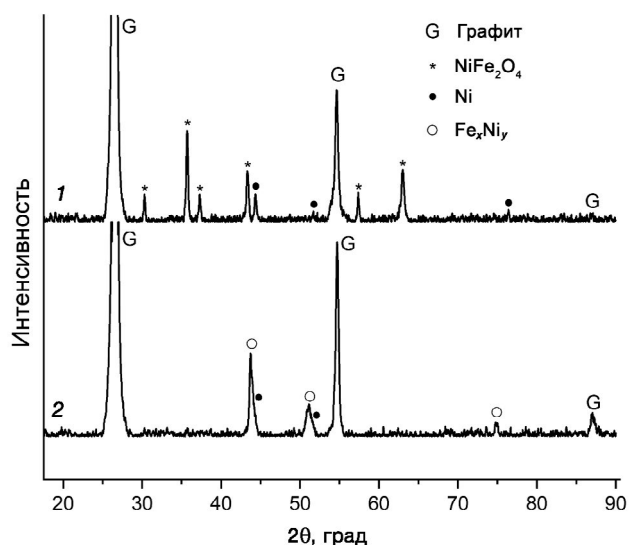


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПГ-FeNi, полученных в атмосфере воздуха (1) и азота (2).

смеси в атмосфере азота образуется ПГ-FeNi- N_2 , содержащий сплав никеля и железа Fe_xNi_y с ГЦК-решеткой ($a = 3.580 \pm 0.006 \text{ \AA}$) (рис. 2, дифрактограмма 2). При этом на дифрактограмме отсутствуют пики металлического железа, т.е. все железо находится в ГЦК-решетке никеля. Небольшое плечо на пиках сплава в области больших углов указывает на то, что часть никеля находится в ПГ в виде металла с несколько меньшим параметром a , чем у сплава, т.к. атомный радиус железа больше радиуса никеля [11].

Термообработка смеси ОГ с нитратами $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ и меламина на воздухе приводит к образованию образца ПГ-FeCoNi-воздух, металлсодержащая фаза которого представлена, судя по всему, смешанным ферритом Co/Ni (рис. 3, дифрактограмма 1).

На дифрактограмме образца ПГ-FeCoNi- N_2 наблюдается ряд двояженных пиков (рис. 3, дифрактограмма 2), относящихся к ГЦК-решетке. ГЦК-решетка с меньшим параметром $a = 3.541 \pm 0.002 \text{ \AA}$ относится к металлическому кобальту, в то время как решетка с большим параметром $a = 3.577 \pm 0.029 \text{ \AA}$ относится к сплаву Fe и Ni , вероятно, содержащему небольшое количество Co .

Металлсодержащая фаза образца ПГ-CoNi-воздух представлена смесью оксидов CoO и NiO (рис. 4, дифрактограмма 1) и не обладает ферро- или ферримагнитными свойствами, поэтому этот образец (единственный из всех) не чувствителен к воздействию сильного постоянного магнита. При термообработке той же смеси в

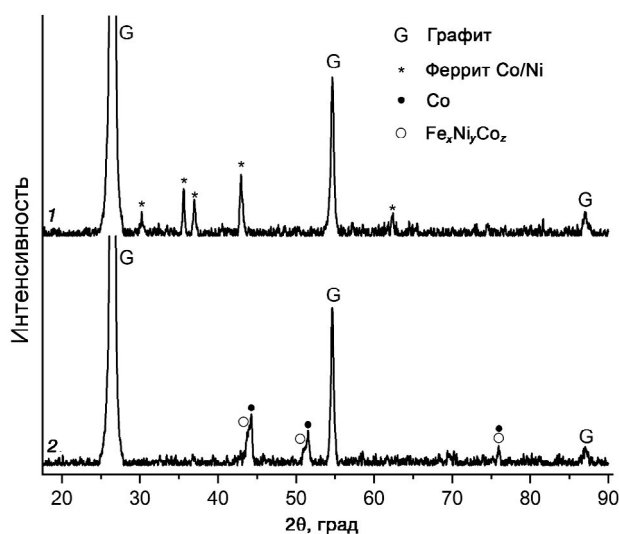


Рис. 3. Дифрактограммы образцов ПГ-FeCoNi, полученных в атмосфере воздуха (1) и азота (2).

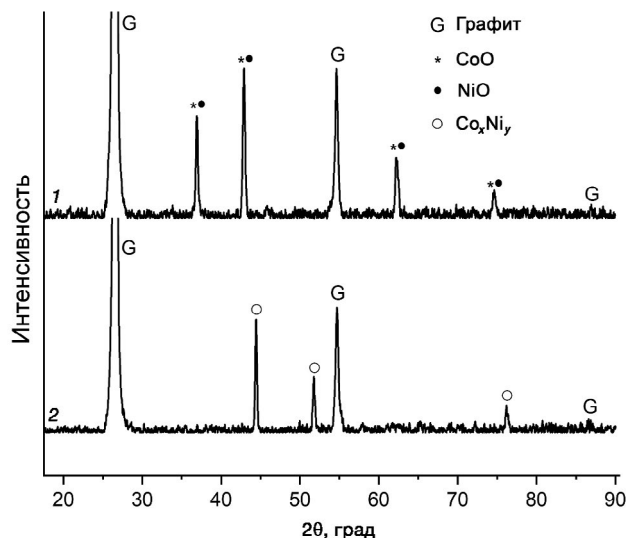
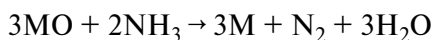
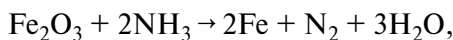


Рис. 4. Дифрактограммы образцов ПГ-CoNi, полученных в атмосфере воздуха (1) и азота (2).

атмосфере азота образуется ПГ-CoNi-N₂, содержащий сплав кобальта и никеля с ГЦК-решеткой ($a = 3.534 \pm 0.001 \text{ \AA}$) (рис. 4, дифрактограмма 2).

Таким образом, выделяющийся при разложении меламина газообразный аммиак восстанавливает оксиды до соответствующих металлов:



Восстановленные Fe, Co и Ni взаимодействуют между собой, образуя сплав:



в котором расчетное массовое соотношение $x:y$ или $x:y:z$ (в случае трехкомпонентного сплава) равняется единице.

Как видно из полученных данных, проведение процесса терморасширения смеси ОГ с нитратами металлов триады железа и восстановителем (меламином) позволяет получить ПГ с достаточно низкой насыпной плотностью, на поверхности которого присутствуют частицы

того или иного ферромагнитного сплава. Насыпная плотность ПГ, полученного в инертной атмосфере ($d = 5\text{--}6 \text{ г/л}$), выше, чем насыпная плотность ПГ, полученного на воздухе ($d = 3.5\text{--}4 \text{ г/л}$), что объясняется невозможностью организовать в закрытом реакторе такой же эффективный термоудар, который возникает при проведении терморасширения в муфельной печи на воздухе (табл. 2).

Морфология поверхности частиц ПГ, а также характер распределения металлической фазы были изучены с помощью СЭМ, совмещенного с EDX-анализатором. На полученных изображениях (рис. 5, 6) видно, что металлы в виде частиц микронного размера или более крупных агрегатов равномерно распределены по поверхности червеобразной частицы ПГ, а области, соответствующие разным металлам, перекрываются.

ПГ с ферромагнитной фазой может легко притягиваться к магниту (рис. 7), что делает потенциально возможным использование материалов из такого ПГ для создания магнитных сорбентов или экранов, защищающих от электромагнит-

Таблица 2. Характеристики образцов ПГ, содержащего сплавы железа, кобальта и никеля

Образец	Сплав в составе ПГ	d , г/л	M_s , эме/г
ПГ-FeCo-N ₂	Fe _x Co _y	5.7	41.2
ПГ-FeNi-N ₂	Fe _x Ni _y	5.3	32.3
ПГ-FeCoNi-N ₂	Fe _x Ni _y Co _z	5.8	33.8
ПГ-CoNi-N ₂	Co _x Ni _y	6.1	26.3

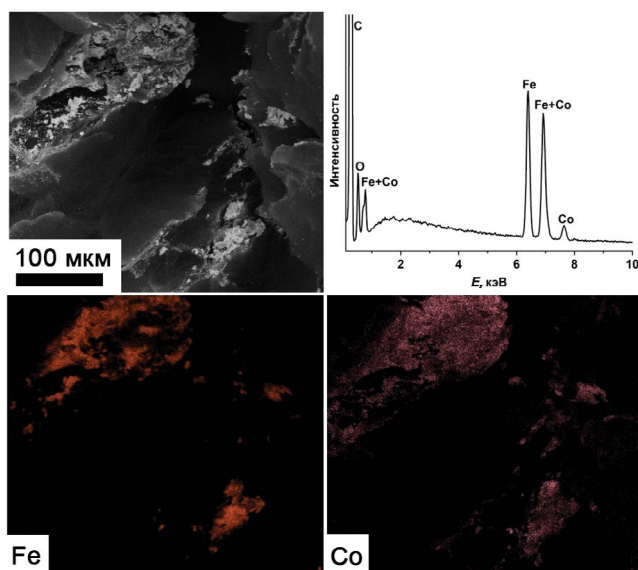


Рис. 5. Изображение СЭМ, EDX-спектр и элементное картирование поверхности образца ПГ-FeCo-N₂.

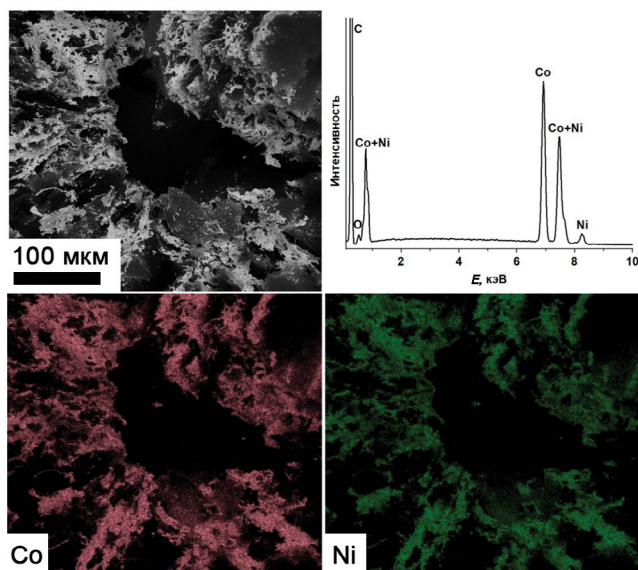


Рис. 6. Изображение СЭМ, EDX-спектр и элементное картирование поверхности образца ПГ-CoNi-N₂.

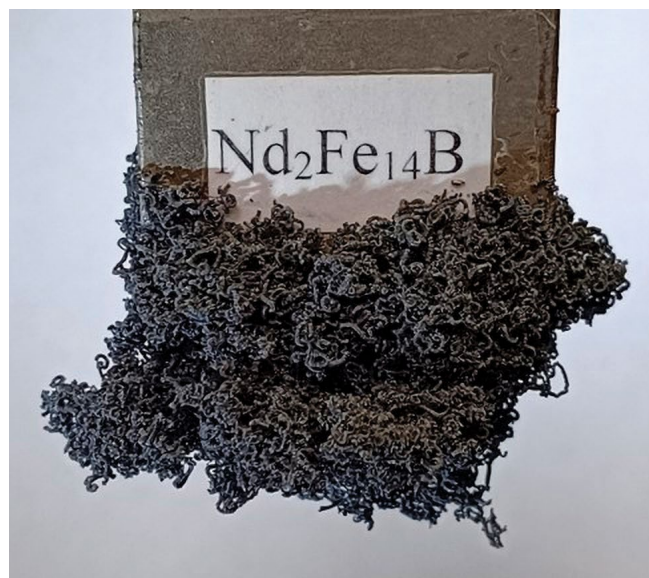


Рис. 7. ПГ с ферромагнитной фазой (ПГ-FeCoNi-N₂), притянутый к магниту.

ного излучения. Для синтезированных в атмосфере азота образцов ПГ было проведено исследование их магнитных свойств на весах Фарадея (рис. 8). Установлено, что все полученные образцы обладают достаточно высоким значением намагниченности насыщения (до 41.2 эме/г) при содержании магнитной фазы от 24 до 26 мас. %. Минимальная намагниченность насыщения наблюдается у образца ПГ, содержащего сплав CoNi, а максимальной намагниченностью насы-

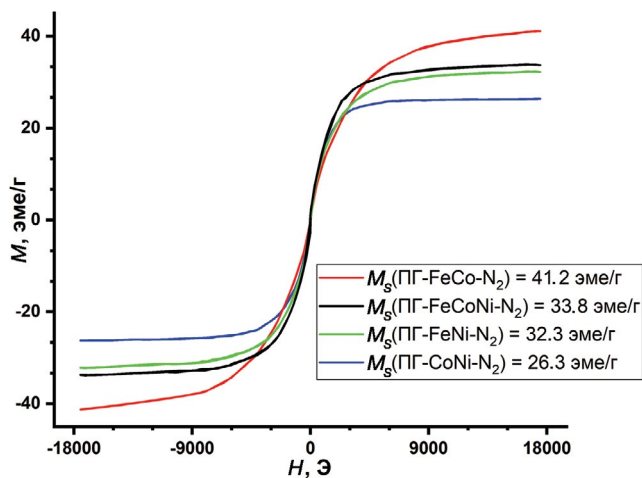


Рис. 8. Кривые магнитного гистерезиса образцов ПГ, содержащих различные сплавы.

щения обладает образец ПГ, содержащий сплав FeCo.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При терморасширении смесей ОГ, нитратов Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и меламин на воздухе преимущественно происходит образование ферритов кобальта и никеля или индивидуальных оксидов. При терморасширении ОГ и меламин в смеси с Fe(NO₃)₃/Co(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃/Ni(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃/Co(NO₃)₂/Ni(NO₃)₂, Co(NO₃)₂/Ni(NO₃)₂ в ней-

тральной атмосфере азота образуется ПГ, содержащий сплавы FeCo, FeNi, FeCoNi и CoNi. Все образцы, полученные в атмосфере азота, обладали магнитными свойствами. Установлено, что намагниченность насыщения уменьшается в ряду FeCo–FeCoNi–FeNi–CoNi от 41.2 до 26.3 эме/г.

Восстановление металлов из оксидов, образующихся при разложении солей, происходит за счет взаимодействия продуктов разложения нитратов с аммиаком, выделяющимся при разложении меламина.

Таким образом, по данной методике за счет варьирования соотношения исходных солей возможно получение ПГ, модифицированного сплавами с различным составом. При этом терморасширение совмещается с восстановлением, которое происходит без использования среды газа-восстановителя (H₂ или CH₄).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья выполнена в рамках работ по теме “Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности” гос. задания № АААА-А21-121011590086-0.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chung D.D.L.* A Review of Exfoliated Graphite // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. № 1. P. 554–568. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9284-6>
2. *Saikam L., Arthi P., Senthil B., Shanmugam M.* A Review on Exfoliated Graphite: Synthesis and Applications // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. V. 152. P. 110685. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110685>
3. *Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.* Acceptor-type Graphite Intercalation Compounds and New Carbon Materials Based on Them // *Russ. Chem. Bull.* 2005. V. 54. № 8. P. 1749–1767. <https://doi.org/10.1007/s11172-006-0034-4>
4. *Solfiti E., Berto F.* A Review on Thermophysical Properties of Flexible Graphite // *Procedia Struct. Integrity.* 2020. V. 26. P. 187–198. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2020.06.022>
5. *Wang G., Sun Q., Zhang Y., Fan J., Ma L.* Sorption and Regeneration of Magnetic Exfoliated Graphite as a New Sorbent for Oil Pollution // *Desalination.* 2010. V. 263. № 1–3. P. 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.056>
6. *Vinh N.H., Hieu N.P., Van Thinh P., Diep N.T.M., Thuan V.N., Trinh N.D., Thuy N.H., Long Giang B., Quynh B.T.P.* Magnetic NiFe₂O₄/Exfoliated Graphite as an Efficient Sorbent for Oils and Organic Pollutants // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2018. V. 18. № 10. P. 6859–6866. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15718>
7. *Pavlova J.A., Ivanov A.V., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Vasiliev A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V.* Two-stage Preparation of Magnetic Sorbent Based on Exfoliated Graphite with Ferrite Phases for Sorption of Oil and Liquid Hydrocarbons from the Water Surface // *J. Phys. Chem. Solids.* 2018. V. 116. P. 299–305. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.044>
8. *Xu Z., Huang Y., Yang Y., Shen J., Tang T., Huang R.* Dispersion of Iron Nano-particles on Expanded Graphite for the Shielding of Electromagnetic Radiation // *J. Magn. Magn. Mater.* 2010. V. 322. № 20. P. 3084–3087. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.05.034>
9. *Wu L., Lu Y., Shao W., Wei H., Tong G., Wu W.* Simple Salt-Template Assembly for Layered Heterostructures of C/Ferrite and EG/C/MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Ni, Zn) Nanoparticle Arrays toward Superior Microwave Absorption Capabilities // *Adv. Mater. Interfaces.* 2020. V. 7. № 18. P. 2000736. <https://doi.org/10.1002/admi.202000736>
10. *Liu W., Huang Y., Yang J., Zhang R., Tang T., Zhang S., Huang R.* Metallic Ni, Cu, and Ag Dispersed on Expanded Graphite for Radiation Shielding // *IEEE Trans. Electromagn. Compat.* 2016. V. 58. № 2. P. 429–433. <https://doi.org/10.1109/temc.2015.2443833>
11. *Dijith K.S., Aiswarya R., Praveen M., Pillai S., Surendran K.P.* Polyol Derived Ni and NiFe Alloys for Effective Shielding of Electromagnetic Interference // *Mater. Chem. Front.* 2018. V. 2. № 10. P. 1829–1841. <https://doi.org/10.1039/c8qm00264a>
12. *Huang Y., Xu Z., Shen J., Tang T., Huang R.* Dispersion of Magnetic Metals on Expanded Graphite for the Shielding of Electromagnetic Radiations // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. № 13. P. 133117. <https://doi.org/10.1063/1.2718269>
13. *Nguyen T.T., Nguyen T.N.T., Bach L.G., Nguyen D.T., Bui T.P.Q.* Adsorptive Removal of Pb (II) Using Exfoliated Graphite Adsorbent: Influence of Experimental Conditions and Magnetic CoFe₂O₄ Decoration // *IJMEJ.* 2019. V. 20. № 1. P. 202–215. <https://doi.org/10.31436/ijumej.v20i1.965>
14. *Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V.* Effect of Graphite Nitrate Exfoliation Conditions on the Released Gas Composition and Properties of Exfoliated Graphite // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. № 9. P. 883–888. <https://doi.org/10.1134/s0020168513090161>

15. *Lotsch B.V., Schnick W.* New Light on an Old Story: Formation of Melam during Thermal Condensation of Melamine // *Chem. Eur. J.* 2007. V. 13. № 17. P. 4956–4968.
<https://doi.org/10.1002/chem.200601291>
16. *Ma Y., Bae J.W., Kim S.-H., Jovičević-Klug M., Li K., Vogel D., Ponge D., Rohwerder M., Gault B., Raabe D.* Reducing Iron Oxide with Ammonia: A Sustainable Path to Green Steel // *Adv. Sci.* 2023. V. 10. № 16. P. 2300111.
<https://doi.org/10.1002/advs.202300111>
17. *Greenwood N.N., Earnshaw A.* Chemistry of the Elements. N.Y.:Elsevier, 2012. 1365 p.
18. *Sánchez-De Jesús F., Bolarín-Miró A.M., Cortés Escobedo C.A., Torres-Villaseñor G., Vera-Serna P.* Structural Analysis and Magnetic Properties of FeCo Alloys Obtained by Mechanical Alloying // *J. Met.* 2016. V. 2016. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1155/2016/8347063>

УДК 544-971

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ И ДОБАВОК NaCl НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ АЧЕСОНА

© 2024 г. В. Б. Щербакова¹, *, П. С. Гринчук¹

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
ул. Петруся Бровки, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: shch@hmti.ac.by

Поступила в редакцию 05.01.2024 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 02.04.2024 г.

С помощью термодинамического моделирования изучено образование соединений, включающих примеси, характерные для сырья, используемого в процессе Ачесона. Показано, что на выход карбида кремния в процессе Ачесона существенное влияние оказывает содержание влаги и серы в коксе. Определена последовательность газификации элементов из реакционной смеси при нагревании. Показано, что хлорид натрия существенно влияет на состояние металлических примесей, способствуя газификации алюминия, магния и кальция. Оценена концентрация летучего хлорида кремния, образующегося в присутствии хлорида натрия.

Ключевые слова: процесс Ачесона, карбид кремния, примеси, термодинамические расчеты, хлорид натрия

DOI: 10.31857/S0002337X24030069, EDN: LKYKWS

ВВЕДЕНИЕ

Синтез Ачесона в настоящее время является основным промышленным методом производства технического карбида кремния [1]. Основным сырьем для этого процесса являются кварцевый песок и нефтяной кокс. Существует большое количество информации, иногда противоречивой, о термодинамике и кинетике карботермического восстановления кремнезема [2–5]. В большинстве работ предполагается, что процесс протекает через образование газообразного монооксида кремния SiO (г.), который далее взаимодействует с нефтекоксом. Этим объясняется характерная морфология карбидокремневых частиц, которая повторяет размер и форму частиц углерода [6]. Отмечается, однако, почти полное отсутствие исследований превращений примесных соединений и их влияния на состав конечной реакционной смеси. Существуют лабораторные установки, моделирующие процесс Ачесона и позволяющие изучить распределение температуры внутри зерна [7–9]. Особенностью процесса Ачесона является большой градиент температур, поэтому дополнительно разрабаты-

ваются новые методы определения температур зерна [10]. Еще одной характерной особенностью этого промышленного процесса является наличие значительного содержания примесей в целевом продукте, вплоть до нескольких процентов. В то же время для многих областей применения карбида кремния минимизация массовой доли примесей является важным условием достижения высокого качества. Среди примесей в кварцевом песке преобладают оксиды Fe, Al, Ca и Mg, сера и вода содержатся в коксе. Содержание и состав примесей различаются для разных месторождений кварцевого песка, в некоторых случаях присутствует диоксид титана [11]. В получаемом карбиде кремния могут содержаться также алюминий, никель и ванадий, что, предположительно, является результатом загрязнения порошка в процессе его измельчения и фракционирования [12].

В центре реакционной смеси температура при синтезе может достигать 3000°C [13], что обеспечивает условия для многочисленных химических реакций, влияющих на образование, перераспределение и унос примесей в получаемом карбиде кремния. Согласно сложившейся

технологической практике, для получения более чистого, “зеленого”, карбида кремния в реакционную шихту добавляют несколько процентов хлорида натрия [14]; эта методика была разработана эмпирически. Обычно предполагается, что хлорид натрия облегчает переход атомов металлов в газовую фазу [15, 16]. Однако описание протекающих процессов, уточнение температурных диапазонов удаления каждого из примесных веществ, а также результат изучения их влияния на выход карбида кремния до сих пор отсутствуют.

Понимание механизма очистки продукта представляет значительный интерес. Термодинамический расчет состава равновесной смеси может служить инструментом для решения этой проблемы. Методы термодинамического моделирования широко используются при описании различных промышленных процессов, помогая оптимизировать процесс и определить роль каждого из веществ в смеси [17, 18]. С помощью анализа термодинамических равновесий описаны процессы карботермического восстановления в многокомпонентных оксидных системах [19].

Целью данной работы было определение наиболее стабильных соединений Al, Fe, Ca, Mg, S и H в условиях карботермического восстановления кремнезема с добавлением и без добавления хлорида натрия (7 мас. %) в печах Ачесона и изучение влияния примесей и NaCl на выход SiC.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термодинамическое моделирование (ТМ) проводили с использованием программы HSC Chemistry 6.0. Термодинамические базы данных (ТБД), используемые этой программой, содержат термодинамические и физические свойства более 36 000 веществ. При необходимости расширения температурного интервала выполняется экстраполяция Крисса–Коббла. В данной программе используется метод минимизации энергии Гиббса, который заключается в расчете химического состава равновесной смеси, имеющей минимум свободной энергии при заданных условиях (температуре, давлении и начальном составе реакционной шихты) [20]. Другой особенностью этой программы является то, что в результатах расчета не указывается соотношение жидкой и твердой фаз, а только конденсированное и газообразное состояния вещества. Кроме того, результаты ТМ на основе имеющихся ТБД часто включают множество полиморфных и аллотропных модификаций возможных продук-

тов. Следовательно, в процессе ТМ необходимо выбрать те вещества, которые могут присутствовать в конечной смеси, используя базовые знания о том, что может образоваться в реакционной системе, а что не может из-за кинетических и иных ограничений. HSC Chemistry 6.0 очень чувствительна к такому выбору и требует указания, среди прочего, вероятных кристаллических модификаций. Для первичного ТМ предполагалось, что в смеси продуктов могут присутствовать все возможные соединения, включающие элементы, содержащиеся в исходных веществах.

Ранее с использованием данного метода было установлено, что диапазон температур, в котором происходит синтез карбида кремния, составляет от 1500° до 2500°C, при повышении температуры происходит разложение карбида кремния на простые вещества. Образование дополнительного графита в области, прилегающей к сердцевине, часто сопровождает промышленный процесс синтеза SiC, поэтому в данной работе будут рассмотрены температуры от 1000° до 3000°C.

Целесообразно выполнить расчеты и оценки влияния примесей для конкретного производства. Крупнейший производитель SiC в Европе – Волжский абразивный завод. По данным [1], на этом предприятии используются пески высшего сорта Орловского месторождения, в которых содержится до 0.1% Fe₂O₃, CaO и MgO, 0.2% Al₂O₃. Нефтяной кокс включает до 5 мас. % S и может иметь влажность до 5–9%. Эти данные использованы как исходные для моделирования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам моделирования, в отсутствие хлорида натрия основной формой алюминия в продуктах синтеза является его оксид при низких температурах (до 2000°C) или газообразное простое вещество (при более высоких температурах). Железо же присутствует в виде простого вещества или силицида при низких температурах (до 2500°C) и в виде газообразного простого вещества при более высоких температурах (рис. 1а).

В условиях процесса Ачесона кальций и магний, находящиеся в группе ПА, образуют силикаты при температуре от 1000 до 2000°C, при повышении температуры кальций образует карбид и в дальнейшем (при $t > 2600^\circ\text{C}$) переходит в простое вещество. Магний в свою очередь не образует устойчивого карбида и уже при 1750°C

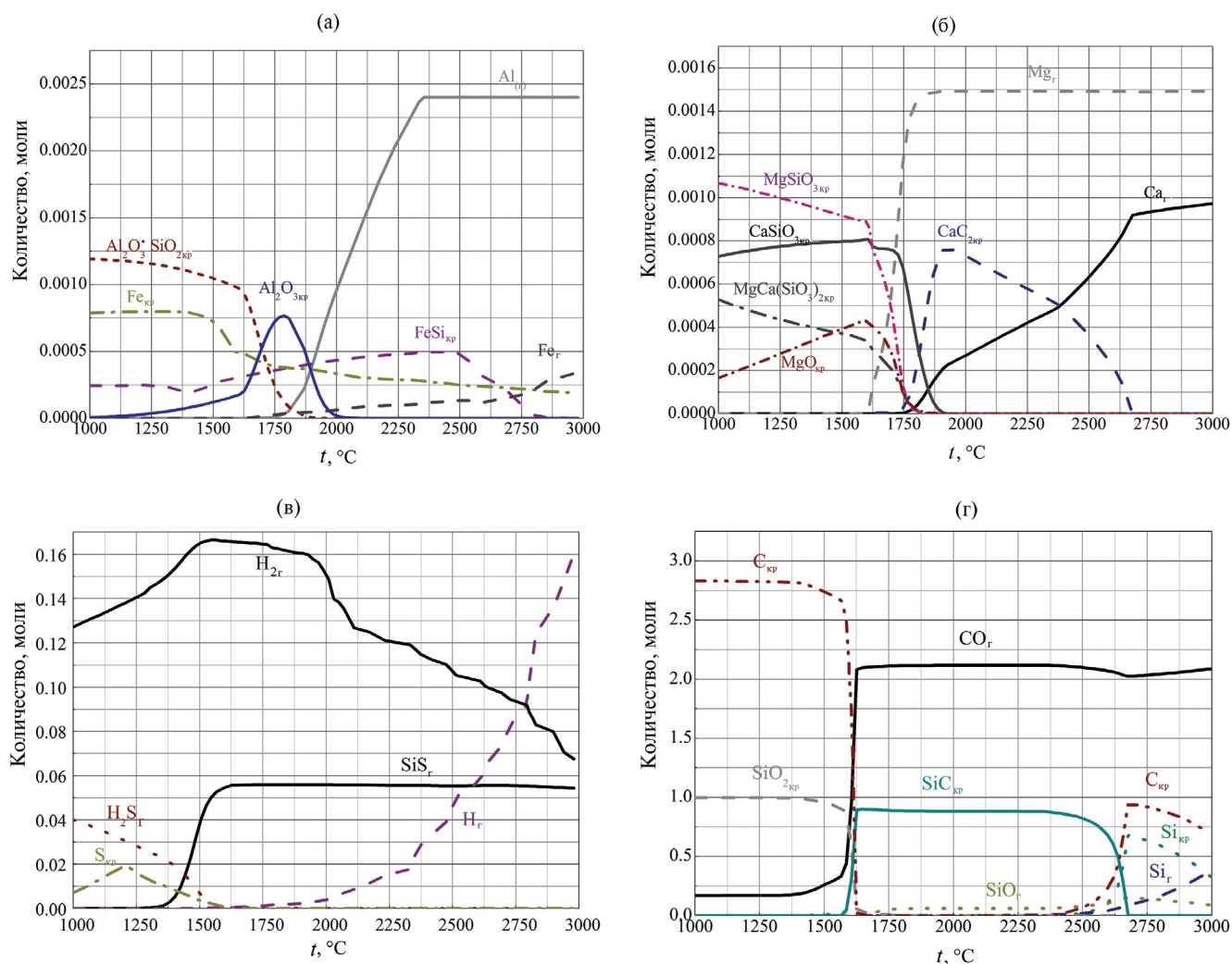
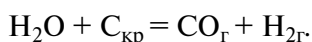


Рис. 1. Расчетное содержание соединений алюминия и железа (а), магния и кальция (б), серы и водорода (в), углерода и кремния (г) в продуктах реакции карботермического восстановления кремнезема в зависимости от температуры.

полностью восстанавливается до газообразного простого вещества (рис. 1б).

Подавляющее большинство атомов водорода в смеси, присутствующих изначально в воде, участвуют в образовании сероводорода, наличие которого подтверждается на практике органолептически, и газообразного водорода. Сера же образует сульфид кремния, сероводород или переходит в элементарную серу (рис. 1в). Как можно видеть по результатам моделирования (рис. 1г), количество SiC сохраняется на уровне 0.9 моля при температурах ниже 2500 °C, что соответствует выходу 90% от расчетного и связано с частичным расходом углерода на реакцию с водой при температуре выше 500 °C:



Это подтверждается как высоким содержанием водорода в газовой фазе, так и присутствием угарного газа при температурах ниже 1500 °C. Можно высказать предположение, что максимальное влияние на выход карбида кремния среди всех примесей оказывает вода, присутствующая в коксе.

С целью экспериментального подтверждения соответствия термодинамической модели реальному процессу был проведен химический анализ графита, образовавшегося при разложении карбида кремния (что подтверждается высокой концентрацией оксида кремния) на одном из крупных предприятий (табл. 1).

Результаты анализа показывают, что наиболее трудноудаляемой примесью является оксид кальция (его содержание в графите соответствует

Таблица 1. Химический состав графита после синтеза

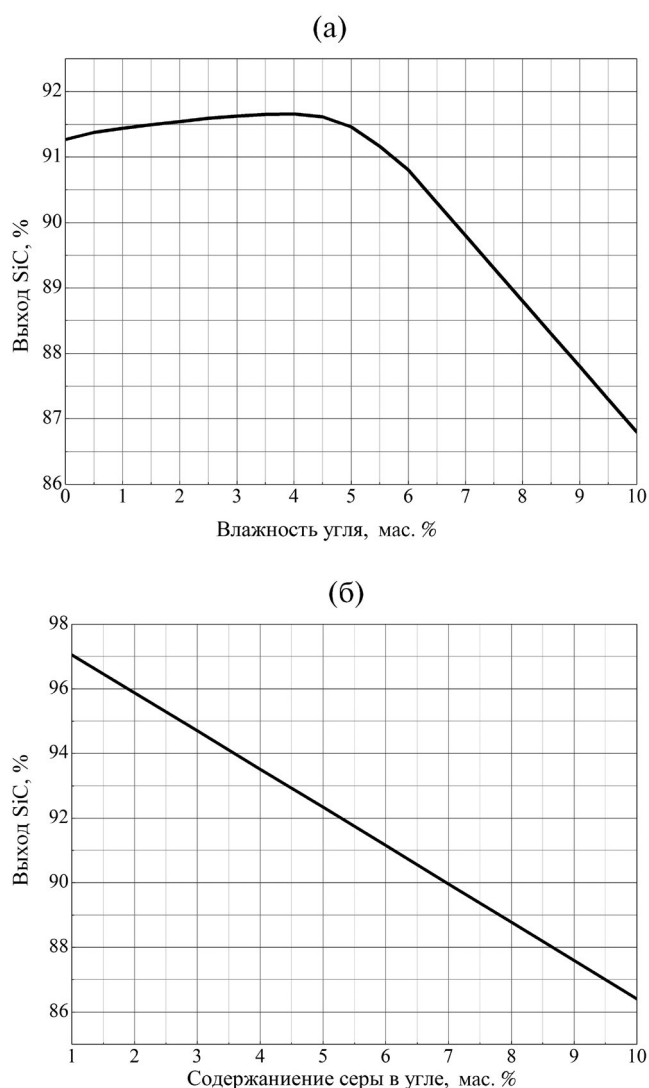
Компонент	Содержание, мас. %
SiO ₂	2.76
CaO	0.16
Fe ₂ O ₃	0.022
Al ₂ O ₃	0.012
S	0.15

содержанию в исходном кварцевом песке). Следует отметить, что степень удаления алюминия составляет 90%, а железа – 63%. При этом в составе графита выявлены только следовые количества магния. Степень удаления серы также составляет около 90%. Необходимо подчеркнуть, что данный образец выбран из высокотемпературной области и, следовательно, подвергся воздействию температур не менее 2000°C. Однако даже с учетом этого удаление магния протекает с меньшими затруднениями, чем удаление других примесных атомов. Увеличение концентрации кальция может быть связано с образованием тугоплавкого карбида кальция, который концентрируется с большого объема исходной шихты в графите. Экспериментальные данные подтверждают рассчитанную последовательность удаления примесей (помимо кальция, железо также медленно переходит в газовую фазу), что говорит о разумности предложенной модели.

Для оценки влияния содержания примесей, содержащихся в коксе, на выход целевого продукта варьировали влажность кокса и содержание серы от 0 до 10% при фиксировании одного из параметров: на уровне 5% для серы и 9% для воды. Моделирование проводилось для смеси при температуре 2000°C.

Максимальный выход наблюдается при влажности от 0 до 4%, в дальнейшем происходит резкое падение содержания карбида кремния в смеси. Это связано, по-видимому, с расходом углерода по вышеприведенному механизму (рис. 2а). Расчеты полностью согласуются с методикой, представленной в [1], где указана необходимость предварительной сушки нефтекокса до содержания воды 3–4%, однако в литературе отсутствует обоснование данного эмпирического факта. Увеличение массовой доли серы приводит к монотонному снижению выхода карборунда, что, очевидно, объясняется увеличением содержания SiS_r в системе (рис. 2б).

При производстве более чистого, “зеленого”, карбида кремния рекомендуется ввести в

**Рис. 2.** Влияние содержания воды (а), серы (б) на выход карбида кремния при температуре 2000°C.

реакционную смесь 7 мас. % хлорида натрия [8]. В моделировании рассмотрено влияние этой добавки на состав продуктов.

Присутствие хлорид-ионов в реакционной смеси приводит к образованию летучих хлоридов алюминия и кальция, что смещает процесс их удаления в газовую фазу в область более низких температур. Так, например, примеси оксида алюминия обуславливают темный цвет “черного” карбида кремния, а 7 мас. % хлорида натрия переводит 94% алюминия в газовую фазу при температуре 1800°C, что на 500°C ниже, чем в отсутствие хлорида натрия. Аналогично облегчается перевод в газовую фазу соединений кальция, при этом полное его удаление в газовую фазу в отсутствие хлорида натрия наблюдается

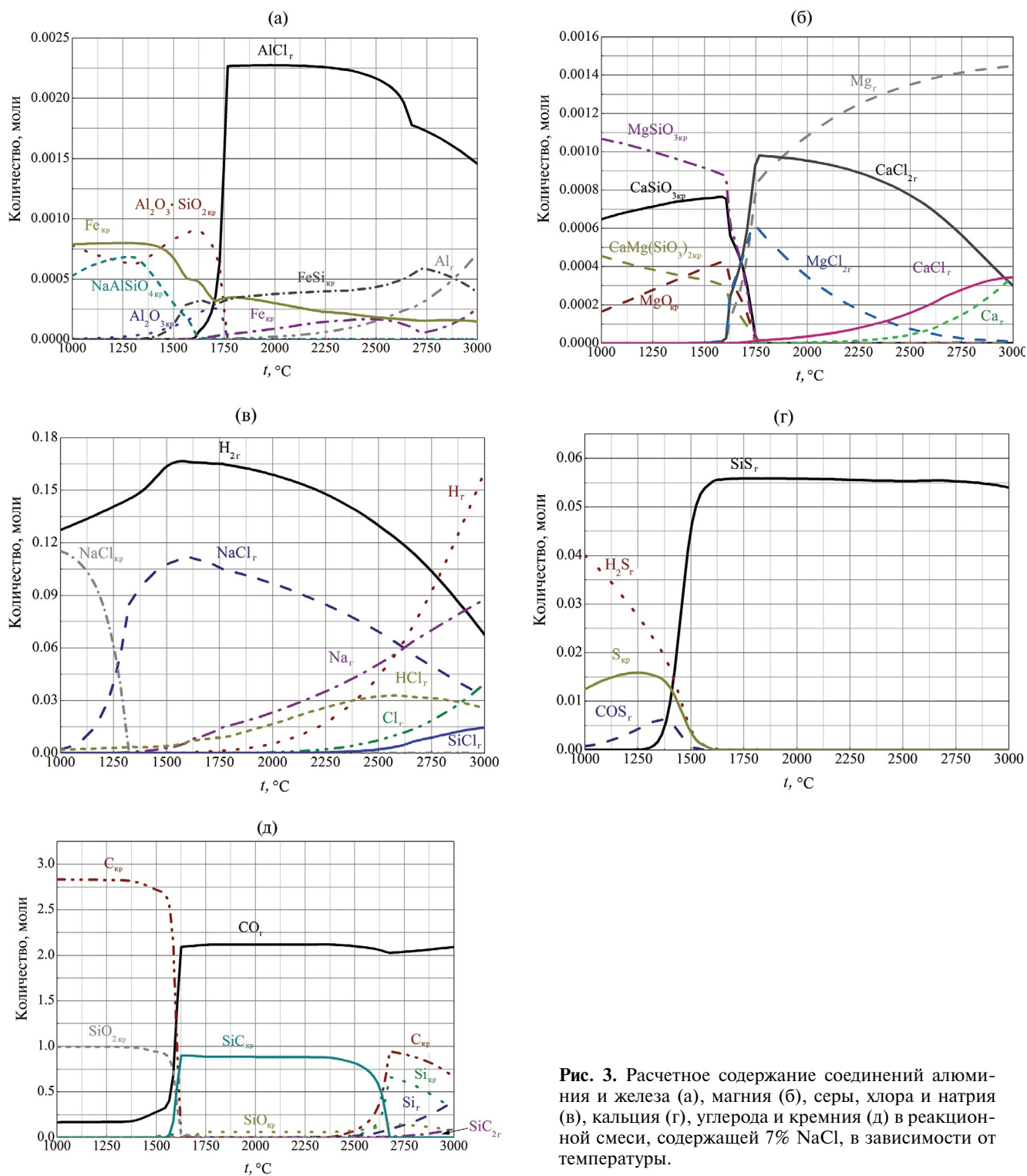


Рис. 3. Расчетное содержание соединений алюминия и железа (а), магния (б), серы, хлора и натрия (в), кальция (г), углерода и кремния (д) в реакционной смеси, содержащей 7% NaCl, в зависимости от температуры.

только при 3000°C. Образование $MgCl_{2r}$ приводит к уменьшению концентрации Mg_r , и суммарное содержание газообразных соединений магния значительно не меняется. В то же время, ощутимого влияния хлорида натрия на концентрацию газообразных галогенсодержащих

соединений железа не наблюдается (рис. 3а, 3б, 3г). Однако отмечается наличие летучего монохлорида кремния, что в случае дальнейшего увеличения содержания хлорида натрия может привести к снижению выхода целевого продукта (рис. 3в, 3д).

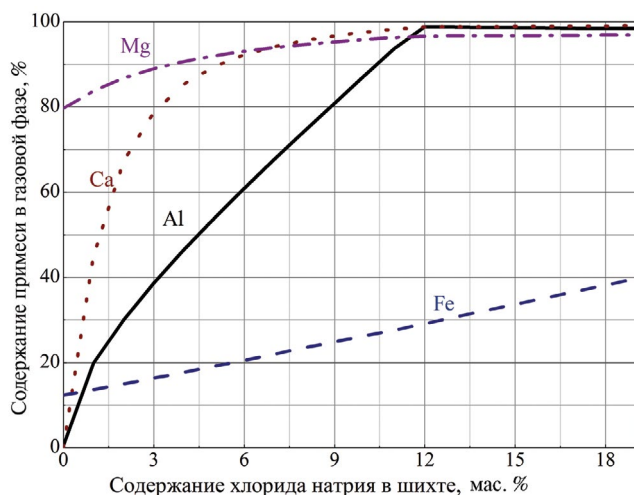


Рис. 4. Зависимости содержания газообразных металлосодержащих веществ в равновесной смеси при температуре 1750°C от массовой доли хлорида натрия в реакционной смеси.

Выше было показано, что добавление хлорида натрия облегчает переход металлов в газовую фаз, и следующим этапом стала количественная оценка удаления примесей при различном содержании хлорид-ионов.

Моделирование проводилось для смеси при температуре 1750°C, содержание хлорида натрия варьировалось от 0 до 19% (рис. 4).

По результатам расчетов можно отметить, что наибольшее влияние увеличение концентрации хлорида натрия оказывает на соединения алюминия и кальция, при этом практически полное их удаление из конденсированной фазы наблюдается при содержании поваренной соли больше 12% для алюминия и 10% для кальция. Даже в отсутствие добавок степень удаления магния составляет 80%, в дальнейшем происходит монотонное возрастание до 96% при содержании хлорида натрия 11%. Наименее подвержены влиянию хлорида натрия соединения железа, однако степень их удаления при повышении содержания модификатора до 18% увеличивается в 3 раза.

Для оценки влияния концентрации хлорида натрия и примесей, содержащихся в коксе, на выход целевого продукта влажность принималась равной 9%, массовая доля серы – 5%, содержание хлорида натрия варьировалось от 0 до 18%, моделирование проводилось для температуры 2000°C.

Моделирование позволило установить, что увеличение содержания хлорида натрия приводит к уменьшению выхода полезного продукта,

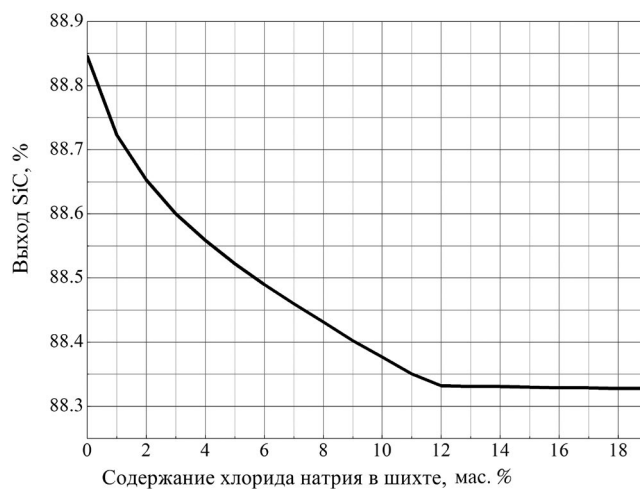


Рис. 5. Влияние содержания хлорида натрия на выход карбида кремния при температуре 2000°C.

однако это влияние оказывается незначительным и составляет около 0.5% (рис. 5).

При этом при содержании хлорида натрия больше 12% дальнейшего увеличения потерь не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью программы HSC-Chemistry 6.0 проведено термодинамическое моделирование процесса Ачесона в широком диапазоне температур. Установлены основные вещества, образующиеся из наиболее распространенных примесей, а также влияние химического состава кокса на выход целевого продукта.

Установлено оптимальное содержание воды (3–4 мас. %) в коксе. Показано, что добавление 7% хлорида натрия приводит к снижению содержания примесей в карбиде кремния при температуре выше 1750°C. Установлены элементы, степень удаления которых можно регулировать с помощью добавления хлорида натрия (в первую очередь Al и Ca). Показано, что избыток хлорида натрия незначительно влияет на выход целевого продукта.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по личной инициативе авторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаршин А.П.* Новые конструкционные материалы на основе карбида кремния. М.: Юрайт, 2021. 182 с.
2. *Sevastianov V.G., Ezhov Yu.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T.* Thermodynamic Analysis of the Production of Silicon Carbide via Silicon Dioxide and Carbon // *Mater. Sci. Forum. Trans Tech. Publ. Ltd.* 2004. V. 457. P. 59–62.
3. *Павелко Р.Г., Севастьянов В.Г., Ежов Ю.С., Кузнецов Н.Т.* Термодинамическое обоснование и экспериментальное исследование транспорта карбида кремния при карботермическом восстановлении SiO₂ // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. № 7. С. 792–796.
4. *Полях О.А., Ноздрин И.В., Строкينا И.В., Якушевич Н.Ф., Хорощенко А.А., Комрони М.* Физико-химические основы карботермического восстановления оксида кремния в печи сопротивления // *Металлургия: технологии, инновации, качество.* Тр. XXIII Междунар. науч.-практ. Конф. / Под общ. ред. Юрьева А.Б.. Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2022. С. 180–186.
5. *Xia Z., Gao J., Zhang T., Wang K., Chen F., Xu G., Zhong Z., Su F.* Thermodynamic Analysis of the Key Reactions in Synthesizing Inorganic Silicon Compounds or Products // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. № 33. P. 13213–13222. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01802>
6. *Lin Y.-J., Tsang C.P.* The Effects of Starting Precursors on the Carbothermal Synthesis of SiC Powders // *Ceram. Int.* 2003. V. 29. № 1. P. 69–75. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00091-3](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00091-3)
7. *Gupta G.S., Raj P., Tiwari K.* An Analysis of Heat Distribution in the Production of SiC Process // *Procedia Manufacturing.* 2019. V. 30. P. 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.02.010>
8. *Gupta G.S., Raj P.* Temperature Measurements in a Laboratory Scale Furnace for Manufacturing of Silicon Carbide Through Acheson Process // *Measurement.* 2020. V. 151. P. 107131. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107131>
9. *Raj P., Gupta G.S., Rudolph V.* Silicon Carbide Formation by Carbothermal Reduction in the Acheson Process: A Hot Model Study // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 687. P. 178577. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178577>
10. *Находнова А.В., Самойлов В.М., Фатеева М.А., Гончарова Н.Н.* Применение рамановской спектроскопии для контроля температурных полей керны печи Ачесона // *Спектроскопия комбинационного рассеяния света: 7-й Урало-Сибирский семинар.* Екатеринбург: Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого, 2021. С. 118–120.
11. *Крашенникова Н.С., Фролова И.В.* Использование кварцевого песка Туганского месторождения в технологии тарного стекла // *Изв. Томского политехн. ун-та.* 2004. Т. 307. № 4. С. 113–116.
12. *Feng D., Qin Z., Ren Q., Sun S., Xia Q., Ru H., Wang W., Ren S., Zhang C.* Occurrence Forms of Major Impurity Elements in Silicon Carbide // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 1. P. 205–211. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.095>
13. *Каменцев М.В.* Искусственные абразивные материалы. М.: Машгиз, 1950. 176 с.
14. *Carbide, Nitride, and Boride Materials Synthesis and Processing / Ed. Weimer A.W. L., N. Y.: Chapman & Hall, 1997. 671 p.*
15. *Matizanhuka W.R.* Gas Transport Mechanisms and the Behaviour of Impurities in the Acheson Furnace for the Production of Silicon Carbide // *Heliyon.* 2019. V. 5. № 4. P. e01535. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01535>
16. *Zhou L.Y., Telle R.,* Purifying Mechanism in the Acheson Process - a Thermodynamic Study // *Mater. Sci. Forum.* 2010. V. 645. P. 41–44. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.645-648.41>
17. *Wang Z., Jiang M., Ning P., Xie G.,* Thermodynamic Modeling and Gaseous Pollution Prediction of the Yellow Phosphorus Production // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 21. P. 12194–12202. <https://doi.org/10.1021/ie200419a>
18. *Zhang Y., Ji Y., Qian H.* Progress in Thermodynamic Simulation and System Optimization of Pyrolysis and Gasification of Biomass // *Green Chem. Eng.* 2021. V. 2. № 3. P. 266–283. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2021.06.003>
19. *Салина В.А., Жучков В.И., Сычев А.В.* Термодинамическое моделирование карботермического процесса восстановления хрома из оксидной системы Cr₂O₃–FeO–CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃ // *Расплавы.* 2020. № 6. С. 608–615. <https://doi.org/10.31857/S0235010620060110>
20. *Koukkari P., Pajarre R.* A Gibbs Energy Minimization Method for Constrained and Partial Equilibria // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. № 6. P. 1243–1254. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-10-09-36>

УДК 546

СИНТЕЗ ЛИТЫХ АЛЮМИНИДОВ ЖЕЛЕЗА ИЗ СМЕСИ $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}$ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

© 2024 г. М. Ю. Ширяева¹, *, С. Л. Силяков¹, А. Ф. Беликова¹,
Н. Ю. Хоменко¹, О. Д. Боярченко¹, В. Н. Семёнова¹, В. И. Юхвид¹

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

* e-mail: iunina705@gmail.com

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.

После доработки 11.03.2024 г.

Принята к публикации 12.03.2024 г.

Представлены результаты получения литых алюминидов железа из высококалорийных смесей термитного типа при атмосферном давлении на воздухе. В ходе синтеза изучены закономерности горения, полнота выхода синтезированных алюминидов железа в слиток и относительная потеря массы реагирующих компонентов смеси и конечных продуктов при горении. Проведено исследование химического, фазового составов и микроструктур, определены значения микротвердостей трех синтезированных литых однофазных алюминидов железа: Fe_3Al , Fe_2Al_5 , FeAl .

Ключевые слова: синтез, режим горения, экзотермическая смесь термитного типа, горение, литые алюминиды железа

DOI: 10.31857/S0002337X24030071, EDN: LKVDOS

ВВЕДЕНИЕ

Эффективное использование алюминидов железа в промышленности определяется их значительной коррозионной стойкостью, жаропрочностью, а также высокой износостойкостью [1, 2]. Широкая применимость алюминидов железа обусловлена относительной дешевизной, доступностью и широким распространением исходных компонентов в природе [3, 4].

Использование ферроалюминиевых сплавов в качестве легирующих добавок для изменения структуры и механических свойств порошков углеродистых сталей, оловянистой бронзы и т.д. является наиболее распространенной сферой их применения [5, 6].

Жаропрочные покрытия, выполненные на базе легированных алюминидов железа, применяются для защиты и восстановления деталей низколегированных металлических сплавов, для элементов выхлопных систем двигателей внутреннего сгорания [7, 8]. Сплавы на основе ферроалюминия нашли применение в производстве проводников и электронных материалов [5, 6].

К основным способам получения алюминидов железа из порошков исходных компонентов можно отнести горячее изостатическое прессование и спекание в вакууме [9], дуговое и плазменное распыление [10, 11], импульсное лазерное испарение с последующей конденсацией [12, 13], получение прекурсоров интерметаллических систем из водных растворов электрохимическими и химическими методами с последующим искровым плазменным спеканием [14]. Недостатками таких технологий являются их многостадийность и высокая энергоемкость, ведущие к удорожанию полученных изделий.

Получение алюминидов железа методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза выгодно отличается по своей ресурсо- и энергоэффективности [15, 16]. Метод характеризуется достаточно простой схемой получения с использованием экзотермических смесей термитного типа.

Попытка синтезировать однофазные литые алюминиды железа была предпринята в работе [17]. В качестве реагентов экзотермической смеси авторами был использован железо-алюминиевый термит с двухвалентным оксидом железа.

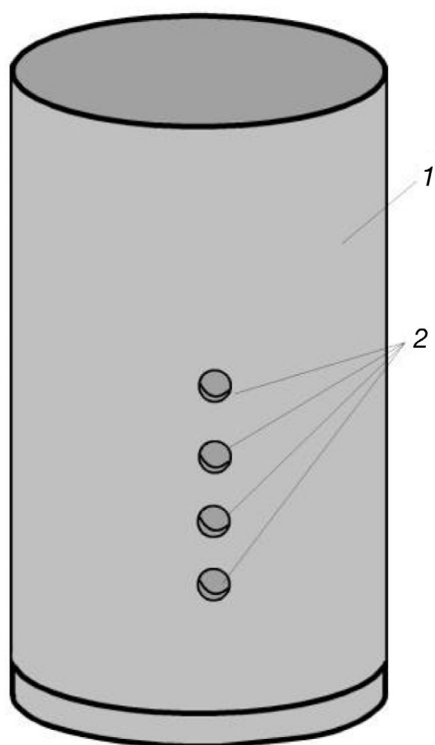


Рис. 1. Разборная графитовая форма (1) с технологическими отверстиями (2).

В ходе проведенного исследования были синтезированы следующие интерметаллиды: однофазный FeAl, двухфазные FeAl + FeAl₂, FeAl₂ + Fe₂Al₅ и трехфазный FeAl₂ + Fe₂Al₅ + Fe₄Al₁₃.

В настоящей работе был использован железо-алюминиевый термит с трехвалентным оксидом железа в качестве окислителя. Такая замена обеспечила значительное повышение температуры горения исследуемых смесей при синтезе интерметаллидов [18]. Ранее эта методика была апробирована при синтезе однофазного литого алюминида железа Fe₂Al₅ [19].

Предлагаемая работа направлена на исследование возможности получения литых однофазных алюминидов железа с широким диапазоном содержания алюминия с последующим изучением их химического и фазового составов, а также микроструктуры и микротвердости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве реагентов исходных экзотермических смесей термитного типа использовали порошки оксида железа(III) квалификации “ч.” с размером частиц 250–60 мкм и алюминия АСД–1 с размером частиц 50–25 мкм.

Перед смешением порошки высушивали. Синтез проводили при атмосферном давлении в среде воздуха. Смесей массой 100 г при плотности засыпки 1.3 г/см³ сжигали в графитовых стаканчиках высотой 100 мм и внутренним диаметром 40 мм. Поджиг шихты осуществлялся при помощи вольфрамовой спирали.

В экспериментах определяли относительную потерю массы смесей при их горении (η_1) и относительную полноту выхода литых интерметаллидов железа в слиток (η_2), которые рассчитывали по формулам:

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

$$\eta_2 = [m_3/m_1] \times 100 \%,$$

где m_1 — масса исходной смеси, m_2 — масса продуктов горения (масса оксида алюминия с массой литого алюминида железа), m_3 — масса слитка литого алюминида железа.

Относительную массовую долю алюминия α_{Al} в исходной смеси рассчитывали по формуле:

$$\alpha_{Al} = M_{Al} / (M_{Al} + M_{Fe_2O_3}),$$

где M_{Al} и $M_{Fe_2O_3}$ — массы алюминия и оксида железа(III).

Процесс горения исследуемых смесей фиксировали на видеокамеру. Для возможности определения скорости горения на боковой поверхности графитовой формы (1) были сформированы четыре вертикально расположенных отверстия (2) с шагом в 1 см (рис. 1).

Время горения в каждом эксперименте фиксировали между четырьмя заданными базовыми точками в следующей последовательности: 1 и 2, 2 и 3, 3 и 4, 1 и 3, 2 и 4, 1 и 4. Скорость горения рассчитывали как среднюю линейную скорость горения по формуле:

$$u_i = H_i / \tau_i,$$

где H_i — высота между базовыми точками слоя экзотермической смеси Fe₂O₃/Al, τ_i — время горения слоя экзотермической смеси.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проведен на дифрактометре ДРОН-3М с графитовым монохроматором на вторичном пучке (излучение FeK α), в связи с конкретным набором химических элементов в образцах использовали трубку БСВ-29 с FeK α -анодом и β -фильтр Ni. Для РФА съемка совершалась в интервалах 2θ 30°–90°, 30°–110° и 30°–120° со скоростью 1 град/мин. Компьютерная обработка полученных рентгенограмм была

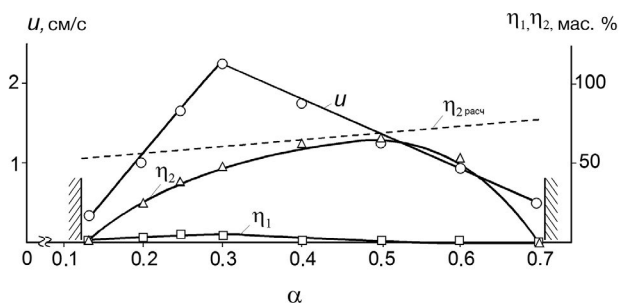


Рис. 2. Влияние относительной доли алюминия (α) в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}$ на скорость горения (u), относительную потерю массы (η_1), относительный выход металлической фазы в слиток (η_2) при горении и расчетный выход алюминидов железа ($\eta_{2\text{расч}}$).

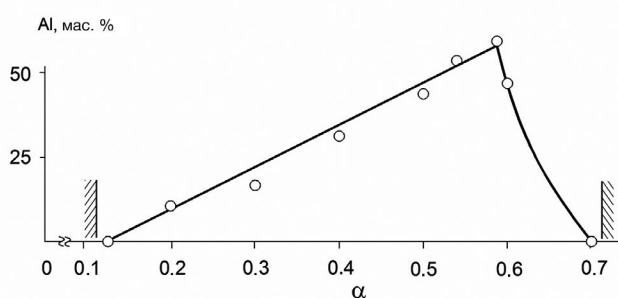


Рис. 3. Влияние относительной массовой доли алюминия (α) в смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ на содержание алюминия в литом слитке алюминидов железа.

выполнена в программе Crystallographica Search Match с использованием базы данных PDF-2.

Определение содержания алюминия в литых алюминидов железа выполнено методами классического химического анализа: алюминий отделяли от сопутствующих элементов (в данном случае железа) гидроксидом калия, оставшийся в растворе алюминий связывали в комплекс раствором Трилона Б, избыток которого титровали раствором сернокислого цинка при рН 8–10, используя в качестве индикатора эрихром черный Т.

Микроструктуру, локальный химический состав изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra Plus с приставкой для рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments.

Металлографическое исследование шлифов полученных образцов проводили на микроскопе Axiovert 200 MAT после химического травления 0.5–0.1%-ным раствором плавиковой кислоты. Значения микротвердости получены с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 1 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение исследуемых экзотермических смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}$ при атмосферном давлении на воздухе протекает в стационарном режиме с диспергированием и выбросом вещества, при этом относительная потеря массы (η_1) не превышает 10.5 мас. % (рис. 2).

По мере увеличения содержания алюминия в исходной шихте в интервале $0.125 \leq \alpha \leq 0.3$ скорость горения возрастает линейно (рис. 2). При $\alpha = 0.3$ скорость горения достигает максимального значения ($u = 2.2$ см/с). Дальнейшее увели-

чение содержания алюминия в смеси приводит к монотонному снижению скорости горения. В ходе выполненных экспериментов были зафиксированы два концентрационных предела по распространению фронта горения по исследуемым смесям. Установлено, что при $\alpha < 0.125$ и $\alpha > 0.7$ горение железо-алюминиевого термита прекращается. Экспериментальные исследования показали, что область синтеза литых алюминидов железа ограничена диапазоном $0.2 < \alpha < 0.6$. Зависимость относительного выхода металлической фазы в слиток (η_2) проходит через максимум и существенно зависит от содержания алюминия в исходной шихте. Зависимости относительного выхода металлической фазы η_2 в слиток и расчетного теоретического выхода не совпадают. Максимальное совпадение этих кривых отмечается в диапазоне $0.4 < \eta_2 < 0.5$.

По данным химического анализа, содержание связанного алюминия в синтезированных литых алюминидов железа существенно зависит от содержания алюминия в исходной смеси. Рост содержания алюминия в исходной смеси в диапазоне $0.15 < \alpha < 0.6$ приводит к росту связанного алюминия в литых алюминидов железа $0.1 < \alpha < 59.9$ мас. % (рис. 3). В этом случае содержание алюминия в слитках меняется практически линейно до $\alpha = 0.58$. При $\alpha > 0.58$ из-за понижения температуры горения экзотермической смеси доля связанного алюминия резко снижается.

Результаты РФА позволили установить, что в ходе синтеза алюминидов железа в зависимости от величины α получены как однофазные, так и многофазные продукты.

Исходя из данных диаграммы состояния в системе Fe–Al возможно образование пяти однофазных алюминидов железа [20]. Для $\alpha = 0.3, 0.4$ и 0.54 синтезированы однофазные продукты: Fe_3Al (CARD#50-0955), FeAl (CARD#65-0985), Fe_2Al_5 (CARD#47-1435) соответственно, относящиеся

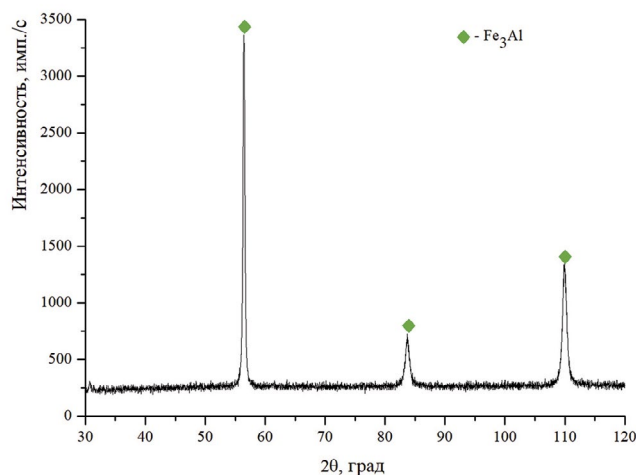


Рис. 4. Рентгенограмма синтезированного литого алюминида железа Fe₃Al ($\alpha = 0.3$).

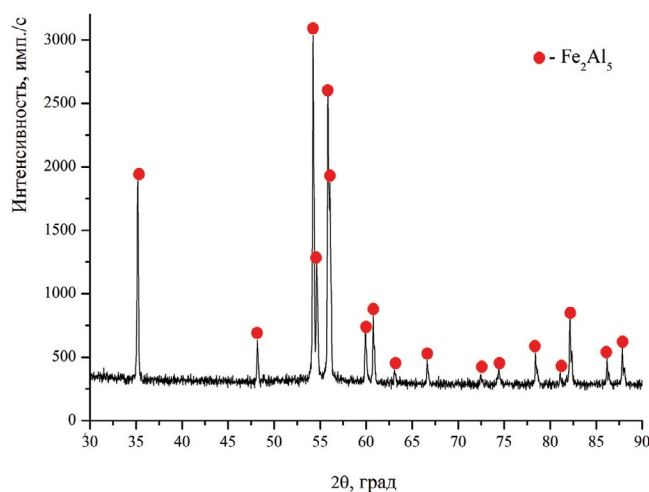


Рис. 5. Рентгенограмма синтезированного литого алюминида железа Fe₂Al₃ ($\alpha = 0.54$).

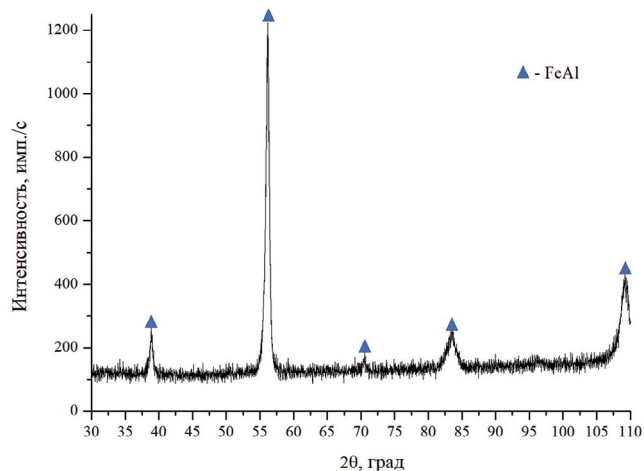


Рис. 6. Рентгенограмма синтезированного литого алюминида железа FeAl ($\alpha = 0.4$).

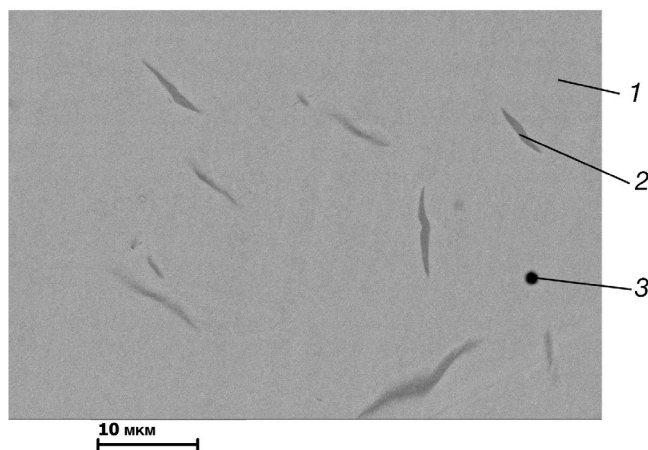


Рис. 7. Микроструктура шлифа алюминида железа Fe₃Al ($\alpha = 0.3$).

к пр. гр. Стст (рис. 4–6). На рентгенограммах рефлексы этих продуктов узкие, что свидетельствует о совершенстве кристаллических структур синтезированных алюминидов железа. Параметры элементарных ячеек интерметаллидов близки к соответствующим значениям параметров в базе дифракционных данных ICDDPDF2 (International Centre for Diffraction Data). Однофазные продукты для значений $\alpha = 0.5$ и 0.58 синтезировать не удалось.

При сравнении результатов настоящей работы и [17] установлено, что применение реагента Fe₂O₃ взамен FeO способствует получению большего числа однофазных интерметаллидов.

На рис. 7 представлена микроструктура алюминида железа Fe₃Al ($\alpha = 0.3$). Визуально на шлифе можно выделить три структурные составляющие: 1 – основа, 2 – игольчатые включения, 3 – сферические включения.

Локальный химический состав элементов микроструктуры литого алюминида железа Fe₃Al ($\alpha = 0.3$) представлен в табл. 1. Видно, что матрица представляет собой Fe₃Al, игольчатые включения – Fe₃AlC, а сферическое включение представляет собой частицу шлаковой фазы, включающей оксид железа, оксид алюминия и углерод.

По данным металлографического анализа, размер зерен литых алюминидов железа находится в интервале 300–500 мкм (рис. 8).

Значения микротвердости трех синтезированных однофазных образцов представлены в табл. 2. Сравнительный анализ показал, что полученные значения микротвердости сопоставимы с соответствующими табличными величинами [21, 22].

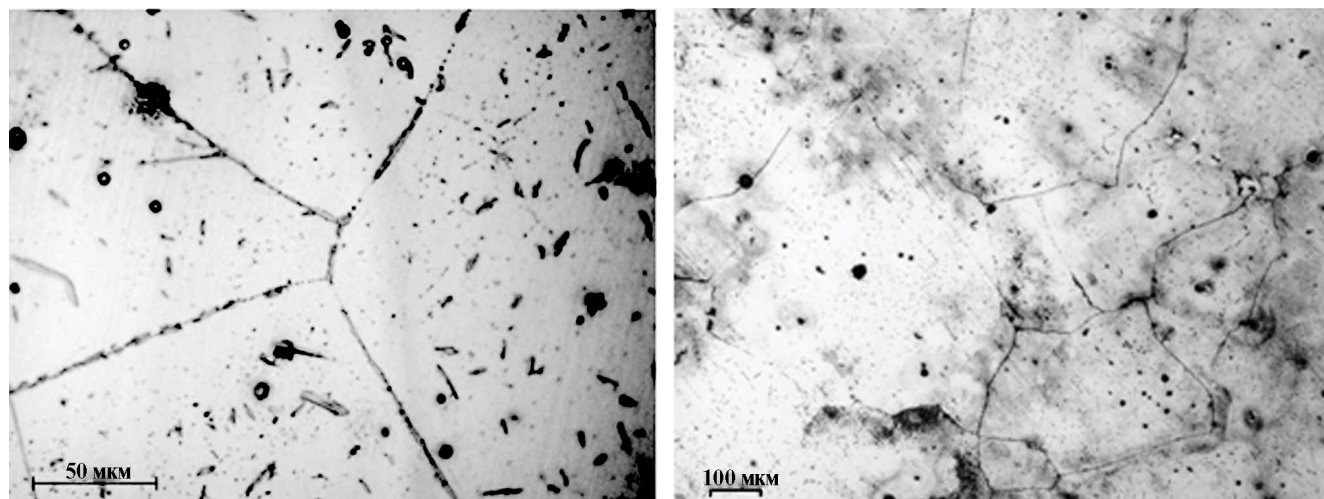


Рис. 8. Микрофотографии синтезированных литых алюминидов железа Fe_3Al ($\alpha = 0.3$), FeAl ($\alpha = 0.4$).

Таблица 1. Результаты локального химического анализа алюминида железа Fe_3Al ($\alpha = 0.3$)

№ (см. рис. 7)	Fe	Al	C	O
	мас. %			
1	85.6–87.1	11.3–11.6	0.8–2.6	0.3–0.5
2	81.9–82.0	11.4–11.5	5.6–6.1	0.5–0.9
3	50.1	25.9	7.3	16.7

Таблица 2. Значения микротвердости синтезированных однофазных литых образцов

Фаза	Микротвердость, МПа	Табличное значение микротвердости, МПа
FeAl [21]	$(5-6) \times 10^3$	5.9×10^3
Fe_3Al [21]	$(2.5-3) \times 10^3$	2.6×10^3
Fe_2Al_5 [22]	74.5–78.5	70.6–88.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в режиме горения при использовании экзотермических смесей термитного типа $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}$ возможен синтез трех однофазных алюминидов: Fe_3Al , FeAl и Fe_2Al_5 . Это подтверждено комплексным исследованием синтезированных материалов, а также тождественностью табличных значений микротвердости этих соединений полученным экспериментально.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Judkins R.R., Rao U.S. Fossil Energy Applications of Intermetallic Alloys // *Intermetallics*. 2000. № 8. P. 1347–1354.
- Ma J., Hao J., Q. Bi, Fu L. C., Yang J., Liu W. Tribological Properties of a Fe_3Al Material in Sulfuric Acid Corrosive Environment // *Wear*. 2010. № 268. P. 264–268.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.07.018>
- Stoloff N., Liu C., Deevi S. Emerging Applications of Intermetallics // *Intermetallics*. 2000. № 8. P. 1313–1320.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00077-7)
- Martinez M., Viguier B., Maugis P., Lacaze J. Relation between Composition, Microstructure and Oxidation in Iron Aluminides // *Intermetallics*. 2006. V. 14. № 10–11. P. 1214–1220.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.11.018>
- Дьячкова Л.Н., Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Воронцовская Л.Я., Лецко А.И., Парницкий Н.М. Влияние ультрадисперсной добавки алюминида железа на структуру и свойства порошковых материалов
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00110-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00110-2)

- на основе железа и меди // ДНАН Беларуси. 2019. Т. 63. № 3. С. 360–369.
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-360-369>
6. *Комаров О.Н., Жилин С.Г., Предеин В.В., Попов А.В.* Механизмы формирования железосодержащих интерметаллидов, получаемых алюмотермией, и влияние на их свойства методов специальной обработки // *Металлург.* 2020. № 8. С. 65–76.
<https://doi.org/10.1007/s11015-020-01058-w>
 7. *Cinca N., Lima C.R. C., Guilemany J.M.* An Overview of Intermetallics Research and Application: Status of Thermal Spray Coatings // *J. Mater. Res. Technol.* 2013. V. 2. № 1. P. 75–86.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.03.013>
 8. *Ловшенко Ф.Г., Федосенко А.С.* Плазменные покрытия из механически синтезированных композиционных порошков на основе системы “железо-алюминий” // *Литье и металлургия.* 2020. № 3. С. 84–92.
<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2020-3-84-92>
 9. *Rawers J.C.* Tensile Fracture Iron-Iron Aluminide Foil Composites // *Scr. Metall. Mater.* 1994. V. 30. № 6. P.701–706.
[https://doi.org/10.1016/0956-716X\(94\)90185-6](https://doi.org/10.1016/0956-716X(94)90185-6)
 10. *Liu T., Leng Y., Li X.* Preparation and Characteristics of Fe₃Al Nanoparticles by Hydrogen Plasma-Metal Reaction // *Solid State Commun.* 2003. V. 125. № 7–8. P. 391–394.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00831-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00831-1)
 11. *Lawrynowicz D.E., Lavernia E.J.* Spray Atomization and Deposition of Fiber Reinforced Intermetallic Matrix Composites // *Scr. Metall. Mater.* 1994. V. 31. № 9. P. 1277–1281.
 12. *Pithawalla Y.B., El-Shall M.S., Deevi S.C.* Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Iron Aluminide Particles // *Intermetallics.* 2000. V. 8. № 9–11. P. 1225–1231.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00076-5](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00076-5)
 13. *Tomida S., Nakata K.* Fe-Al Composite Layers on Aluminum Alloy Formed by Laser Surface Alloy Iron Powder // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 174–175. № 1. P. 559–563.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00698-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00698-4)
 14. *Дресвянников А. Ф., Колпаков М. Е.* Синтез интерметаллида Fe₃Al // *Вестн. Каз. ТУ.* 2010. № 5. С. 7–10.
 15. *Godlewska E., Szczepanik S., Mania R., Krawiarzand J., Kozinski S.* FeAl Materials from Intermetallic Powders // *Intermetallics.* 2003. V. 11. № 4. P. 307–312.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00247-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00247-9)
 16. *Мягков В.Г., Жигалов В.С., Быкова Л.Е., Мальцев В.К.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках // *Журн. техн. физики.* 1998. Т. 68. № 10. С. 58–62.
 17. *Simonyan A.V., Ponomarev V.I., Yuhvid V.I.* Processes of Combustion and Phase Formation in the Compositions of the Iron Group Metal Oxides and Aluminum // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 1999. V. 8. № 1. P. 81–94.
 18. Процессы горения в химической технологии и металлургии/ Под ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ОИХФ АН СССР, 1975. 289 с.
 19. *Сиялков С.Л., Ширяева М.Ю., Беликова А.Ф., Хоменко Н.Ю., Игнатьева Т.И., Юхвид В.И.* Автовольной синтез литого алюминидов железа Fe₂Al₅ из смеси термитного типа // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 3. С. 81–84.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22030128>
 20. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа/ Под ред. Баных О.А. и Дрица М.Е. Справочник. М.: Металлургия, 1986. 439 с.
 21. *Ковтунов А.И., Хохлов Ю.Ю., Мямин С.В.* Новые конструкционные материалы: лабораторный практикум. Тольятти: Изд-во ТГУ, 2016. 43 с.
 22. *Иванько А.А.* Твердость. Справочник. Киев: Наук. думка, 1968. С. 126.

УДК 546.02:538.958

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОМ

© 2024 г. А. В. Ищенко^{1, *}, Н. С. Ахмадуллина², Д. А. Пастухов¹, И. И. Леонидов³, В. П. Сиротинкин², А. С. Лысенков², О. Н. Шишилов⁴, Ю. Ф. Каргин²

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

³Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

⁴МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий пр. Вернадского, 86, Москва, 119571 Россия

e-mail: a-v-i@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2023 г.

После доработки 23.04.2024 г.

Принята к публикации 24.04.2024 г.

В статье приведены результаты по синтезу, фазовому составу и оптическим свойствам оксинитрида алюминия Al_5O_6N , легированного ионами железа в широком диапазоне концентраций: от 0.01 до 5.0 ат. % (относительно алюминия). Все образцы, полученные обжигом смесей Al_2O_3 , AlN и Fe_2O_3 при температуре 1750°C в токе азота, представляют собой практически однофазный γ - $AlON$ с незначительными примесями нитрида алюминия и неидентифицированных фаз. Ширина запрещенной зоны E_g в $AlON:Fe$ лежит в диапазоне 5.76–5.88 эВ в зависимости от концентрации железа. Обнаружены люминесценция $AlON:Fe$, обусловленная собственными дефектами и примесями центрами свечения, и зависимость интенсивности люминесценции полос свечения от концентрации Fe в $AlON$. Присутствие железа в $AlON$ приводит к увеличению оптического поглощения и снижению интенсивности собственной люминесценции.

Ключевые слова: оксинитрид алюминия $AlON$, железо, фазовый состав, оптические свойства, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X24030083, EDN: LKTIUA

ВВЕДЕНИЕ

Оксинитрид алюминия (Al_5O_6N , или $AlON$) известен как многофункциональный материал, обладающий высокой термической, химической и механической стабильностью [1]. Он часто используется в качестве оптического материала, в частности матриц люминофоров, поскольку может быть сравнительно легко легирован ионами переходных и редкоземельных металлов (РЗМ) и представляет интерес для источников света от УФ- до ближнего ИК-диапазона [2–7]. В литературе представлены результаты исследований оксинитрида алюминия γ - $AlON$, легированного ионами Eu^{2+} [5], Ce^{3+} [8], Tb^{3+} [7], Er^{3+} [9], Yb^{2+} [2], Cr^{3+} [10] и Mn^{2+} [4]. Активно изучаются оптические свойства $AlON$ с двойным легировани-

ем, например, Eu^{2+}/Ce^{3+} [11, 12], Eu^{2+}/Tb^{3+} [12, 13] и Ce^{3+}/Tb^{3+} [12].

На сегодняшний день для оксинитрида алюминия, легированного перечисленными ионами, описаны особенности синтеза, пределы растворимости легирующих ионов и фазовый состав при превышении этих пределов [6, 14–16]. В случае РЗМ примесные фазы в основном представляют собой алюминаты $M^{III}Al_{11}O_{18}$ и $M^{II}Al_{12}O_{19}$ [17]. Несмотря на достаточно большой объем информации в литературе по оксинитриду алюминия, содержащему РЗМ, сведения о свойствах $AlON$, легированного переходными металлами, практически отсутствуют. Недавно нами были начаты исследования оксинитридов $Al_5O_6N:Ti$ [18] и $Al_5O_6N:Co$ [19], в частности, ки-

нетики образования, фазового состава и оптических свойств.

В данной работе мы продолжаем исследование оксинитрида алюминия, легированного ионами 3d-металлов, а именно, для случая железа. Актуальность исследования дополнительно обусловлена тем, что в работах [18, 19] высказано предположение об участии ионов железа в процессах люминесценции в AlON в красной и ближней ИК-областях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные вещества. В качестве исходных компонентов для синтеза образцов AlON, легированных железом, использовали изопропоксид алюминия $Al(OiPr)_3$ квалификации “х. ч.”, оксид железа Fe_2O_3 (“х. ч.”), моногидрат лимонной кислоты (“х. ч.”) и нитрид алюминия AlN, синтезированный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в ИСМ РАН (г. Черноголовка)¹. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и изопропанол квалификации “х. ч.” без дополнительной очистки. Оксид алюминия получали золь–гель-методом из изопропоксида алюминия [18].

Синтез AlON:Fe. Образцы AlON:Fe были приготовлены методом высокотемпературного обжига смесей порошков оксида алюминия, нитрида алюминия и оксида железа (III). Смеси готовились путем интенсивного перетирания с ацетоном в агатовой ступке с последующей сушкой при 120°C на воздухе. Смеси компактировались, полученные таблетки обжигали в токе азота под давлением в 1 атм при температуре 1750°C в течение 2 ч. Подъем температуры вели со скоростью ~400°C/ч, после обжига смеси давали остыть естественным путем в токе азота. Описанным способом были приготовлены образцы с содержанием железа 0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.5 и 5.0 ат. % (относительно алюминия), которые обозначены, например, как AlON:0.01Fe, или кратко 0.01Fe.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав исходных порошков и полученных образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Ultima IV (CuK_α -излучение).

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС). Регистрация КРС-спектров осуществлена с помощью конфокального микроскопа

Renishaw inVia Reflex с конфигурацией, описанной ранее [18]. В качестве источника возбуждения использовался Nd:YAG-лазер Renishaw с длиной волны 532.1 нм при мощности около 3 мВт на образце.

Спектры диффузного отражения. Спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 с использованием интегрирующей сферы ISR-2200 в диапазоне длин волн 200–850 нм.

Спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ). Спектры измеряли на установке КЛА-ВИ-Р [20], оборудованной импульсным ускорителем РАДАН-ЭКСПЕРТ с энергия 150 кэВ, длительностью импульса 2 нс, плотностью тока 150 А/см². Спектры ИКЛ регистрировали ПЗС-сенсором Sony ILX511 с электронно-оптическим преобразователем в диапазоне 350–850 нм при комнатной температуре со временем интегрирования 20 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав AlON:Fe. Образцы AlON:Fe были охарактеризованы данными порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограммы представлены на рис. 1 в линейном и логарифмическом масштабах. Индексирование дифрактограмм полученных образцов показывает, что основные рефлексы соответствуют фазе γ -AlON (PDF2, карточка [48-0686]) с небольшой примесью нитрида алюминия (PDF2, карточка [65-3409]), который является основной примесной фазой. Дополнительно во всех образцах присутствует неидентифицированная фаза (НФ), содержащаяся в незначительных количествах (отмечена на рис. 1 как НФ1). Общее содержание примеси AlN и фазы НФ1 в образцах не превышает 3–5 об. %.

Добавка в исходную смесь оксида железа даже в минимальной концентрации (0.01 ат. %) при синтезе γ -AlON позволяет исключить формирование примеси α -Al₂O₃ (PDF2, карточка [82-1399]), присутствие которой наблюдается в образце AlON:0Fe (рис. 1). Подобный результат зафиксирован при синтезе AlON, легированного титаном [18] и кобальтом [19].

При увеличении содержания оксида железа в реакционной смеси до 0.2 ат. % и более на дифрактограммах, кроме примеси AlN и фазы НФ1, наблюдается появление дополнительных пиков (фаза НФ2, рис. 1б), однозначная идентификация которых вызывает затруднения. Их

¹ Технический порошок нитрида алюминия для клеев и герметиков; содержание основного вещества: не менее 96%.

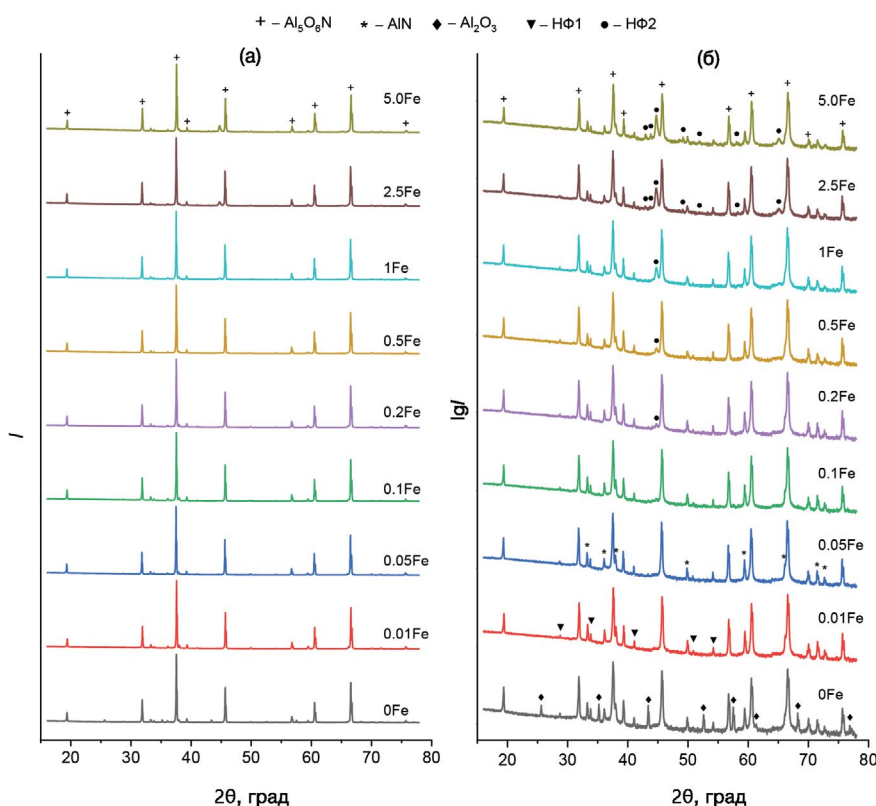


Рис. 1. Дифрактограммы образцов в линейном (а) и логарифмическом (б) масштабах AlON:Fe (НФ1 и НФ2 – неидентифицированные фазы).

интенсивность относительно пиков оксинитрида алюминия монотонно возрастает с увеличением содержания оксида железа от 0.2 до 5 ат. %, что позволяет предположить в качестве их источника железосодержащие фазы. В частности, описываемые пики могут быть отнесены к алюминату железа FeAl_2O_4 (PDF-2, карточка [03-0894]) либо к кубической модификации нитрида алюминия (PDF-2, карточка [46-1200]), поскольку обе упомянутые фазы имеют интенсивные пики при $\sim 44.8^\circ$ и 65.2° . Близость положения этих рефлексов к $\alpha\text{-Fe}$ ($2\theta = 44.67^\circ, 65.018^\circ$, карточка [06-0696]) вряд ли может быть связана с его образованием, так как более вероятна возможность образования твердого раствора железа в нитриде алюминия AlN:Fe ($\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ с $0 \leq x \leq 0.136$ [21]). Кроме того, изоструктурность $\gamma\text{-AlON}$ и герценита FeAl_2O_4 , имеющих структуру шпинели (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с близкими параметрами кубической элементарной ячейки (7.950 и 8.12 Å соответственно), предопределяет возможность их взаимной растворимости с образованием твердых растворов.

Параметры кристаллической решетки основной фазы AlON в синтезированных образцах были уточнены с помощью пакета Profex [22] методом Ритвельда. При аппроксимации дифрактограмм критерий χ^2 не превышал значения 2.5 без учета пиков от неидентифицированных фаз НФ1 и НФ2. В результате оценки выявлено, что при увеличении концентрации железа в исходной смеси постоянная решетки оксинитрида алюминия закономерно уменьшается с 7.950 до 7.945 Å (рис. 2). Образец AlON:0Fe не подчиняется данной зависимости предположительно из-за отличий в стехиометрическом составе, на что указывает присутствие фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Уменьшение постоянной решетки при увеличении содержания железа может быть связано с тем, что ионы железа занимают вакансии алюминия V_{Al} , а не замещают ионы Al^{3+} . В работе [23] в рамках модели кристаллической структуры $\gamma\text{-AlON}$ с полностью заполненными анионными позициями (модель постоянных анионов) показано, что заселенность позиций алюминия заметно ниже 1, причем большая часть дефектов V_{Al} при-

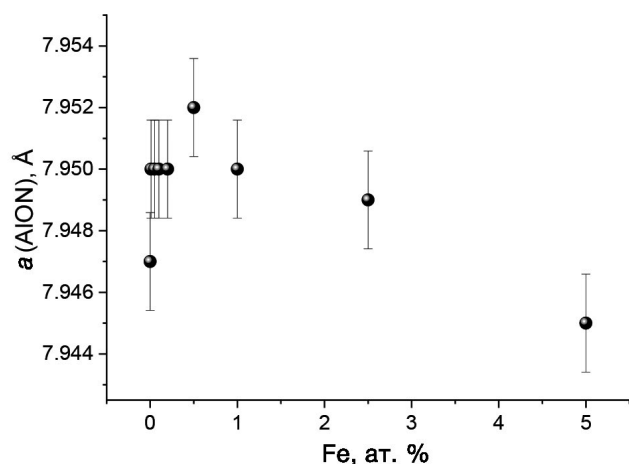


Рис. 2. Зависимость постоянной решетки фазы AlON от концентрации железа.

ходится на октаэдрические позиции $16d$, которые наиболее выгодны для ионов железа при их внедрении в шпинельную структуру. Появление дополнительных катионов в этих позициях, возможно, приводит к уменьшению постоянной решетки, что, однако, требует дополнительных исследований.

КРС-спектроскопия. В КРС-спектрах AlON:Fe с концентрацией железа 0.01, 0.1, 1 и 5 ат. % (рис. 3) наблюдаются интенсивные полосы с максимумами при 230 и 311 см^{-1} , несколько перекрывающихся полос при 260, 370, 416, 467, 510, 540, 583 см^{-1} и слабая широкая полоса в диапазоне 700–840 см^{-1} .

Зарегистрированные КРС-спектры образцов нетипичны для спектров AlON, представленных в литературе [24]. Так, в спектрах AlON:Fe отсутствуют широкие интенсивные полосы в области 600–1000 см^{-1} . Однако при этом обнаруживаются узкие линии с максимумами при 613, 658, 670, 894 и 910 см^{-1} , относящиеся к колебаниям решетки AlN структурного типа вюрцита [25], присутствующего в виде примесной фазы во всех образцах. Линии колебаний AlN максимальной интенсивности проявляются в спектре образца AlON:0.1Fe. Однако данное обстоятельство не является свидетельством повышенного содержания фазы AlN, так как спектр КРС образца AlON:0.1Fe с хорошим соотношением сигнал/шум удалось успешно зарегистрировать лишь в области поверхности с повышенным содержанием примеси AlN, которая, как было показано ранее, присутствует в AlON в виде зерен размером до нескольких микрон [19].

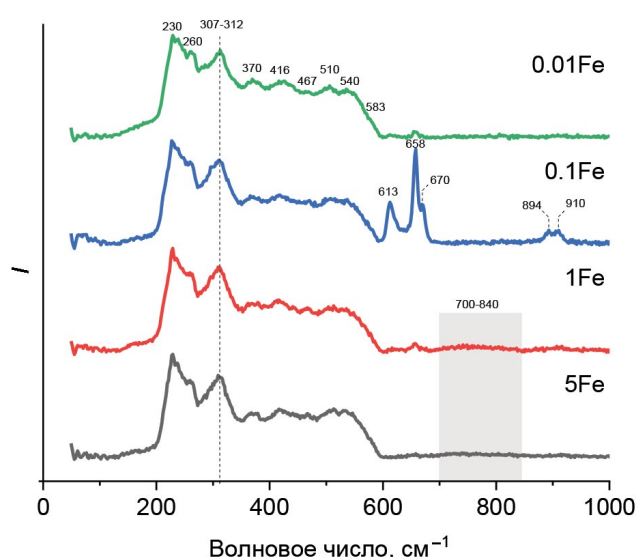


Рис. 3. Спектры КРС образцов AlON:Fe с содержанием железа 0.01, 0.1, 1.0 и 5.0 ат. %.

Согласно результатам [26], интенсивная полоса с максимумом 307–312 см^{-1} типична для AlON и относится к деформационной моде кристаллической решетки типа “растяжение–сжатие” T_{2g} . Слабая полоса в области 700–840 см^{-1} отнесена к симметричным растяжениям тетраэдров AlO_4 . Идентификация остальных наблюдаемых полос является предметом отдельного исследования. Профили КРС-спектров показывают, что образцы AlON:Fe изоструктурны ранее исследованным AlON:Ti [18] и AlON:Co [19] с содержанием легирующих ионов до 5 ат. %.

Оптические свойства. Спектры диффузного отражения образцов AlON:Fe (рис. 4а) показывают, что при увеличении концентрации железа в AlON коэффициент отражения образцов уменьшается с 58 до 24% на длине волны 400 нм по экспоненциальному закону (рис. 4в).

Спектры поглощения (рис. 4б) AlON:Fe получены расчетным путем с помощью выражения Кубелки–Мунка [27] $F(R) = (1-R)^2/(2R)$, где $F(R)$ — функция Кубелки–Мунка, пропорциональная показателю поглощения, R — коэффициент отражения. При увеличении концентрации железа наблюдается рост величины поглощения в диапазоне 230–850 нм. Для всех образцов наблюдается полоса поглощения с максимумом 255 нм, которая типична для AlON [18, 19] и связана с электронными переходами в дефектах типа V_{Al} [28].

Наличие в спектрах поглощения (рис. 4б) ярко выраженного края фундаментального поглощения позволяет оценить оптическую шири-

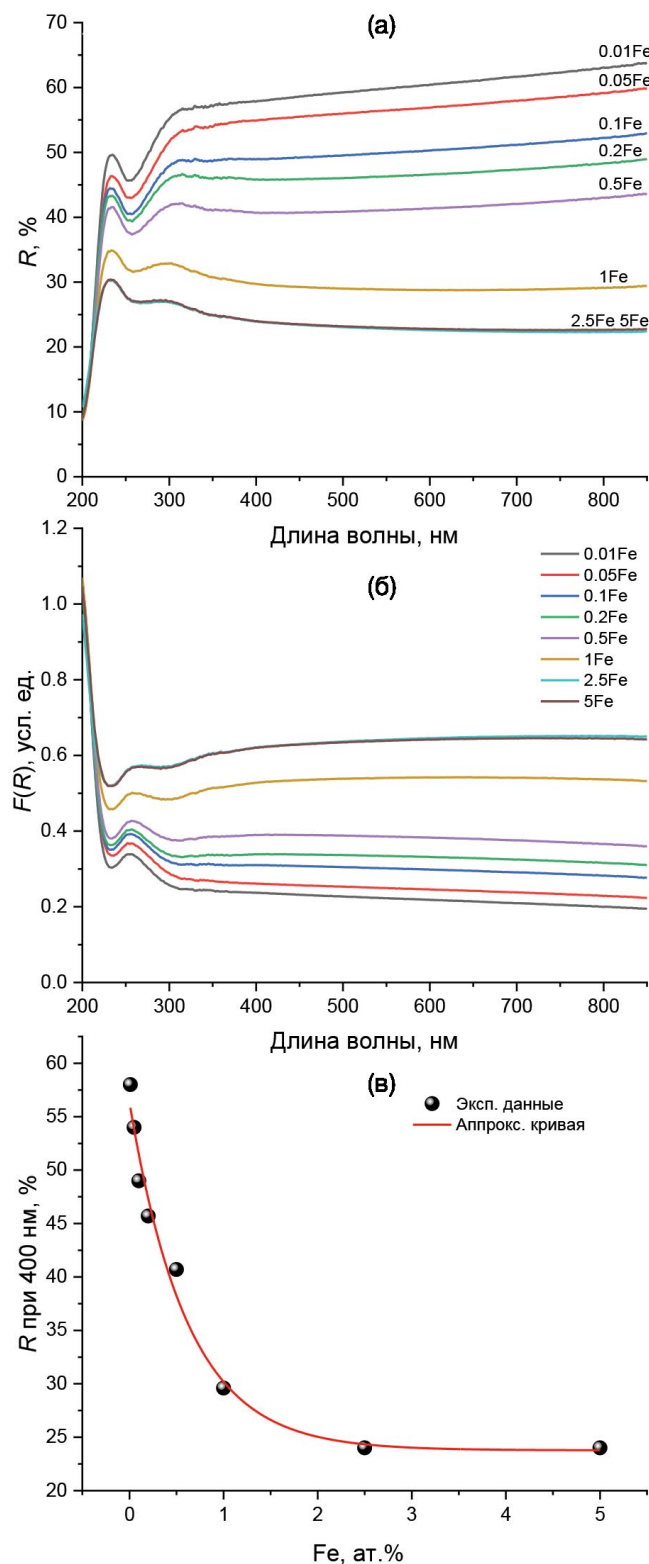


Рис. 4. Спектры пропускания (а), поглощения (б) и зависимость коэффициента отражения на длине волны 400 нм от концентрации железа (в) в образцах AION:Fe.

ну запрещенной зоны методом Тауца [29]. Для этого спектры поглощения были перестроены в координатах Тауца (рис. 5а) в соответствии с выражением $(ah\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$, где E_g – ширина запрещенной зоны, h – постоянная Планка, ν – частота, a – коэффициент поглощения, A – коэффициент пропорциональности, n – показатель степени, равный $1/2$ для прямых разрешенных электронных переходов, характерных для AION [19, 30]. На спектрах, построенных в координатах Тауца (рис. 5а), обнаруживается участок в области 5.5–6.5 эВ, который может быть аппроксимирован прямой линией до пересечения с осью абсцисс для определения E_g . Однако описанная выше процедура для AION может приводить к значительной погрешности при оценке E_g вследствие наличия полосы поглощения с максимумом 255 нм и значительной фоновой составляющей. Для корректной оценки E_g методом Тауца была использована методика [18, 19], в которой для устранения влияния описанных выше факторов проводилось вычитание фоновой линии из спектров поглощения. Пример оценки E_g без коррекции и с коррекцией приведен на рис. 5в, 5г для образца AION:5Fe. Для нескорректированных спектров AION:5Fe значение E_g равно 5.61 эВ для скорректированных 5.86 эВ.

Значения E_g , вычисленные для всех образцов, представлены в графическом виде на рис. 5б. Видно, что в диапазоне концентраций железа 0.01–1.0 ат. % величина E_g лежит в диапазоне 5.76–5.82 эВ. При дальнейшем увеличении концентрации железа E_g возрастает до 5.87–5.88 эВ.

Спектры ИКЛ образцов AION:Fe (рис. 6а) представляют собой широкие полосы люминесценции с максимумами при 495, 595 и 760 нм. Узкие пики в области 350–500 нм принадлежат свечению молекулярного азота N_2 в воздухе при воздействии катодного пучка. Самой интенсивной эмиссией обладает образец с минимальным содержанием железа AION:0.01Fe.

Анализ спектров ИКЛ осуществлен путем аппроксимации экспериментальных данных, которая проводилась одновременно по всем экспериментальным спектрам с единым критерием χ^2 функцией, состоящей из четырех гауссовых компонент с одинаковыми положением максимумов и полушириной для всех спектров. Интенсивность каждой компоненты подобрана индивидуально для всех спектров ИКЛ. Результат аппроксимации приведен на рис. 6б на примере образца AION:0.01Fe. Обозначение полос аналогично тем, что приведены в работах

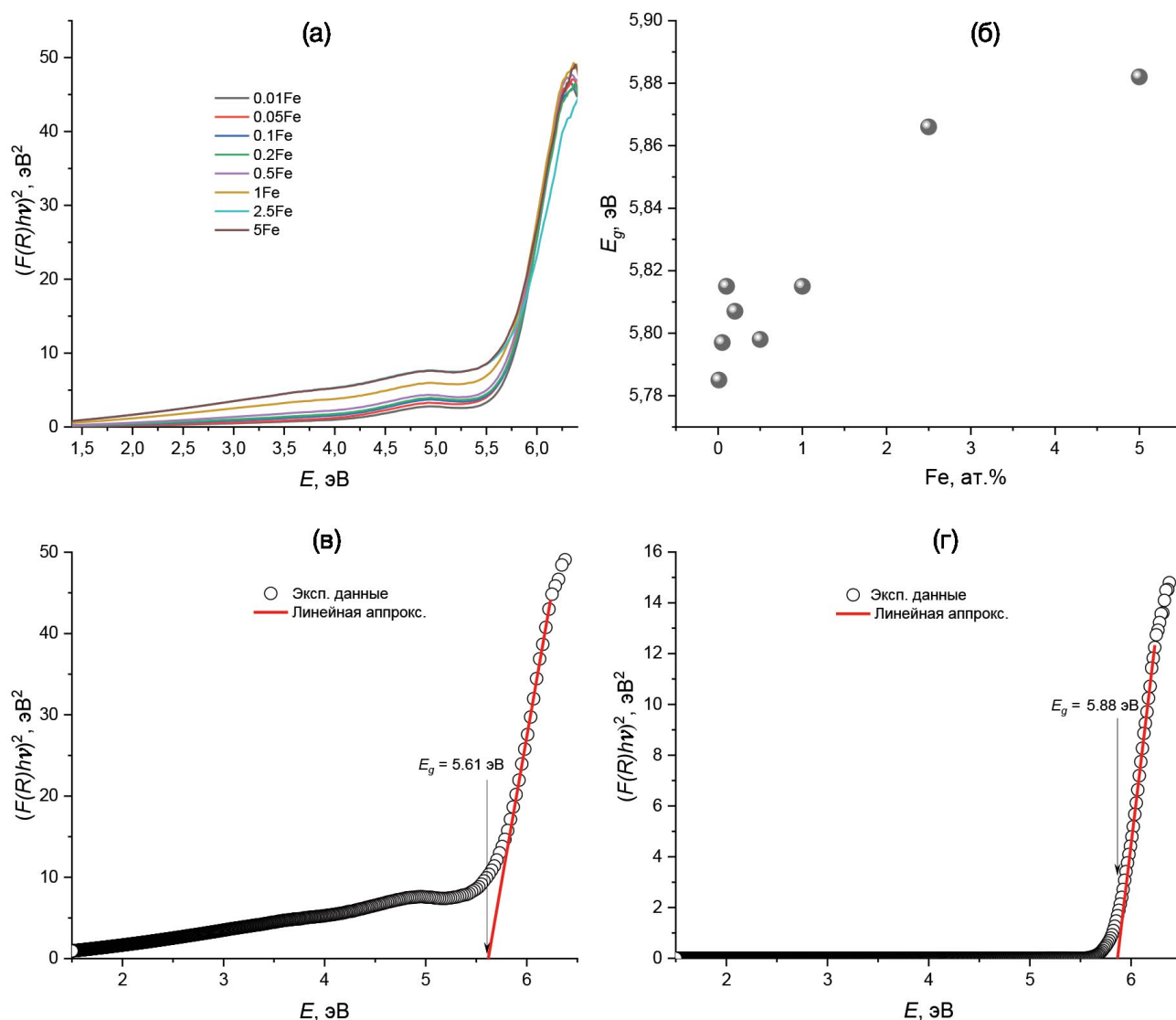


Рис. 5. Спектры поглощения в координатах Тауца (а), зависимость E_g от концентрации Fe (б) образцов AlON:Fe и пример оценки E_g для образца AlON:5Fe со спектрами без коррекции (в) и с коррекцией (г).

[18, 19]: B1, B2, B3, B4 и B5. В спектрах AlON:Fe обнаружены четыре полосы: B1, B2, B3 и B5 с максимумами 3.11 (398), 2.52 (492), 2.06 (602) и 1.68 эВ (738 нм) и полуширинами 0.55, 0.61, 0.14 и 0.38 эВ соответственно. Полосы B1 и B4 относятся к излучательным переходам в AlN [19]. Полоса B4 в спектрах AlON:Fe не зарегистрирована. Являющаяся одной из самых интенсивных полоса B2 в AlON принадлежит к излучению дефектов типа $[V'''_{Al}-3O\cdot_N]$. Полосы B3 и B5 были ранее отнесены к излучению примесных ионов в AlON, таких как Fe, Mn, Ti [18, 19]. Для выяснения природы полос были построены зависимости их интенсивности от концентрации железа (рис. 6в). Интенсивность полосы B5 в отличие от полос B1–B3

достигает максимума при 0.2 ат. % Fe и последовательно снижается в диапазоне концентраций 0.2–5 ат. %. Такое поведение типично для концентрационной зависимости интенсивности примесной люминесценции, что может указывать на вовлеченность ионов железа в процессы переноса заряда, связанные с полосой B5. Резкое снижение интенсивности свечения всех полос люминесценции при концентрации Fe более 0.2–0.5 ат. % (рис. 6в) связано с образованием примесной железосодержащей фазы и ростом оптического поглощения. Полоса B3 может принадлежать к люминесценции ионов Mn, что, однако, требует экспериментальной проверки.

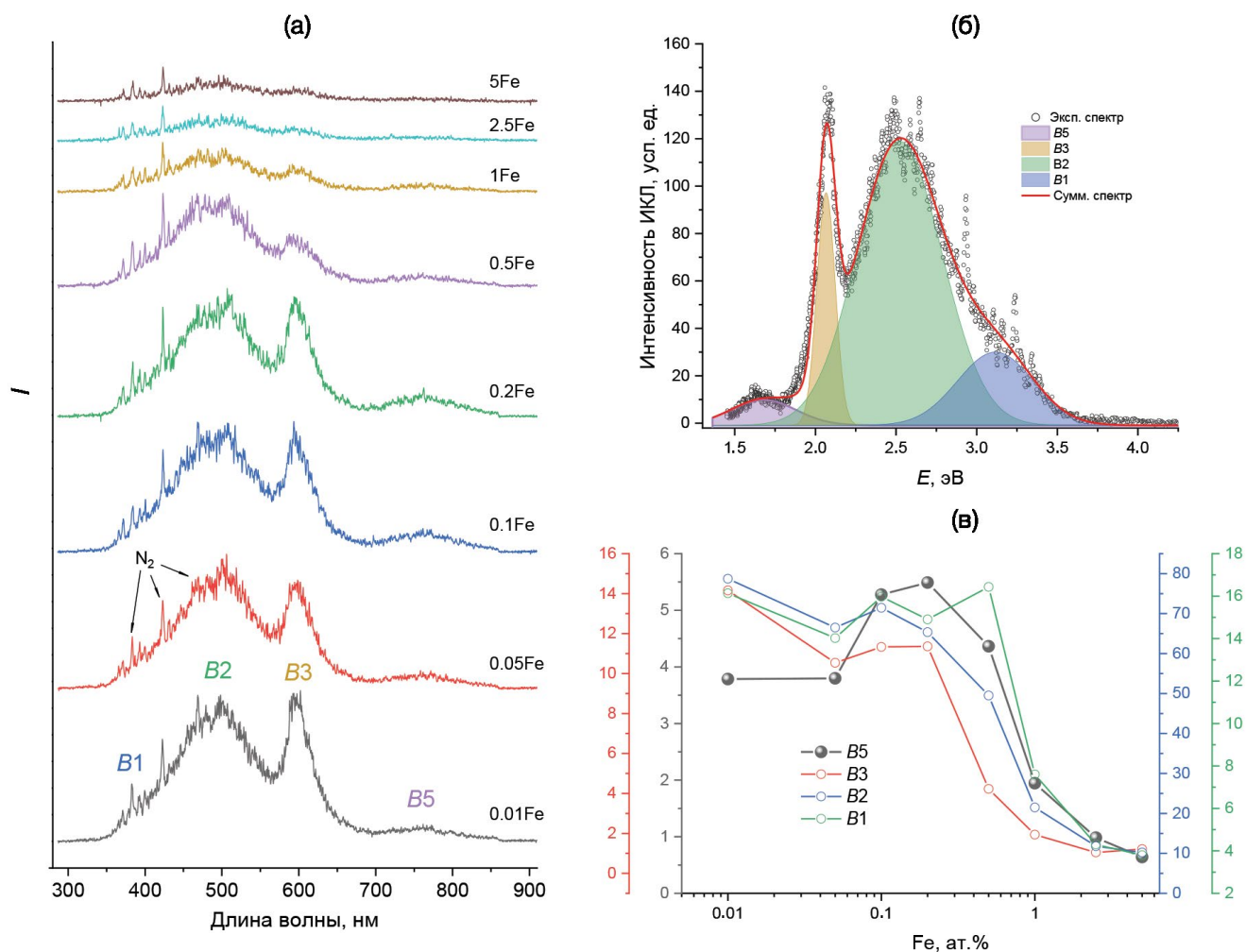


Рис. 6. Спектры ИКЛ образцов AlON:Fe (а), аппроксимация экспериментального спектра ИКЛ на примере образца AlON:0.01Fe четырьмя гауссианами (б) и зависимости интенсивности ИКЛ (оси ординат отмечены цветом в соответствии с цветом графика) полос свечения B1, B2, B3 и B5 от концентрации Fe в AlON (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы AlON, легированные 0.01–5 ат. % железа, синтезированы методом высокотемпературного обжига смесей порошков Al_2O_3 , полученного золь–гель-методом из изопророксида алюминия, нитрида алюминия и оксида железа (III). Рентгенофазовый анализ показал наличие основной фазы γ -AlON с примесью AlN и небольшого количества неидентифицированной фазы для всех синтезированных образцов. Дополнительная железосодержащая фаза появляется при концентрациях железа 0.2 ат. % и более.

Наличие ионов железа в AlON не приводит к появлению новых полос поглощения в оптическом диапазоне спектра, однако способствует увеличению величины поглощения. Ширина запрещенной зоны E_g AlON также зависит от

концентрации железа и лежит в диапазоне 5.76–5.88 эВ. В спектрах ИКЛ AlON:Fe обнаружены полосы свечения, которые относятся к люминесценции примеси AlN, собственных дефектов типа $[V'''_{\text{Al}}-3O\cdot_{\text{N}}]$ и примесной люминесценции, предположительно, ионов Mn. Полос люминесценции с максимумами 398 (3.11), 492 (2.52) и 602 нм (2.06 эВ). Легирование AlON ионами железа приводит к тушению полос люминесценции с максимумами 398 (3.11), 492 (2.52) и 602 нм (2.06 эВ). Максимальная интенсивность полосы при 738 нм (1.68 эВ) достигается при 0.2 ат. % Fe. Резкое снижение интенсивности свечения всех полос люминесценции при концентрации Fe более 0.2–0.5 ат. % связано с образованием примесной железосодержащей фазы и ростом оптического поглощения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российско-го научного фонда, проект № 22-23-00958.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mittal D., Hostaša J., Silvestroni L., Esposito L., Mohan A., Kumar R., Sharma S.K. Tribological Behaviour of Transparent Ceramics: A Review // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 14. P. 6303–6334. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.080>
- Ayman M.T., Chung W.J., Lee H., Yoon D.-H. Fabrication and Photoluminescence of γ -AlON:Sm and Yb // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 4. P. 1348–1353. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.015>
- Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S., Ashmarin A.A., Baranchikov A.E., Ishchenko A.V., Yagodin V.V., Shul'gin B.V., Kargin Y.F. Synthesis and Luminescence Properties of Eu^{2+} - and Ce^{3+} -doped AlONs // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. Part A. P. 286–293. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.107>
- Dong Q., Yang F., Cui J., Tian Y., Liu S., Du F., Peng J., Ye X. Enhanced Narrow Green Emission and Thermal Stability in γ -AlON: Mn^{2+} , Mg^{2+} Phosphor Via Charge Compensation // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 9. P. 11868–11875. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.069>
- Jian X., Wang H., Lee M.-H.H., Tian W., Chen G.-Z.Z., Chen W.-Q.Q., Ji W.-W.W., Xu X., Yin L.-J.J. Insight the Luminescence Properties of AlON: Eu, Mg Phosphor under VUV Excitation // *Materials (Basel)*. 2017. V. 10. № 7. P. 723. <https://doi.org/10.3390/ma10070723>
- Ахмадуллина Н.С., Шишилов О.Н., Каргин Ю.Ф. Эффекты сенсбилизации в нитридных материалах, легированных ионами редкоземельных металлов // *Изв. АН Сер. хим.* 2020. Т. 69. № 5. С. 825–837. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2841-4>
- Ахмадуллина Н.С., Ищенко А.В., Ягодин В.В., Лысенков А.С., Сироткин В.П., Каргин Ю.Ф., Шульгин Б.В. Синтез и люминесцентные свойства оксинитрида алюминия, легированного Tb^{3+} // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 12. С. 1298–1304. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19120017>
- Chen C.F., Yang P., King G., Tegmeier E.L. Processing of Transparent Polycrystalline AlON:Ce³⁺ Scintillators // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 2. P. 424–430. <https://doi.org/10.1111/jace.13986>
- Zhang L., Luo H., Zhou L., Liu Q., Li J., Zhang W. Preparation of γ -Aluminum Oxynitride Phosphor with Eu Doping by Direct Nitridation in Ammonia and Postannealing // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 8. P. 3299–3308. <https://doi.org/10.1111/jace.15494>
- Liu L., Zhang J., Wang X., Hou W., Liu X., Xu M., Yang J., Liang B. Preparation and Fluorescence Properties of a Cr^{3+} : γ -AlON Powder by High Temperature Solid State Reaction // *Mater. Lett.* 2020. V. 258. P. 126811. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126811>
- Chen L., Du F., Liang Y., Zhu Y., Xiao Y., Peng J. A Study on Photoluminescence and Energy Transfer of γ -AlON:Ce³⁺,Eu²⁺ Phosphors for Application in Full-visible-spectrum LED Lighting // *Displays*. 2022. V. 71. P. 102147. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2021.102147>
- Akhmadullina N.S., Ishchenko A. V., Lysenkov A.S., Shishilov O.N., Kargin Y.F. Synthesis and Luminescence Properties of $\text{Eu}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ and $\text{Eu}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ co-doped AlONs // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 887. P. 161410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161410>
- Zhang J., Ma C., Wen Z., Du M., Long J., Ma R., Yuan X., Li J., Cao Y. Photoluminescence and Energy Transfer Properties of Eu^{2+} and Tb^{3+} Co-doped Gamma Aluminum Oxynitride Powders // *Opt. Mater.* 2016. V. 58. P. 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.048>
- Tsabit A.M., Yoon D.-H. Transparent Polycrystalline γ -AlON Fabricated Using a Hybrid Sintering Process // *Scr. Mater.* 2021. V. 194. P. 113715. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.113715>
- Tsabit A.M., Yoon D.-H. Review on Transparent Polycrystalline Ceramics // *J. Korean Ceram. Soc.* 2022. V. 59. № 1. P. 1–24. <https://doi.org/10.1007/s43207-021-00140-6>
- Каргин Ю.Ф., Ахмадуллина Н.С., Лысенков А.С., Сироткин В.П., Шамрай В.Ф. Синтез и рентгеноструктурное исследование твердых растворов γ -оксинитрида алюминия // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 9. С. 1192–1197. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20090056>
- Ахмадуллина Н.С., Лысенков А.С., Ашмарин А.А., Каргин Ю.Ф., Ищенко А.В., Ягодин В.В., Шульгин Б.В. Влияние концентрации легирующей примеси на фазовый состав и люминесцентные свойства AlON, легированных Eu^{2+} и Ce^{3+} // *Неорган. материалы* 2015. Т. 51. № 5. С. 529–537. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15050012>
- Ishchenko A.V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I., Sirovinkin V.P., Skvortsova L.G., Shishilov O.N., Zhidkov I.S., Kukharensko A.I., Kargin Y.F. Synthesis and Spectroscopic Properties of Aluminum Oxynitride Doped with 3d-metal Ions: The Case of γ -AlON:Ti // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 934. P. 167792. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167792>

19. *Ishchenko A. V., Akhmadullina N.S., Leonidov I.I., Sirovinkin V.P., Skvortsova L.G., Mandrygina D.A., Shishilov O.N., Zhidkov I.S., Kukharensko A.I., Weinstein I.A., Kargin Y.F.* Synthesis and Spectroscopic Properties of Aluminum Oxynitride Doped with 3d-metal Ions: the Case of γ -AlON:Co [Electronic resource] // Res. Square. 2023. P. 26.
<https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3221329/v1>
20. *Solomonov V.I., Michailov S.G., Lipchak A.I., Osipov V. V., Shpak V.G., Shunailov S.A., Yalandin M.I., Ulmaskulov M.R.* CLAVI Pulsed Cathodoluminescence Spectroscopy // Laser Phys. 2006. V. 16. № 1. P. 126–129.
<https://doi.org/10.1134/S1054660X06010117>
21. *Хлудков С.С., Прудаев И.А., Корень Л.О., Толбанов О.П., Ивонин И.В.* Нитрид алюминия, легированный атомами группы переходных металлов, как материал для спинтроники // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 11. С. 162–172.
<https://doi.org/10.17223/00213411/63/11/162>
22. *Doebelin N., Kleeberg R.* Profex : A Graphical User Interface for the Rietveld Refinement Program BGMN // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. № 5. P. 1573–1580.
<https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>
23. *Каргин Ю.Ф., Ахмадуллина Н.С., Лысенков А.С., Сиротинкин В.П., Шамрай В.Ф.* Синтез и рентгеноструктурное исследование твердых растворов γ -оксонитрида алюминия // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1192–1197.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20090056>
24. *Guo J.J., Wang K., Fujita T., McCauley J.W., Singh J.P., Chen M.W.* Nanoindentation Characterization of Deformation and Failure of Aluminum Oxynitride // Acta Mater. 2011. V. 59. № 4. P. 1671–1679.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.034>
25. *Kudyakova V.S., Leonidov I.I., Chaikin D. V., Shishkin R.A., Zamyatin D.A., Weinstein I.A.* Microstructure and Luminescence Properties of the High Pressure High Temperature Sintered AlN–TiN Ceramics // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 12. P. 16876–16881.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.263>
26. *Zheng K., Wang H., Xu P., Gu H., Tu B., Wang W., Liu S., Fu Z.* Effect of Nitrogen Content on Optical Properties of Transparent γ -AlON Polycrystalline Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 7. P. 4319–4326.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.02.047>
27. *Kubelka P., Munk F.* Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche // Z. Tech. Phys. 1931. V. 12. P. 593–601
28. *Du X., Yao S., Jin X., Chen H., Li W., Liang B.* Radiation Damage and Luminescence Properties of Gamma Aluminum Oxynitride Transparent Ceramic // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2015. V. 48. № 34. P. 345104.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/34/345104>
29. *Tauc J.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si // Mater. Res. Bull. 1968. V. 3. № 1. P. 37–46.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8)
30. *Zhang X., Gao S., Li Z., Zhao H., Zeng Q.* First-principles Study of the Electronic Structure and Optical Properties of Eu²⁺-M (M = Mn²⁺, Mg²⁺, Li⁺) co-Doped γ -AlON Phosphor // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 6. P. 7778–7784.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.082>

УДК 544.72546.6

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ H_2 НА ПОВЕРХНОСТИ In_2O_3 (011) С ПРЕАДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛОЙ КИСЛОРОДА

© 2024 г. К. С. Курмангалеев^{1, *}, Т. Ю. Михайлова²,
Л. И. Трахтенберг^{1,3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

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

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

*e-mail: f7033@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 15.01.2024 г.

Принята к публикации 15.01.2024 г.

Модифицированным методом упругой ленты (CI-NEB) рассчитаны энергии активации реакции H_2 с преадресорбированной на поверхности $In_2O_3(011)$ молекулой кислорода с образованием молекулы воды в одном случае и гидроксильной группы в другом. При этом один гидроксил образуется в результате связывания OH с поверхностным атомом металла, а другой – за счет связи водорода с решеточным кислородом. Вычисления показывают, что энергии активации этих реакций имеют близкие величины: 0.99 и 0.98 эВ, однако термодинамически выгодным является гидроксильное покрытие поверхности.

Ключевые слова: наночастица, тонкие пленки, дефектная поверхность оксида индия, сенсорный механизм, адатом кислорода, водород, оксид индия

DOI: 10.31857/S0002337X24030091, EDN: LKPXMR

ВВЕДЕНИЕ

Водород является простейшим газом, который может быть обнаружен с помощью кондуктометрических сенсоров, использующих чувствительный слой на основе оксида индия. Он взрывоопасен, если его концентрация в атмосфере превышает 4% [1, 2], поэтому важной проблемой водородной энергетики является разработка быстродействующих датчиков [3]. Сенсоры на основе оксидов металлов обнаруживают газы благодаря окислительно-восстановительным свойствам поверхности. Однако точный механизм взаимодействия молекул водорода с поверхностью оксидов металлов и адсорбированным на них кислородом до конца не изучен.

Как известно, в процессе синтеза или внешнего воздействия как в объеме, так и на поверхности наночастиц In_2O_3 образуются различного рода дефекты. Здесь интересны кислородные вакансии [4], поскольку они ответственны за

электронную проводимость оксида индия. Естественно, образование вакансии на поверхности менее энергозатратно по сравнению с той же вакансией в объеме материала вследствие пониженного координационного окружения [5]. Экспериментально и теоретически было показано, что проводимость в тонких нелегированных пленках оксида индия обусловлена преобладающей ролью поверхностных кислородных вакансий над объемными [6, 7], поэтому адсорбция окислительных газов на такие пленки может значительно понижать проводимость.

В данной работе методами квантовой химии исследуется полный процесс, протекающий при детектировании водорода на поверхности (011) оксида индия. Рассматриваются адсорбция O_2 на поверхностные нейтральные кислородные вакансии и взаимодействие молекулярного водорода из газовой фазы с адсорбированным кислородом с образованием либо ассоциированной молекулы воды, либо ее диссоциированной

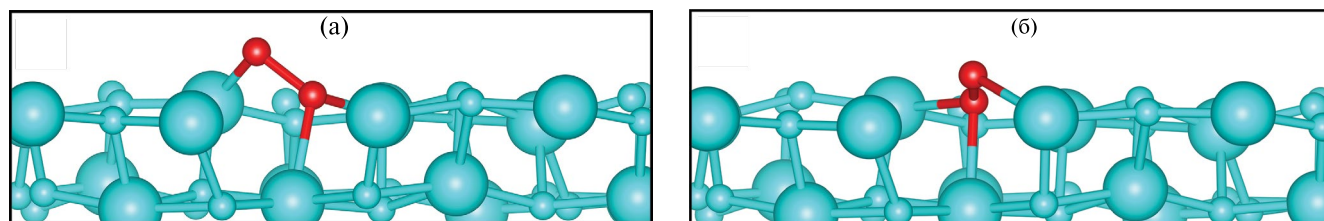


Рис. 1. Пластина $\text{In}_2\text{O}_3(011)$ с адсорбированной молекулой кислорода [17]: конфигурация пластины после релаксации; красным обозначены атомы $\text{O}_2(\text{ads.})$; до релаксации центры тяжести обеих молекул располагались на расстоянии 2 \AA от самого верхнего атома пластины; а – ось молекулы изначально была параллельна пластине, б – перпендикулярна; большие сферы соответствуют атомам индия, малые – решеточному кислороду.

формы на поверхности. Взаимодействие водорода со стехиометрическими поверхностями оксида индия изучалось, например, в работе [8], однако расчеты проводились в отсутствие адсорбированного кислорода, который участвует в сенсорных реакциях на воздухе. Сенсорная реакция на H_2 рассматривалась также на поверхности SnO_2 [9]. Подчеркивалось, что на механизм взаимодействия H_2 с поверхностью SnO_2 (110) влияет воздействие различных перестроек этой поверхности, включая наличие кислородных вакансий, а также адсорбированного кислорода.

Задача данной статьи – расчет энергетических характеристик элементарных стадий реакций сенсорного процесса с участием H_2 на поверхности In_2O_3 (011) с преадсорбированной молекулой кислорода, по которым можно судить о целесообразности учета конкретных стадий.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И МОДЕЛЬ

Расчеты проводятся в рамках теории функционала плотности (DFT), поскольку она успешно используется для изучения геометрических структур, электронных и химических свойств различных сенсорных материалов на основе оксидов металлов [9–11].

Поверхность In_2O_3 (011) рассматривалась в модели симметричной пластины, содержащей четыре атомных слоя. Использовалась суперячейка размером $10.12 \times 4.31 \times 29.94 \text{ \AA}$. Пластины были разделены вакуумным промежутком 12 \AA . Спин-поляризованные расчеты проводились в рамках метода DFT, реализованного в программном пакете Quantum Espresso. Во всех расчетах использовался метод проектирования присоединенных плоских волн (PAW), энергия обрезки плоских волн была равна 55 Ry . Обменно-корреляционные эффекты учитывались в обобщенном градиентном приближении (GGA) с помощью обменно-корреляционного функ-

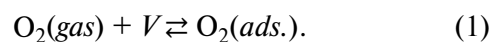
ционала с параметризацией Пердю–Берка–Эрнзерхофа (PBE) [12]. Использовалась сетка k -точек, сгенерированная по методу Монкхорста–Пака $3 \times 3 \times 1$.

Поскольку GGA некорректно описывает локализацию электронов, использовался формализм Дударева DFT + U [13] со значением полуэмпирической поправки U_{eff} для d -электронов атомов In, равным 7 эВ . Именно такое значение дает правильное описание экспериментальных данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии внутренних электронных состояний атома индия в материале оксида индия [14]. Влияние ван-дер-ваальсова взаимодействия при физической адсорбции молекул из газовой фазы учтено поправкой Гримме (DFT-D3) [15].

Порог сходимости при поиске самосогласованного решения равнялся 10^{-6} эВ . Условия сходимости сил были установлены на уровне 0.03 эВ/\AA при оптимизации структур и 0.05 эВ/\AA при расчете энергии активации с помощью модифицированного метода упругой ленты CI-NEB [16]. Энергии активации реакций на поверхности вычислялись на пластине с тремя атомными слоями с оптимизацией геометрической конфигурации двух верхних слоев.

ПРЕАДСОРБИРОВАННЫЙ КИСЛОРОД

Ранее [17] была рассмотрена адсорбция молекулы кислорода на восстановленной поверхности в соответствии с реакцией

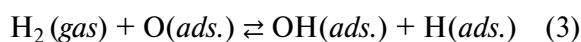
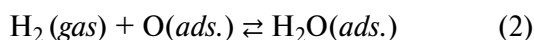


Показано, что ее адсорбция на нейтральную кислородную вакансию (V) на грани In_2O_3 (011) не требует энергии активации и дает выигрыш в энергии 1.657 и 1.054 эВ при параллельной и перпендикулярной ориентациях оси O_2 до релаксации соответственно. На рис. 1 представлены конфигурации после релаксации системы.

Адсорбированная молекула O₂ заполняет вакансию одним из своих атомов, образуя на поверхности структуру типа адсорбированного пероксид-иона, и стабилизирует систему. При этом расчеты показали, что полный магнитный момент, приходящийся на ячейку, равен нулю, что делает необнаружимой такую форму кислорода на поверхности оксида металла при ЭПР-исследованиях. Учитывая большой выигрыш энергии, получаемый при адсорбции, десорбция молекулы O₂ является весьма маловероятным процессом.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ПРЕАДСОРБИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛОЙ КИСЛОРОДА

Устойчивые конфигурации. Для дальнейшего анализа взаимодействия с водородом использовалась конфигурация, представленная на рис. 1а. Рассматривалась реакция свободной молекулы водорода с O₂(ads.), приводящая к образованию либо молекулы воды, либо гидроксильных групп на поверхности. Формально конфигурацию на рис. 1а можно рассматривать как атом кислорода, адсорбированный на стехиометрической поверхности. Поэтому запишем реакции с водородом в следующем виде:



В соответствии с реакциями (2) и (3) проводился поиск таких конфигураций адсорбиро-

ванной молекулы воды и гидроксильных групп на поверхности, при которых достигается минимум полной энергии системы. В результате такого поиска получены структуры (конечные состояния), представленные на рис. 2.

Атом кислорода молекулы H₂O(ads.) непосредственно связывается с ионом металла стехиометрической поверхности In₂O₃, при этом длина связи In–O равна 2.34 Å. Для сравнения средняя длина связи In–O в объеме пластины оксида индия равна 2.18 Å. Молекула H₂O(ads.) имеет характерные длины связей OH – 0.99 Å и 1.03 Å – и угол между ними 105.78°. Для свободной молекулы воды H₂O(gas) (использовались те же параметры расчета, что и для пластины) геометрические характеристики представлены в табл. 1 и показывают хорошее согласие с экспериментальными данными [18].

Что касается рис. 2б (конечное состояние), длина связи в OH(ads.) – 0.97 Å, угол ∠InOH=110.16°, длина связи между H(ads.) и решеточным кислородом равна 0.97 Å.

Энергия активации. Переходное состояние между реагентами и продуктами реакций (2) и (3) (см. также рис. 2) определяется с помощью

Таблица 1. Геометрические характеристики свободной молекулы воды

Параметр	Расчет	Эксперимент [18]
$r_{\text{O-H}}, \text{Å}$	0.971	0.957
$\angle_{\text{нон}}, \text{град}$	104.38	104.52

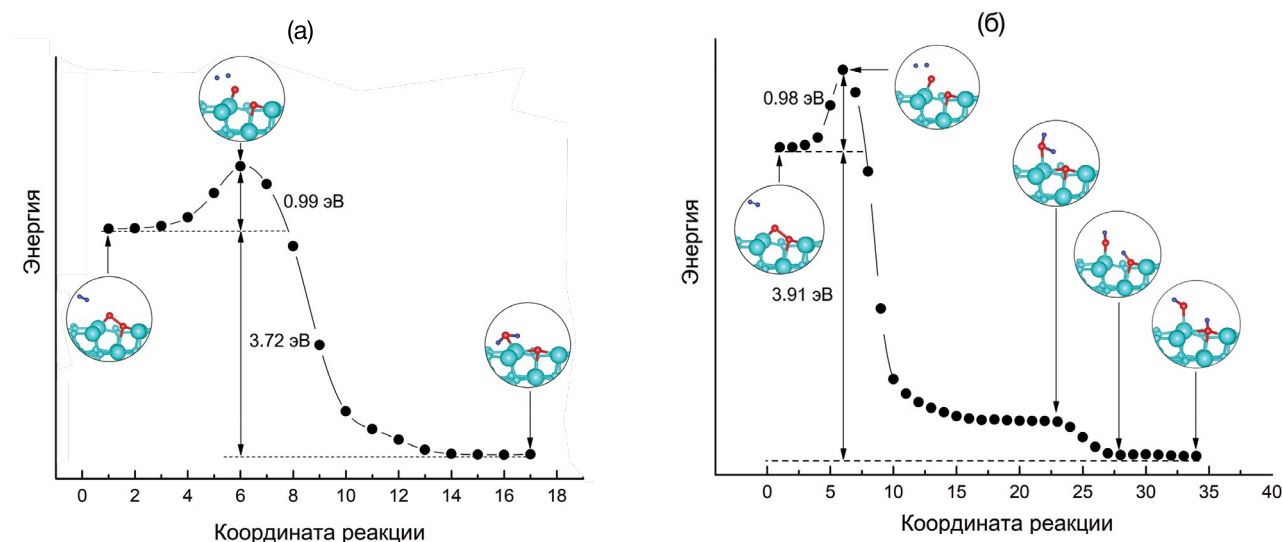


Рис. 2. Энергетические профили реакций (2) (а) и (3) (б), рассчитанные методом CI-NEB: черные кружки соответствуют каждому изображению NEB; сплошной линией показана кривая, полученная методом кубической сплайн-интерполяции.

модифицированного метода упругой ленты [16]. Этот расчет дает энергию активации E_a (разность энергий между начальным и переходным состояниями) и тепловой эффект реакции ΔE (разность энергий между начальным и конечным состояниями):

$$E_a = E_{TS} - E_{IS}, \quad (4)$$

$$\Delta E = E_p - E_r, \quad (5)$$

где E_{TS} – полная энергия, отвечающая структуре переходного состояния, E_r – полная энергия системы реагентов (начальное состояние), E_p – полная энергия системы продуктов (конечное состояние).

На рис. 2 приведены энергетические профили каждой из реакций. Для обеих реакций характерно наличие потенциального барьера и отрицательного теплового эффекта. Так, для реакции (2) имеем $E_a = 0.99$ эВ и $\Delta E = -3.72$ эВ (см. рис. 2а), тогда как для реакции (3) получаем $E_a = 0.98$ эВ и $\Delta E = -3.91$ эВ (см. рис. 2б). Из рис. 2 видно, что в использованном приближении алгоритм упругой ленты представляет поверхность вблизи переходного состояния как достаточно гладкую, с близкими друг к другу, как геометрически, так и энергетически, экстремумами, так что небольшие вариации положения на поверхности потенциальной энергии могут приводить к качественно разным путям реакции.

Из сравнения тепловых эффектов следует, что более выгодной является реакция H_2 с предсорбированной молекулой кислорода на поверхности оксида индия с последующим образованием гидроксильных групп. Расчет вдоль пути наименьшей энергии указывает на наличие преддиссоциированного состояния молекулы воды на поверхности оксида индия, прежде чем произойдет образование гидроксильных групп. Для перехода из преддиссоциированного состояния в диссоциированное необходимо преодолеть активационный барьер величиной 0.008 эВ (см. рис. 2б, переход из состояния 28 в 34 по координате реакции).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулы кислорода из газовой фазы могут встраиваться в поверхностные кислородные вакансии, выступая в качестве акцептора электронов, тем самым понижая проводимость пластины. Отметим, что адсорбция молекулы кислорода в данном случае является безактивационным процессом. Далее H_2 вступает в реакцию с предсорбированной молекулой кислорода, что

приводит либо к образованию молекулы воды на поверхности, при этом сама поверхность становится стехиометрической, либо к гидроксильному образованию поверхности. Одна гидроксильная группа образуется за счет связывания ОН с поверхностным атомом металла, а другая – за счет связи водорода с соседним от атома металла кислородом. Энергии активации этих реакций имеют схожие величины и равны 0.99 и 0.98 эВ соответственно. Из сравнения тепловых эффектов следует, что более выгодной является реакция H_2 с предсорбированной молекулой O_2 на поверхности оксида индия с последующим образованием гидроксильных групп.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук за предоставление необходимой вычислительной мощности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00037.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sayago I., Terrado E., Lafuente E., Horrillo M.C., Maser W.K., Benito A.M., Navarro R., Urriolabeitia E.P., Martinez M.T., Gutierrez J. Hydrogen Sensors Based on Carbon Nanotubes Thin Films // Synth. Met. 2005. V. 148. P. 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.09.013>
2. Kumar M., Ramaprabhu S. Palladium Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube Based Hydrogen Sensor for Fuel Cell Applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 13. P. 2518–2526. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.015>
3. Ikim M.I., Gerasimov G.N., Gromov V.F., Ilegbusi O.J., Trakhtenberg L.I. Phase Composition, Conductivity, and Sensor Properties of Cerium-Doped Indium Oxide // Nano Mater. Sci. 2023. V. 24. № 2. P. 1570. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2023.09.001>
4. Kumar M., Mehta B.R., Singh V.N., Chatterjee R., Milikisiyants S., Lakshmi K.V., Singh J.P. The Role of Stoichiometry of Indium and Oxygen on Gas Sensing Properties of Indium Oxide Nanostructures // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. № 12. P. 123114:1–3. <https://doi.org/10.1063/1.3371717>

5. *Walsh A.* Surface Oxygen Vacancy Origin of Electron Accumulation in Indium Oxide // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 261910:1–3. <https://doi.org/10.1063/1.3604811>
6. *Lany S., Zakutayev A., Mason T.O., Wager J.F., Poepelmeier K. R., Perkins J.D., Berry J.J., Ginley D.S., Zunger A.* Surface Origin of High Conductivities in Undoped In₂O₃ Thin Films // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. P. 016802:1–5. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.016802>
7. *Lany S., Zunger A.* Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. № 4. P. 045501:1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.045501>
8. *Posada-Borbón A., Grönbeck H.* Hydrogen Adsorption on In₂O₃(111) and In₂O₃(110) // *PCCP.* 2020. V. 22. P. 16193–16202. <https://doi.org/10.1039/D0CP01749C>
9. *Chen Y., Wang X., Shi C., Li L., Qin H., Hu J.* Sensing Mechanism of SnO₂(110) Surface to H₂: Density Functional Theory Calculations // *Sens. Actuators, B.* 2015. V. 220. P. 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.061>
10. *Posada-Borbón A., Grönbeck H.* CO₂ Adsorption on Hydroxylated In₂O₃(110) // *PCCP.* 2019. V. 21. № 39. P. 21698–21708. <https://doi.org/10.1039/c9cp04097h>
11. *Li M., Zhu H., Wei G., He A., Liu Y.* VOCs Gas Sensing Properties on SnO₂ (110) Surface with Dissociated Oxygen Species Pre-adsorbed: Experiments and DFT Analysis // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 19625–19638. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02336-3>
12. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. № 18. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
13. *Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P.* Electron-energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide: An LSDA+U Study // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. № 3. P. 1505–1509. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>
14. *Klein A.* Electronic Properties of In₂O₃ Surfaces // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 13. P. 2009–2011. <https://doi.org/10.1063/1.1312199>
15. *Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H.* A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. № 15. P. 154104:1–18. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
16. *Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H.* A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 22. P. 9901–9904. <https://doi.org/10.1063/1.1329672>
17. *Курмангалеев К.С., Михайлова Т.Ю., Трахтенберг Л.И.* Неэмпирическое исследование особенностей адсорбции кислорода на поверхность In₂O₃ (011) // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 3. С. 290–296. <https://doi.org/10.1134/S0020168522030086>
18. *Benedict W.S., Gailar N., Plyler E.K.* Rotation-vibration Spectra of Deuterated Water Vapor // *J. Chem. Phys.* 1956. V. 24. P. 1139–1165. <https://doi.org/10.1063/1.1742731>

УДК 54.057:546.655.4:547.458.81

УПРАВЛЕНИЕ РАЗМЕРОМ НАНОЧАСТИЦ CeO_2 ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

© 2024 г. А. Б. Шишмаков¹, Ю. В. Микушина¹, *, О. В. Корякова¹¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

*e-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Поступила в редакцию 17.11.2023 г.

После доработки 15.03.2024 г.

Принята к публикации 15.03.2024 г.

Разработана методика синтеза нанопорошка CeO_2 с использованием композита порошковая целлюлоза (ПЦ)/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$, включающая следующие стадии: формирование ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$, выжигание целлюлозного темплата (600°C), удаление хлорида натрия промывкой водой. Методами ИК-, УФ-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследовано влияние концентрации хлорида натрия в исходном композите на физико-химические свойства получаемого CeO_2 . В материале, синтезированном из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$, фиксируется наличие частиц CeO_2 двух типоразмеров: первый – частицы диаметром 15–40 нм (объединены в бесформенные образования) и второй – частицы 1.5–2.2 нм. Последние слагают поверхность сферических агрегатов диаметром 30–200 нм. С ростом содержания NaCl в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ доля сферических агрегатов в нанопорошке увеличивается. Размеры самих сферических агрегатов и частиц, агрегированных на их поверхности, практически не зависят от содержания хлорида натрия в исходном композите. В отсутствие хлорида натрия (ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$) нанопорошок состоит только из частиц первого типа. Диоксид церия в материале из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ представлен в виде церианита и аморфной фазы. С ростом содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ наблюдается тенденция к увеличению содержания аморфной фазы в CeO_2 . В том случае, когда исходный композит не содержит NaCl , аморфная фаза не формируется. Присутствие $\text{Ce}(\text{III})$ в материале из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$, в отличие от материала из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, не зафиксировано. С ростом содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ в нанопорошке наблюдается увеличение толщины гидроксильно-гидратного покрова. Установлено, что углеродсодержащие примеси в нанопорошке появляются в результате сорбции из внешней среды. Каталитическая активность нанопорошка CeO_2 в модельной реакции распада пероксида водорода растет пропорционально увеличению содержания хлорида натрия в исходном композите.

Ключевые слова: диоксид церия, темплатный синтез, порошковая целлюлоза, хлорид натрия**DOI:** 10.31857/S0002337X24030107, **EDN:** LKPWEQ

ВВЕДЕНИЕ

Нанодисперсный диоксид церия обладает уникальным комплексом физико-химических свойств, благодаря которым этот материал имеет значительный потенциал применения в области энергетики [1–3], оптики [4, 5], гетерогенного катализа [6–8] и биомедицины [9–15].

В ряду множества способов синтеза наночастиц CeO_2 (золь–гель-технология [16], гидротермальный метод [17–21], синтез в микроэмульсиях [22], термическое испарение в вакууме [23], пиролиз аэрозолей [24] и др.) метод терми-

ческого разложения солей церия, нанесенных на целлюлозную подложку, выделяется простотой и доступностью [25, 26]. Однако к недостаткам метода нужно отнести относительно невысокую дисперсность получаемых наночастиц и достаточно большой разброс их по размерам. В этой части метод нуждается в дальнейшем усовершенствовании.

Ранее авторами [27] был проведен синтез CeO_2 с использованием в качестве темплатов порошковой целлюлозы (ПЦ) и смеси ПЦ+сахароза. Было зафиксировано, что при пиролизе композитов ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ/сахароза/

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в карбонизате формируются наночастицы CeO_2 со средними диаметрами 3.8 и 2.3 нм соответственно. Однако после полного удаления темплата, вне зависимости от его типа (ПЦ или ПЦ+сахароза) и способа удаления (простое выжигание или выжигание после пиролиза), частицы CeO_2 имеют одинаковый средний диаметр 25 ± 1 нм. Очевидно, что укрупнение частиц происходит под действием высоких температур по мере удаления углеродной матрицы, блокирующей контакт между частицами. Таким образом, для стабилизации частиц CeO_2 в высокодисперсном состоянии необходимо, чтобы действие фактора, препятствующего их укрупнению, распространялось на весь период высокотемпературного воздействия.

В настоящей работе авторы предложили ввести в исходный композит ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ добавку хлорида натрия (ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$). NaCl обладает высокой растворимостью в воде, устойчив при температуре выжигания ПЦ (600°C) и экологически безопасен. После выжигания ПЦ хлорид натрия продолжит выполнять функцию “разделителя” для частиц CeO_2 . Впоследствии он легко может быть удален промывкой водой.

Полученные в работе результаты могут представлять интерес и для регулирования размеров частиц на стадии высокотемпературной обработки в синтезе SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 .

Цель работы – осуществить синтез CeO_2 с использованием композита ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ и исследовать влияние концентрации NaCl в композите на физико-химические свойства получаемого диоксида церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПЦ получали гидролизом сульфатной целлюлозы Байкальского ЦБК (ТУ ОП 13-027 94 88-08-91) в 2.5N соляной кислоте при 100°C . Гидролиз проводили в течение 2 ч. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтрального pH водной вытяжки. ПЦ отжимали на вакуум-фильтре до содержания в ней влаги 60 мас. % и прессовали в гранулы диаметром 6, длиной 15–25 мм. Сушили при 90°C до постоянного веса.

Для получения ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ (1)–(3) 2, 4 и 6 г NaCl (“х.ч.”, ГОСТ 4233-77) растворяли в 19 мл воды. В полученных растворах растворяли по 5 г $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, США, cerium(III) nitrate hexahydrate, 99%). Далее растворами пропитывали 10-граммовые навески гранул ПЦ. Выбранные соотношения

ПЦ/раствор обеспечивают полное поглощение раствора гранулами (пористость гранул по воде ~ 2.2 мл $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$ ПЦ). Вся поверхность гранул при этом увлажнена, гранулы не деформируются.

Гранулы ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ (1)–(3) сушили на воздухе при комнатной температуре сутки, затем в сушильном шкафу при 90°C 2 суток.

Затем гранулы ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ (1)–(3) загружали в кварцевый реактор и нагревали (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) до 600°C в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³/ч) с последующей выдержкой в течение 2 ч при заданной температуре. Соотношение компонентов в CeO_2/NaCl (1)–(3) составило 1, 0.5 и 0.3 соответственно.

Для получения CeO_2 (1)–(3) образцы CeO_2/NaCl (1)–(3) промывали декантацией дистиллированной водой комнатной температуры до отсутствия в промывных водах хлор-ионов. Промытый порошок CeO_2 (1)–(3) сушили на воздухе при 20°C до постоянного веса.

В качестве сравнения использовался образец диоксида церия [27], полученный аналогичным образом, только без добавления хлорида натрия. Маркировка образца – CeO_2^* .

Элементный анализ образцов диоксида церия (определение содержания примеси углерода) проводился на анализаторе CHN PE 2400, с. II Perkin Elmer Instruments (США). Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm 0.3\%$.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Spectrum One фирмы Perkin Elmer в диапазоне частот $4000\text{--}1000$ см⁻¹ в виде твердых порошков с использованием приставки диффузного отражения (DRA). Обработку и расчет интенсивностей спектров проводили с использованием специальных программ прикладного программного обеспечения спектрометра.

Спектры поглощения в УФ-, видимом и ближнем диапазоне записывали на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн $190\text{--}400$ нм с помощью приставки “интегрирующая сфера” с использованием в качестве стандарта BaSO_4 .

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) с вертикальным гониометром в интервале $2\theta = 20^\circ\text{--}70^\circ$, скорость сканирования 1 град/мин. Использовали CoK_α -излучение (40 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.7902\text{\AA}$). Для автоматической идентификации рентгеновских

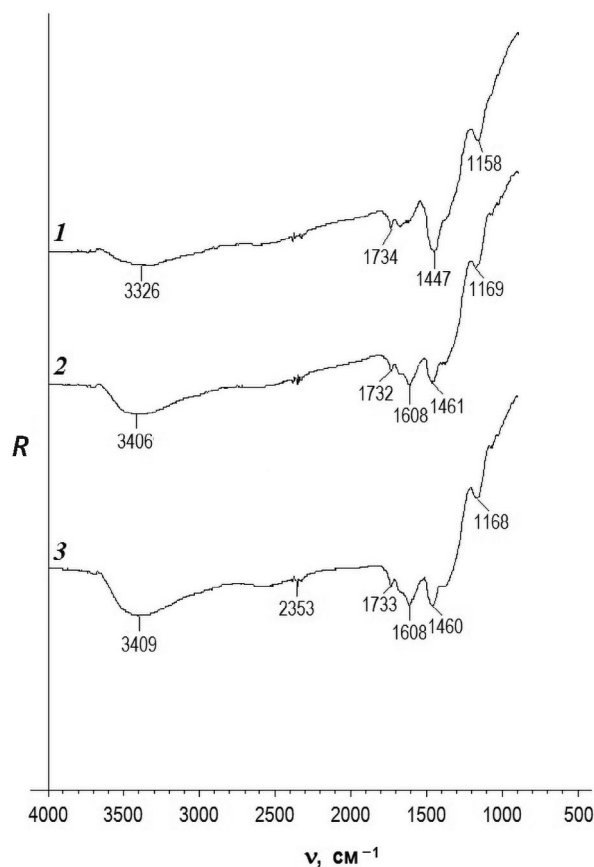


Рис. 1. ИК-спектры образцов: 1 – $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)$, 2 – $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(2)$, 3 – $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(3)$.

пиков использовали базу рентгенографических порошковых стандартов PDF-2.

Микрофотографии были получены на электронном микроскопе GSM-5900LV (JEOL, Япония).

Модельную реакцию распада пероксида водорода на образцах осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании реакционной смеси посредством барботажа воздухом (скорость подачи 6.2 л/ч) при 50°C с точностью термостатирования $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Образцы были предварительно растерты в порошок с частицами $< 0.1\text{ мкм}$. Реакцию проводили при начальной концентрации H_2O_2 0.46 моль/л. Концентрацию пероксида водорода определяли иодометрическим методом: титровали 0.1Н раствором тиосульфата натрия в присутствии H_2SO_4 и KI . Навеска образцов $\text{CeO}_2(1)-(3)$ – 0.1 г. Навески образцов $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$ рассчитывали так, чтобы в них содержалось по 0.1 г CeO_2 .

Кинетические измерения осуществляли, останавливая реакцию и определяя содержа-

ние исходного вещества. Полученные функции концентраций аппроксимировали многочленами. Начальные скорости реакции (ω_0) находили методом численного дифференцирования и интерполирования. Погрешность их определения составляет не более $\pm 10\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры образцов $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$ (рис. 1) содержат широкое поглощение в области $2700-3600\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связанной водородной связью гидроксильных групп и сорбированной воды ($\nu(-\text{OH}+\text{H}_2\text{O})$). Полоса поглощения с максимумом 1734 см^{-1} – деформационные колебания иона оксония ($\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$). В области $1300-1700\text{ см}^{-1}$ проявляются деформационные колебания сорбированной воды (пики 1608 и $1447-1460\text{ см}^{-1}$) ($\delta(\text{H}_2\text{O})$). Полоса с максимумом $1158-1169\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания гидроксильных групп поверхности оксида ($\delta(-\text{OH})$). Во всех спектрах также наблюдается полоса поглощения малой интенсивности с максимумом 2353 см^{-1} – физически сорбированный поверхностью оксида углекислый газ. Поглощение хлорида натрия в исследуемом диапазоне не проявляется, однако вследствие его гигроскопичности в образцах может повышаться содержание воды.

В ряду образцов $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$ интенсивность полос поглощения $\nu(-\text{OH}+\text{H}_2\text{O})$ и $\delta(\text{H}_2\text{O})$ увеличивается. Это может быть обусловлено как ростом дисперсности частиц CeO_2 , так и увеличением содержания хлорида натрия. Одинаковая интенсивность полосы $\delta(-\text{OH})$ в спектрах $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$ указывает на то, что содержание гидроксильных групп на поверхности всех образцов близко.

В спектрах образцов $\text{CeO}_2(1)-(3)$ (рис. 2) присутствует интенсивная широкая полоса $\nu(-\text{OH}+\text{H}_2\text{O})$. В спектрах $\text{CeO}_2(2)$ и $\text{CeO}_2(3)$ ей сопутствует малоинтенсивная полоса валентных колебаний несвязанных водородной связью гидроксильных групп (3692 см^{-1}). Колебания $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ проявляются в виде полосы с максимумом 1699 см^{-1} (образец $\text{CeO}_2(1)$). В спектрах $\text{CeO}_2(2)$ и $\text{CeO}_2(3)$ она проявляется в виде уступа на высокочастотном крыле полосы 1554 см^{-1} . В области $1200-1700\text{ см}^{-1}$ присутствует ряд полос, относящихся к $\delta(\text{H}_2\text{O})$ (вода разной степени связанности). Полоса сложной формы при $1050-1081\text{ см}^{-1}$ – $\delta(-\text{OH})$. Физически сорбированный оксидом CO_2 фиксируется только в образце $\text{CeO}_2(3)$.

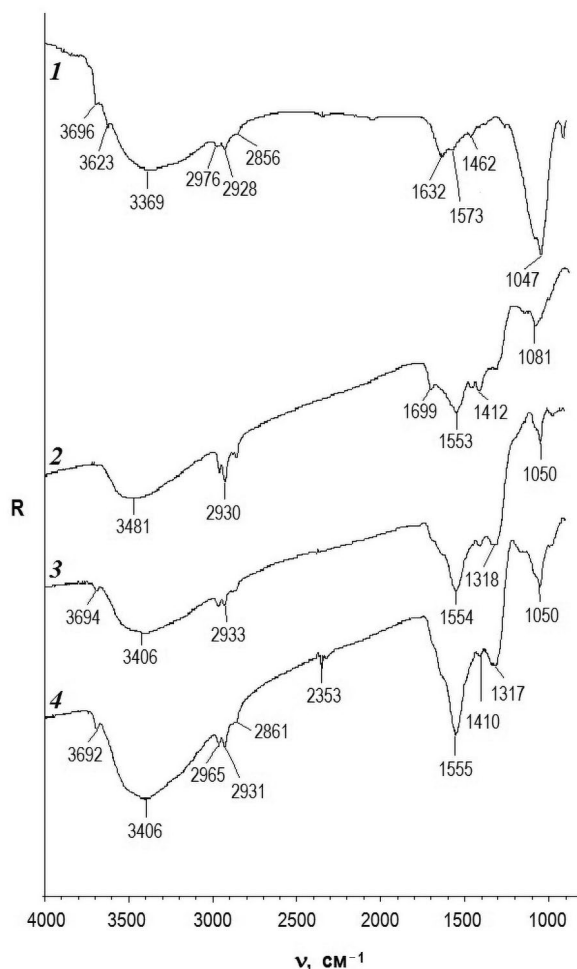


Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1 – CeO_2^* [27], 2 – $\text{CeO}_2(1)$, 3 – $\text{CeO}_2(2)$, 4 – $\text{CeO}_2(3)$.

Обращает на себя внимание появление в спектрах $\text{CeO}_2(1)–(3)$ полос поглощения в области $2800–3000\text{ см}^{-1}$. Их обычно относят либо к валентным колебания метиленовых (CH_2) и метиновых (CH) групп, либо к валентным колебаниям $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ [28]. При этом, по данным элементного анализа, содержание углерода в образцах составило $0.10–0.12\text{ мас. \%}$, т. е. практически следовые количества. Отсутствие полос в области $2800–3000\text{ см}^{-1}$ в спектрах $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$ (рис. 1) указывает на то, что легколетучие органические соединения и(или) углекислый газ были захвачены оксидом из атмосферы после удаления солевой оболочки.

В ряду образцов $\text{CeO}_2(1)–(3)$ интенсивность полос поглощения $\nu(-\text{OH}+\text{H}_2\text{O})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и $\delta(-\text{OH})$ увеличивается, что, очевидно, свидетельствует об увеличении дисперсности частиц оксида. Сравнивая интенсивность полос $\delta(-\text{OH})$

в спектрах $\text{CeO}_2(1)–(3)$ и $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$, можно заключить, что частицы оксида в $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$ обладают менее развитым гидроксильным покровом. Следует отметить совпадение частоты максимума доминирующей полосы (1553 см^{-1}) в области $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в спектрах $\text{CeO}_2(1)–(3)$ с таковой в спектре ксерогеля диоксида циркония [29]. В последнем случае данный пик связывают с деформационными колебаниями мостиковой воды, координированной двумя атомами циркония [30]. Можно предположить, что и на поверхности образцов $\text{CeO}_2(1)–(3)$ координация H_2O происходит аналогично.

Для сравнения на рис. 2 приведен спектр CeO_2^* , синтезированного без добавления хлорида натрия [27]. В спектре CeO_2^* , как и в спектрах $\text{CeO}_2(1)–(3)$, присутствуют полосы в области $2800–3000\text{ см}^{-1}$. Наиболее интенсивная полоса в области $\delta(\text{H}_2\text{O})$ в спектре CeO_2^* имеет максимум 1632 см^{-1} в отличие от 1553 см^{-1} в $\text{CeO}_2(1)–(3)$. Это указывает на то, что расположение сорбционных центров и их энергетические параметры у материала из ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ не идентичны. Полоса поглощения $\delta(-\text{OH})$ в спектре CeO_2^* имеет большую интенсивность относительно таковой в спектрах $\text{CeO}_2(1)–(3)$, т. е. на поверхности всех образцов $\text{CeO}_2(1)–(3)$ содержится меньшее количество гидроксильных групп. Однако содержание сорбированной воды разной степени связанности ($\delta(\text{H}_2\text{O})$) в образцах $\text{CeO}_2(1)–(3)$ больше, чем в CeO_2^* .

Таким образом, присутствие при синтезе диоксида церия NaCl оказывает влияние на характеристики гидроксильно-гидратного покрова в конечном продукте.

На рис. 3 приведены УФ-спектры CeO_2^* и $\text{CeO}_2(1)–(3)$. Как известно [31–33], пики поглощения $\text{Ce}(\text{III})$ находятся в диапазоне длин волн $230–260\text{ нм}$, а $\text{Ce}(\text{IV})$ в диапазоне $300–380\text{ нм}$. Присутствие $\text{Ce}(\text{III})$ в образцах $\text{CeO}_2(1)–(3)$ в отличие от образца CeO_2^* не фиксируется. По-видимому, $\text{Ce}(\text{III})$ в образцах $\text{CeO}_2(1)–(3)$ отсутствует либо его содержание ниже предела чувствительности спектроскопического метода.

На дифрактограммах образцов $\text{CeO}_2(1)–(3)$ (рис. 4) в интервале $2\theta = 30^\circ–68^\circ$ присутствуют четыре дифракционных пика (111, 200, 220 и 311), соответствующих гранцентрированной кубической кристаллической структуре церинита. Соотношение интенсивностей пика 111 в образцах $\text{CeO}_2(1)–(3)$ составило $1 : 0.93 : 0.91$. Таким образом, в ряду $\text{CeO}_2(1)–(3)$ происходит увеличение доли частиц оксида, не фиксируемых

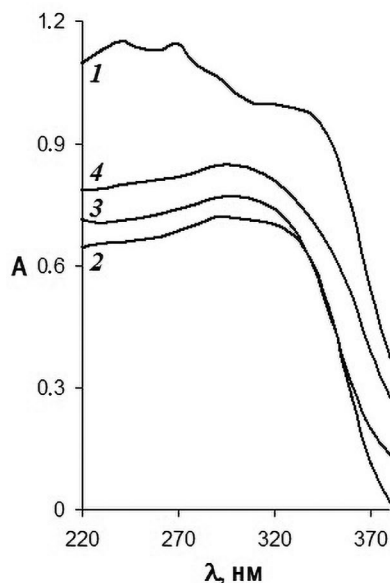


Рис. 3. УФ-спектры (спектры поглощения) образцов: 1 – CeO_2^* [27], 2 – $\text{CeO}_2(1)$, 3 – $\text{CeO}_2(2)$, 4 – $\text{CeO}_2(3)$.

методом РФА (аморфная фаза). В CeO_2^* присутствие аморфной фазы не обнаружено [27].

На рис. 5 приведены микрофотографии образцов $\text{CeO}_2(1)$ –(3). Все образцы имеют вид фрагментов исходных волокон целлюлозы длиной до 75 мкм при толщине до 10 мкм (рис. 5а). Они состоят из двух типов частиц. Первый тип – шаровидные частицы диаметром 15–40 нм (рис. 5б). Аналогичные частицы были единственными в образце CeO_2^* [27]. Визуально в ряду $\text{CeO}_2(1)$ –(3) диаметр частиц уменьшается. Частицы первого типа в материале агрегированы в неупорядоченные скопления. Второй тип – частицы диаметром 30–200 нм с формой, близкой к сферической, и “шероховатой” поверхностью (рис. 5в). При более высоком разрешении обнаруживается, что данные частицы являются агрегатами. Их пористую поверхность формируют высокодисперсные частицы диаметром 1.5–2.2 нм (рис. 5г–5е). Разброс по размерам как сферических агрегатов, так и высокодисперсных частиц, агрегированных на их поверхности, во всех образцах $\text{CeO}_2(1)$ –(3) одинаков (рис. 5г–5е). Основной массив частиц (75–80%) в $\text{CeO}_2(1)$ –(3) имеет размеры 30–110 нм. Следует отметить, что фиксируемые в $\text{CeO}_2(1)$ –(3) сферические агрегаты полностью отсутствуют в CeO_2^* .

Таким образом, образование сферических агрегатов является результатом присутствия при синтезе хлорида натрия. Очевидно, что после выгорания целлюлозы в условиях продолжающегося высокотемпературного воздействия

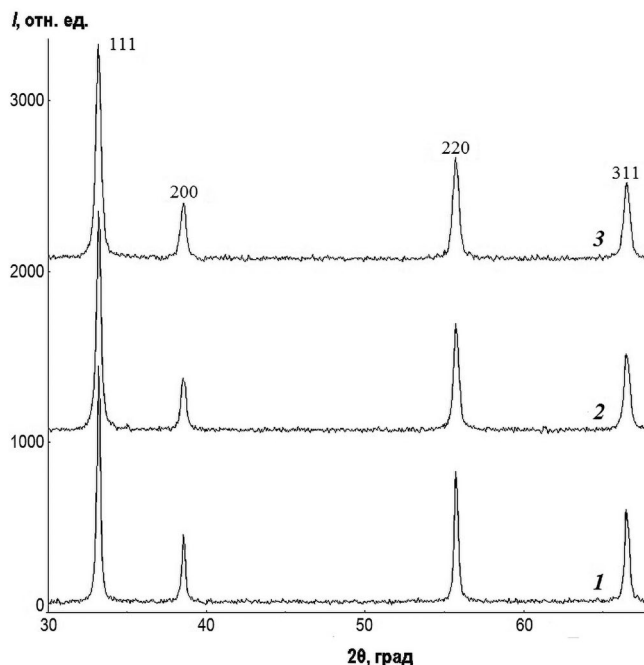


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов: 1 – $\text{CeO}_2(1)$, 2 – $\text{CeO}_2(2)$, 3 – $\text{CeO}_2(3)$.

только те высокодисперсные частицы оксида, которые имеют солевую оболочку, защищены от дальнейшего укрупнения. В случае отсутствия защитной оболочки, как на образце CeO_2^* , размер кристаллитов увеличивается до 15–40 нм. Ранее [27] при пиролизе композита ПЦ/сахароза/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, когда в роли защитной оболочки выступал карбонизат из сахарозы, частицам CeO_2 также удавалось сохраниться в высокодисперсном состоянии (1–2.5 нм).

При промывке образцов $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)$ –(3) солевая оболочка удаляется и частицы оксида начинают объединяться между собой, формируя сферические агрегаты. Образование агрегатов происходит по гидроксильным группам поверхности частиц. Так как частицы сферические, каждая пара частиц образует только одну связь $\text{Ce}-\text{O}-\text{Ce}$.

Визуально, на основании данных электронной микроскопии, можно констатировать, что количество частиц первого типа в ряду $\text{CeO}_2(1)$ –(3) уменьшается. Так, в образце $\text{CeO}_2(1)$ они составляют ~30% образований, а в $\text{CeO}_2(2)$ и $\text{CeO}_2(3)$ – <5%. Сферические агрегаты могут состоять как только из одних высокодисперсных частиц, так и из частиц первого типа, покрытых одним или несколькими слоями высокодисперсных частиц. Вследствие этого достоверные данные о соотно-

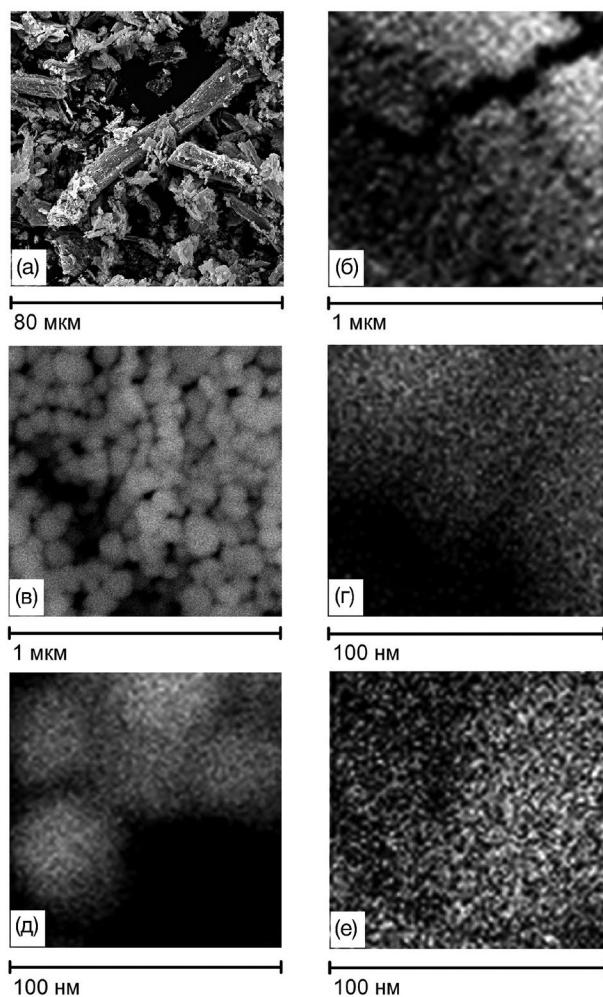


Рис. 5. Микрофотографии образцов $\text{CeO}_2(1)$ (а–г), $\text{CeO}_2(2)$ (д), $\text{CeO}_2(3)$ (е).

шении в материале частиц первого типа и высокодисперсных частиц получить затруднительно.

Оценка влияния добавки хлорида натрия при синтезе CeO_2 на каталитические свойства оксида проведена с использованием модельной реакции распада пероксида водорода. Кинетические результаты приведены на рис. 6. Наименьшую каталитическую активность проявил CeO_2^* – образец, в синтезе которого NaCl не использовался [27]. Активность в модельном процессе у образцов $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$ выше, чем у $\text{CeO}_2(1)–(3)$. В рядах $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$ и $\text{CeO}_2(1)–(3)$ активность растет. Следует отметить, что присутствие хлорида натрия в реакции распада H_2O_2 не оказывает влияния на процесс. Таким образом, рост содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ приводит к росту каталитической активности синтезированного материала.

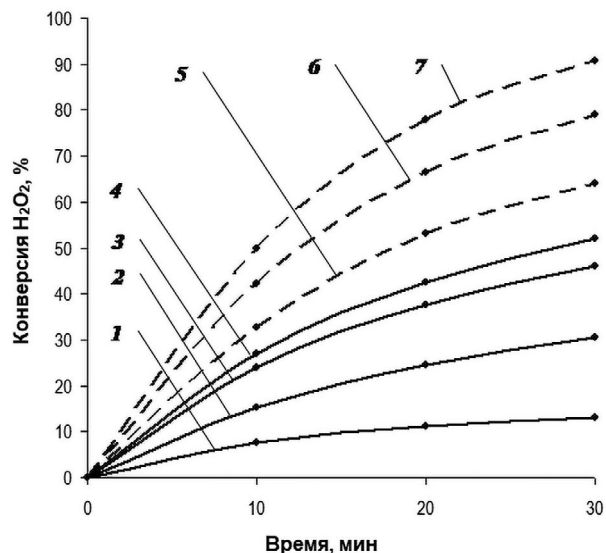


Рис. 6. Кинетические кривые конверсии пероксида водорода на образцах: 1 – CeO_2^* [27], 2 – $\text{CeO}_2(1)$, 3 – $\text{CeO}_2(2)$, 4 – $\text{CeO}_2(3)$, 5 – $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)$, 6 – $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(2)$, 7 – $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(3)$.

Каталитическая активность напрямую связана с дисперсностью частиц: чем меньше размеры частиц, тем большей активностью они обладают. Из результатов микроскопического исследования следует, что наибольшей дисперсностью (1.5–2.2 нм) обладают частицы, расположенные на поверхности сферических агрегатов. Очевидно, появление сферических агрегатов и рост их доли в общем количестве частиц обуславливает рост активности в ряду $\text{CeO}_2^*–\text{CeO}_2(1)–\text{CeO}_2(2)–\text{CeO}_2(3)$. В $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$ активным началом выступают высокодисперсные частицы оксида, еще не объединенные в агрегаты, чем и можно объяснить более высокую активность данных образцов относительно $\text{CeO}_2(1)–(3)$.

На основании данных рис. 6 был проведен расчет начальной скорости распада пероксида водорода ω_0 на синтезированных образцах. Зависимость ω_0 от содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ представлена на рис. 7. Для образцов CeO_2^* и $\text{CeO}_2(1)–(3)$ зависимость ω_0 имеет характер, близкий к прямопропорциональному (рис. 7). Соответственно, можно утверждать, что с ростом содержания хлорида натрия на стадии синтеза происходит практически пропорциональный рост доли высокодисперсных частиц.

Начальная скорость распада пероксида водорода при переходе от $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)–(3)$ к соответствующим образцам $\text{CeO}_2(1)–(3)$ уменьшается практически на одинаковую величину (в

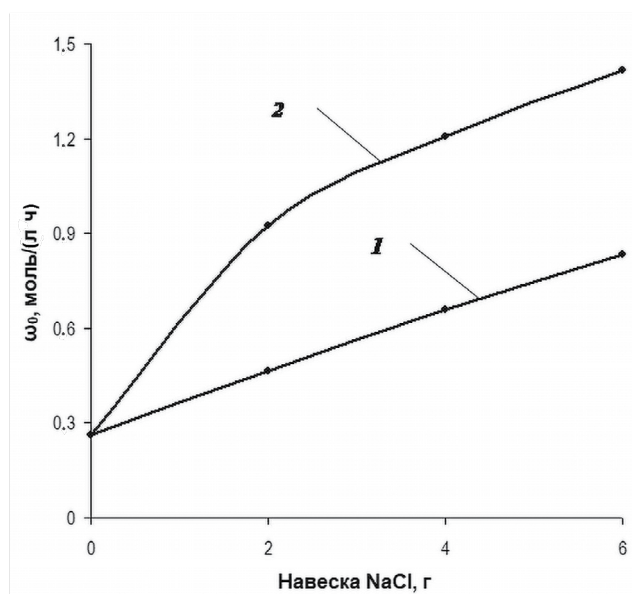


Рис. 7. Зависимости начальной скорости распада пероксида водорода от массы навески хлорида натрия для образцов: 1 – CeO_2 * [27], $\text{CeO}_2(1)-(3)$; 2 – $\text{CeO}_2/\text{NaCl}(1)-(3)$.

1.8 ± 1 раза) (рис. 7). Это указывает на то, что во всех случаях в снижении активности задействован один фактор. Очевидно, данным фактором выступает образование агрегатов. Объединение частиц в агрегаты приводит к тому, что часть частиц становится недоступной для взаимодействия с субстратом. Можно предположить, что доля таких частиц составляет $\sim 50\%$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза нанопорошка CeO_2 с использованием композита ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$. Установлено, что CeO_2 присутствует в виде церианита и аморфной фазы. Зафиксировано присутствие в нанопорошке частиц CeO_2 двух типоразмеров: диаметром 15–40 и 1.5–2.2 нм. Частицы первого типа объединены в бесформенные образования. Частицы второго типа формируют поверхность агрегатов сферической формы. С ростом содержания NaCl в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ доля сферических агрегатов и аморфной фазы в нанопорошке увеличивается. Размеры самих сферических агрегатов и частиц, составляющих их поверхность, практически не зависят от содержания хлорида натрия в исходном композите. С ростом содержания хлорида натрия в ПЦ/ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{NaCl}$ толщина гидроксильно-гидратного покрова в CeO_2 увеличивается. Наличие фазы $\text{Ce}(\text{III})$ в материале не обнаружено. Углеродсодержащие примеси в

нанопорошки попадают из атмосферы. Каталитическая активность нанопорошка CeO_2 в модельной реакции распада пероксида водорода увеличивается пропорционально росту содержания хлорида натрия в исходном композите.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания (тема № гос. рег. 124020200072-0).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вашук В.В., Цозел Й, Шельтер М., Шперлинг Е., Поссекрэдт Ю., Василечко Л.О., Мацукевич И.В., Крутько Н.П., Гут У, Мертиг М. Нанокпозиционная керамика на основе оксидов магния, церия и самария // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 12. С. 1124–1134. <https://doi.org/10.1134/S0424857018140116>
2. Chen J., Feng W., Zhao W. Anion-doped CeO_2 for High-performance Lithium-sulfur Batteries // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 584. P. 152613. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152613>
3. Li Y., Liu H.-Y., Shi L.-N., Zhu Y.-R., Yi T.-F. Improved Lithium Storage Performance of CeO_2 -decorated $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ Material as an Anode for Li-ion Battery // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 101. P. 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.06.019>
4. Qian G., Baccaro S., Guerra A., Xiaoluan L., Shuanglong Y., Iurlaro G., Chen G. Gamma Irradiation Effects on ZnO-based Scintillating Glasses Containing CeO_2 and/or TiO_2 // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B: Beam Interact. Mater. At. 2007. V. 262. № 2. P. 276–280. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.06.005>
5. Marzouk S.Y., Ezz-Eldin F.M. Optical Study of Ce^{3+} Ion in Gamma-irradiated Binary Barium-borate Glasses // Phys. B Condens. Matter. 2008. V. 403. № 18. P. 3307–3315. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.041>
6. Садливская М. В., Михеева Н. Н., Зайковский В. И., Мамонтова Г. В. Влияние способа получения на структуру катализаторов Ag-CeO_2 и их активность в окислении сажи // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 4. С. 464–470. <https://doi.org/10.1134/S0453881119040178>
7. Черных М.В., Михеева Н.Н., Зайковский В.И., Мамонтов Г.В. Катализаторы на основе CeO_2 для сорбционно-каталитического окисления толуола // Материалы IV Российско-

- го конгресса по катализу “РОСКАТАЛИЗ” (20–25 сентября). Казань. 2021 С. 548–549. <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/koha:000891776>
8. *Chen H., Ding Z., Yan J., Hou M., Bi Y.* One-pot Hydrothermal Synthesis of a Novel Pt@CeO₂ Nanocomposite for Water-gas Shift Reaction // *Catal. Commun.* 2021. V. 149. P. 106206. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106206>
 9. *Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Popov A.L., Kalinkin A.L., Ivanov V.K.* New Facets of Nanozyme Activity of Ceria: Lipo- and Phospholipoperoxidase-Like Behaviour of CeO₂ Nanoparticles // *RSC Adv.* 2021. V. 11(56). P. 35351–35360. <https://doi.org/10.1039/d1ra06730c>
 10. *Abramova A.V., Abramov V.O., Fedulov I.S., Baranchikov A.E., Kozlov D.A., Veselova V.O., Kameneva S.V., Ivanov V.K., Cravotto G.* Strong Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Coated with Ceria Nanoparticles under high power ultrasound // *Nanomaterials.* 2021. V. 11(10). P. 2704. <https://doi.org/10.3390/nano11102704>
 11. *Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Ivanov V.K.* Prooxidant Potential of CeO₂ Nanoparticles towards Hydrogen Peroxide // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2021. V. 12. P. 283–290. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-283-290>
 12. *Popov A.L., Andreeva V.V., Khohlov N.V., Kamenskikh K.A., Gavriilyuk V.B., Ivanov V.K.* Comprehensive Cytotoxicity Analysis of Polysaccharide Hydrogel Modified with Cerium Oxide Nanoparticles for Wound Healing Application // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2021. V. 12. № 3. P. 329–335. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2021-12-3-329-335>
 13. *Shcherbakov A.B., Reukov V.V., Yakimansky A.V., Krasnopeeva E.L., Ivanova O.S., Popov A.L., Ivanov V.K.* CeO₂ Nanoparticle-Containing Polymers for Biomedical Applications: a Review // *Polymers.* 2021. V. 13(6). P. 924. <https://doi.org/10.3390/polym13060924>
 14. *Popov A.L., Kolmanovich D.D., Popova N.R., Sorokina S.S., Ivanova O.S., Chukavin N.N., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O., Kalashnikova S.A., Ivanov V.K.* Synthesis and Biocompatibility Study of Ceria-Mildronate Nanocomposite in vitro // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2022. V. 13(1). P. 96–103. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2022-13-1-96-103>
 15. *Кузнецова М.Н., Жилкина В.Ю.* Наночастицы оксида церия. Применение и оценка токсичности наночастиц оксида церия // *Фармацевтическое дело и технология лекарств.* 2021. № 2. С. 38–43. <https://doi.org/10.33920/med-13-2102-02>
 16. *Fudala A.Y., Salih W.M., Alkazaz F.F.* Synthesis Different Sizes of Cerium Oxide CeO₂ Nanoparticles by Using Different Concentrations of Precursor via Sol–Gel Method // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 49. № 7. P. 2786–2792. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.452>
 17. *Maria Magdalane C., Kaviyarasu K., Siddhardha B., Ramalingam G.* Synthesis and Characterization of CeO₂ Nanoparticles by Hydrothermal Method // *Mater. Today: Proc.* 2020. V. 36. № 2. P. 130–132. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.283>
 18. *Pastor-Pérez L., Ramos-Fernández E.V., Sepúlveda-Escribano A.* Effect of the CeO₂ Synthesis Method on the Behaviour of Pt/CeO₂ Catalysis for the Water-Gas Shift Reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. № 39. P. 21837–21846. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.206>
 19. *Syed Khadar Y.A., Balamurugan A., Devarajan V.P., Subramanian R., Dinesh Kumar. S.* Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of Cobalt Doped Cerium Oxide (CeO₂ : Co) Nanoparticles by Using Hydrothermal Method // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 1. P. 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.12.005>
 20. *Bugrov A.N., Vorobiov V.K., Sokolova M.P., Kopitsa G.P., Bolshakov S.A., Smirnov M.A.* Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nanostructures and Their Electrochemical Properties // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2020. V. 11. № 3. P. 355–364. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-355-364>
 21. *Chen H., Ding Z., Yan J., Hou M., Bi Y.* One-pot Hydrothermal Synthesis of a Novel Pt@CeO₂ Nanocomposite for Water-Gas Shift Reaction // *Catal. Commun.* 2021. V. 149. P. 106206. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106206>
 22. *Kockrick E., Schrage C., Grigas A., Geiger D., Kaskel S.* Synthesis and Catalytic Properties of Microemulsion-Derived Cerium Oxide Nanoparticles. // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 1614–1620. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.04.036>
 23. *Максимчук Н.В., Шмырева А.Н., Борисов А.В.* Свойства и практическое применение нанокристаллических пленок оксида церия // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* 2010. № 5–6. С. 54–59.
 24. *Абдуллин Х.А., Кемельбекова А.Е., Лисицын В.М., Мухамедшина Д.М., Немкаева Р.Р., Тулегенова А.Т.* Аэрозольный синтез высокодисперсного люминофора Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ с интенсивной фотолюминесценцией // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. № 10. С. 1884–1889. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.10.48265.501>
 25. *Huang J.-J., Wang C.-C., Jin L.-T., Chen F., Chen Z.-G.* Synthesis of Biomorphic Hierarchical CeO₂ Microtube with Enhanced Catalytic Activity // *TNMSC.* 2017. V. 27. № 3. P. 578–583. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60064-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60064-5)
 26. *Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Исаева Е.И.* Синтез и фотокаталитическая активность

- волокнистых наноструктур оксида церия(IV) // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 2. С. 308–314.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X20020183>
27. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В. Синтез CeO_2 и CeO_2/C с использованием в качестве темплата порошковой целлюлозы и порошковой целлюлозы–сахарозы // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 867–876.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602231>
28. Кравцов А.А., Блинов А.В., Ясная М.А., Семенова Н.С. Исследование влияния типа прекурсора на структуру и фазовый состав наноразмерного CeO_2 , синтезированного золь-гель методом // Вестн. Самар. гос. техн. ун-та. Сер. Технические науки. 2015. № 3(47). С. 208–212.
29. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Валова М.С., Корякова О.В., Паршина Е.В., Петров Л.А. Ксерогель диоксида циркония, модифицированный порошковой целлюлозой // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 12. С. 1971–1975.
30. Кузнецова О.В., Харчук В.Г., Корякова О.В., Петров Л.А. Активность гидрогеля диоксида циркония в реакции жидкофазного окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона // Аналитика и контроль. 2006. Т. 10. № 2. С. 126–130.
31. Hu Z, Haneklaus S.H., Sparovek G, Schnug E. Rare Earth Elements in Soils // Commun. Soil Sci. Plant Anal. 2006. V. 37. № 9–10. P. 1381–1420.
<https://doi.org/10.1080/00103620600628680>
32. Стоянов А.О., Стоянова И.В., Чивирева Н.А. Антонович В.П. Методы определения разновалентных форм церия и европия (обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2013. Т. 8. № 3. С. 104–118.
33. Халипова О.С. Технология получения оксидных систем $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$ в тонкопленочном и дисперсном состояниях из пленкообразующих растворов и их свойства. Автореф. дис. ... к.т.н. Томск. 2014. 22 с.

УДК 544.014: 546.05

МЕТОДЫ СИНТЕЗА $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$

© 2024 г. А. А. Гусев^{1, *}, И. П. Раевский²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

²Научно-исследовательский институт физики и физический факультет Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

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

Поступила в редакцию 30.11.2023

После доработки 24.01.2024 г.

Принята к публикации 25.01.2024 г.

Описаны различные методы синтеза индий-танталата свинца: синтез $\text{Pb}_2\text{InTaO}_6$ из оксидов без использования стабилизирующих добавок; обжиг образцов от 2 до 8 ч и закалка образцов; горячее прессование; синтез с использованием предварительно синтезированного при разных температурах прекурсора InTaO_4 ; синтез $\text{Pb}_2\text{InTaO}_6$, стабилизированного оксидом бора. Изучено влияние механоактивации на синтез индий-танталата свинца и на формирование перовскитной и пироклорной фаз как в процессе механохимического синтеза, так и при последующем обжиге. Показано, что определяющим фактором для синтеза является выбор условий подготовки шихты для спекания. Проведено сравнение различных способов такой подготовки, отличающихся порядком механической активации и условиями введения компонентов. Установлены оптимальные условия, позволяющие получить пьезокерамику с наибольшим количеством фазы перовскита и максимальной плотностью.

Ключевые слова: механоактивация, механохимический синтез, индий-танталат свинца, кристаллическая структура, перовскит, пироклор, спекание, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24030111, **EDN:** LKIXRN

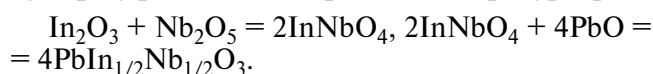
ВВЕДЕНИЕ

Пьезокерамика находит широкое применение на транспорте, в энергетике, в космической, лазерной технике, микроэлектронике, в оптических инструментах. Она является также перспективной основой для создания керамических конденсаторных, пьезоэлектрических, пьезоэлектрических и позисторных материалов. При этом получение однофазных перовскитов чрезвычайно важно, т.к. наличие в керамике фазы пироклора заметно снижает ее технические характеристики.

Известны способы получения однофазного индий-ниобата свинца $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PIN) со структурой перовскита, описанные в работе [1].

1. Спекание из оксидов при 1050 и 1100°C в течение 4 ч. Для стабилизации структуры перовскита вводили 2–10% Li_2CO_3 сверх стехиометрии.

2. Синтез $\text{PbIn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ через промежуточную фазу ранее синтезированного прекурсора:



Все эти методы также были использованы для синтеза однофазного $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PIT), однако безуспешно, т.е. получить однофазный $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ со структурой перовскита данными способами не удалось.

Известен способ получения индий-танталата свинца со структурой перовскита путем выращивания кристаллов из расплава [2]. В качестве стабилизатора структуры вводился V_2O_5 . При этом была получена смесь фаз пироклора и перовскита. При молярном соотношении In и Ta 1 : 1 были получены только кристаллы пироклора. Введение вдвое большего количества In_2O_3 в исходную смесь позволяет вырастить смесь кристаллов пироклора и перовскита. Они отличаются по цвету и форме, поэтому под микроскопом их можно рассортировать. Прозрачные светло-желтые и

мелкие ($0.3 \times 0.3 \times 0.2$ мм) кристаллы кубовидной формы имели структуру перовскита. Кристаллы со структурой пироклора были темно-зелеными и имели форму пирамиды или октаэдра. Недостатком данного способа является невозможность получения однофазного индий-тантала свинца со структурой перовскита. Требуется дополнительная сортировка кристаллов. И совершенно не понятно, как из мелких кристаллов изготовить изделие для промышленного применения и сохранится ли при этом структура перовскита.

Еще один способ получения индий-тантала свинца со структурой перовскита описан в работах [3, 4]. Сначала проводили спекание соединения InTaO_4 путем прокаливании In_2O_3 и Ta_2O_5 при 1200°C в течение 24 ч с последующей заливкой расплавленным PbO для образования стехиометрического композита. Затем спекание в устройстве быстрого обжига, которое состоит из трубчатой печи и системы внешнего привода, позволяющего перемещать тигель с образцом в печь. Спекание проводят в течение 1 мин при температуре 1050°C , а нагрев осуществляется с помощью лазера. Данные дифрактометрии подтверждают, что образец является однофазным. Плотность полученной керамики составляла около 92% от теоретической. Размеры образца, толщина образца 0.15 мм, диаметр 4 мм. Недостатками данного технического решения являются длительность процесса подготовки образцов для спекания, невозможность получения объемных образцов.

Данные о других способах получения однофазного $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ со структурой перовскита в литературе отсутствуют.

Целью данной работы является изучение возможности получения $\text{PbIn}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ с максимально возможным количеством фазы перовскита с использованием механохимического синтеза и последующего спекания в виде объемных образцов, пригодных для получения изделий, используемых в промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными реагентами для синтеза служили порошки In_2O_3 , Ta_2O_5 , V_2O_3 и PbO качества не хуже “х.ч.”.

Смеси порошков активировались в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 [5] в стальных барабанах объемом 200 мл в воздушной атмосфере при ускорении шаров 40g. Для активации использовали стальные шары диа-

метром 8 мм, их общая масса составляла 200 г, отношение массы вещества к массе шаров 1 : 20. Для предотвращения намолта железа (может достигать 1–2 мас. %) проводили футеровку шаров и барабанов в процессе предварительной активации материала в течение нескольких секунд, затем удаляли этот материал из барабанов. При этом на стенках барабанов и шарах остается налипший материал, который предотвращает дальнейший намолт железа. В этом случае намолт железа составляет сотые доли процента [6].

Рентгенофазовый анализ исходных реагентов, образующихся продуктов активации до и после термической обработки проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение, схема фокусировки по Брэггу–Брентано), а также на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Расчет содержания фаз перовскита и пироклора осуществлялся с помощью программы Powder-Cell 2.4. Точность расчетов, выдаваемая программой, имела один знак после запятой. Мы округляли величину до целого значения. Однако при расчете соотношения фаз по интегральным интенсивностям двух главных рефлексов, измеряемым другими программами (например, Origin), погрешность достигала 2%. Полагаем, что это реальная величина погрешности.

Взвешивание осуществлялось на весах UW 220H фирмы SHIMATZU с точностью 0.001 г, геометрические размеры образцов определялись с помощью микрометра с точностью 0.01 мм. Из механически активированных порошков прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 и толщиной около 2 мм. Образцы прессовались на гидравлическом прессе с усилием 1 ГПа без использования пластификатора. Обжиг образцов осуществлялся в печи ПВК-1,4-8. Скорость нагрева печи до температуры 600°C составляла $20^\circ\text{C}/\text{мин}$, выше 600°C – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. При всех заданных температурах образцы обжигались в течение 2 ч, за исключением специально указанных случаев. Охлаждение образцов проходило вместе с печью после ее выключения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез $\text{Pb}_2\text{InTaO}_6$ из оксидов. Оксиды In_2O_3 и Ta_2O_5 перемешивали в ступке, затем активировали в течение 20 мин. В полученный материал добавляли PbO (3 мас. % сверх стехиометрии для предотвращения потерь свинца при спекании), тщательно перемешивали в ступке, после чего порошки активировали в течение 10 и 25 мин.

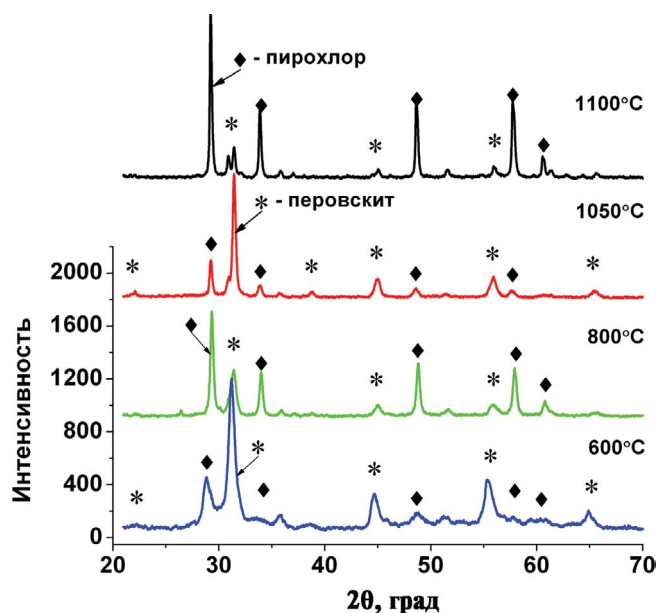


Рис. 1. Дифрактограммы образцов после 10 мин активации и обжига при температурах 600, 800, 1050, 1100°C.

Через каждые 5 мин активации барабаны открывали, порошок высыпали, со стенок барабанов соскабливали налипший продукт, затем все усредняли, возвращали в барабан и продолжали процесс. Из активированного порошка были спрессованы образцы диаметром 10 мм массой около 0.8 г, которые обжигали в интервале температур 600–1100°C.

Как следует из представленных дифрактограмм (рис. 1), у образцов, активированных в течение 10 мин, во всем диапазоне температур обжига формируется двухфазная система перов-

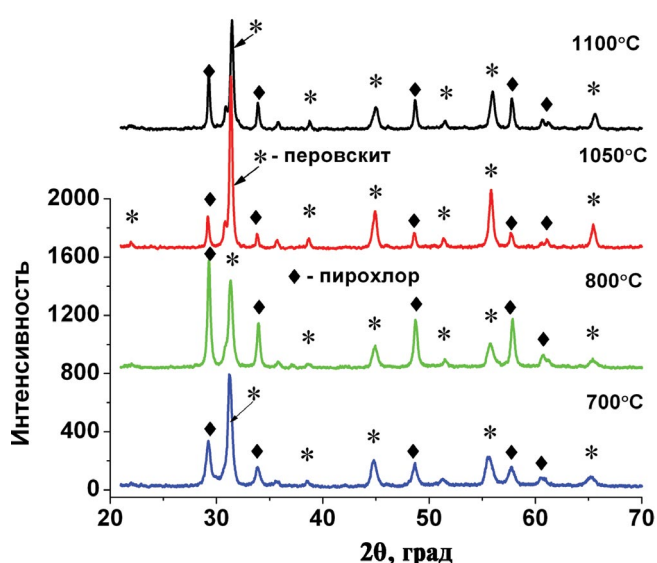


Рис. 2. Дифрактограммы образцов после 25 мин активации и обжига при температурах 700, 800, 1050, 1100°C.

скит–пирохлор. Наименьшее количество фазы пирохлора содержится в образцах после обжига при температуре 1050°C. Эти образцы имеют также наибольшую плотность.

Как следует из представленных дифрактограмм (рис. 2), у образцов, активированных в течение 25 мин, также во всем диапазоне температур обжига формируется двухфазная система перовскит–пирохлор. Наименьшее количество фазы пирохлора, как и у образцов, активированных в течение 10 мин, содержится в образцах после их обжига при температуре 1050°C. Эти образцы также имеют наибольшую плотность.

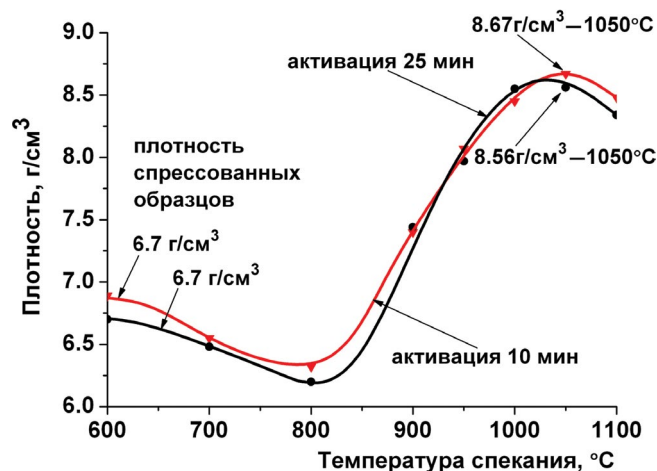


Рис. 3. Зависимости плотности образцов от температуры спекания в течение 2 ч (остывание вместе с печью после ее выключения).

На рис. 3 представлены зависимости плотности образцов от температуры обжига. Видно, что графики практически параллельны друг другу, наиболее плотные образцы получены из шихты, активированной в течение 10 мин, поэтому для дальнейших исследований время активации было преимущественно ограничено 10 мин.

Обжиг образцов. Температура обжига 1050°C была выбрана в связи с тем, что ранее при этой температуре были получены наиболее плотные образцы с максимальным содержанием фазы перовскита. Как следует из представленных дифрактограмм (рис. 4), после 10 мин активации и обжига при температуре 1050°C с временем выдержки в течение 2, 6, 8 ч, а также закалки образца, полученного обжигом в течение 2 ч и извлеченного из горячей печи, не удастся получить однофазный продукт со структурой перовскита.

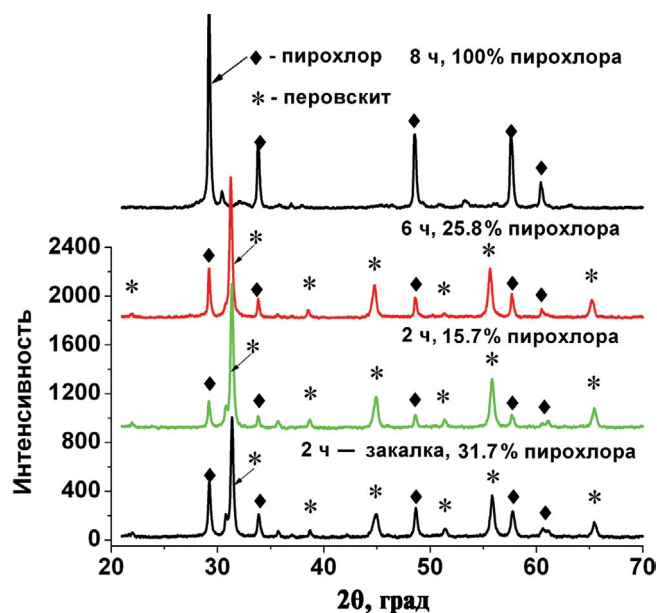


Рис. 4. Дифрактограммы образцов после 10 мин активации и обжига при температуре 1050°C и времени выдержки 2, 6, 8 ч (охлаждение вместе с печью после ее выключения; нижняя дифрактограмма снята с образца, полученного обжигом в течение 2 ч с последующей закалкой на воздухе).

Такая же тенденция сохраняется для образцов, полученных после активации в течение 25 мин.

Горячее прессование. Порошок, активированный в течение 25 мин, был запрессован в графитовую пресс-форму на ручном прессе. Чтобы исключить прилипание порошка к пресс-форме, в нее была вставлена графитовая “ткань”.

Горячее прессование выполнялось в среде аргона. Температура обжига измерялась пирометром и составляла 1000°C. Скорость нагрева составляла 50°C/мин, давление прессования 50 МПа. Температура обжига сохранялась постоянной в процессе усадки образца. Печь была выключена через 15 мин после прекращения усадки образца. Образец остывал вместе с печью. Пресс-форму с образцом извлекали из печи через 30 мин после ее выключения, ее температура составляла около 340°C.

Плотность полученного образца равнялась 8.47 г/см³, что составляет 88% от теоретической. На рис. 5 представлены дифрактограммы образцов после 25 мин активации и горячего прессования. Однако, как видно из нижней дифрактограммы, в образце появился углерод в виде графита. Т.е. образец прореагировал с графитовой тканью. На шлифованном образце интенсивность рефлексов фазы перовскита резко уменьшилась.

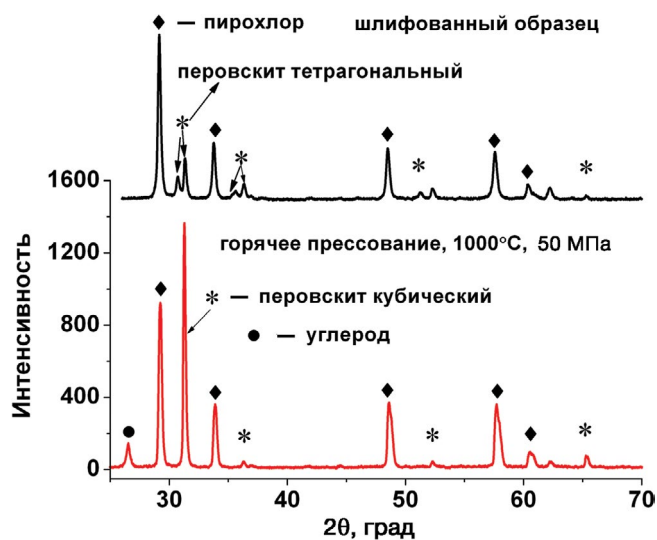


Рис. 5. Дифрактограммы образцов после 25 мин активации и горячего прессования при температуре 1000°C и давлении 50 МПа.

Синтез Pb_2InTaO_6 с использованием предварительно синтезированного прекурсора $InTaO_4$. Синтез прекурсора проводился в интервале температур 1000–1300°C. Продолжительность спекания — от 4 до 10 ч. Первый обжиг оксидов индия и тантала при температуре 1000°C в течение 4 ч показал (рис. 6), что танталат индия только начал образовываться. Присутствует значительное количество рефлексов исходных оксидов. Максимальное количество танталата индия (97%) удалось получить после обжига при 1300°C в течение 10 ч (рис. 6). Присутствовало также около 3% In_2O_3 . При более высоких температурах и больших временах синтез $InTaO_4$ не проводился.

В полученный после обжига при 1300°C $InTaO_4$ был добавлен оксид свинца и проведена механическая активация в течение 10 мин. Обжиг образцов осуществляли в интервале температур от 600 до 1300°C. На рис. 7 представлены дифрактограммы образцов после механической активации и обжига при 600, 1000, 1300°C. Как следует из представленных дифрактограмм, получить образцы с преобладанием структуры перовскита не удалось. Наибольшее количество фазы перовскита получено в случае обжига при 1000°C. В случае обжига при 1300°C получена практически однофазная структура пирохлора.

Наибольшее количество фазы перовскита (91%) образуется после обжига при 1150°C в течение 2 ч с использованием прекурсора, спеченного при 1100°C и еще содержащего исходные оксиды. Максимальная плотность образцов 8.1 г/см³

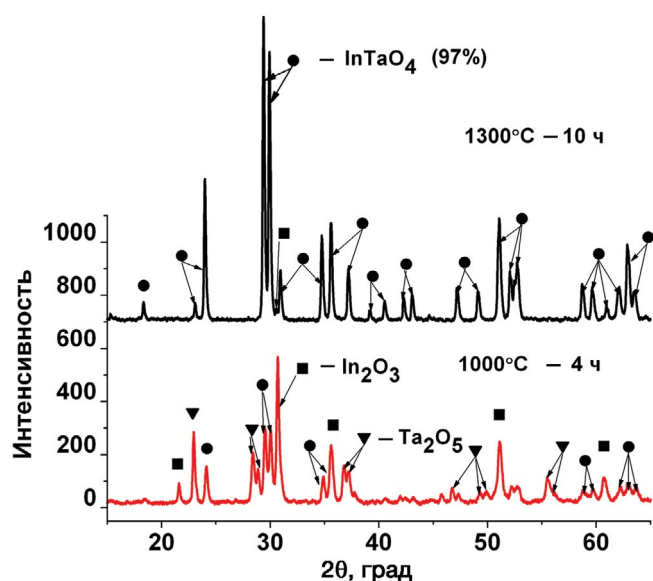


Рис. 6. Дифрактограммы образцов InTaO_4 после обжига исходных оксидов при 1000°C в течение 4 ч и при 1300°C в течение 10 ч.

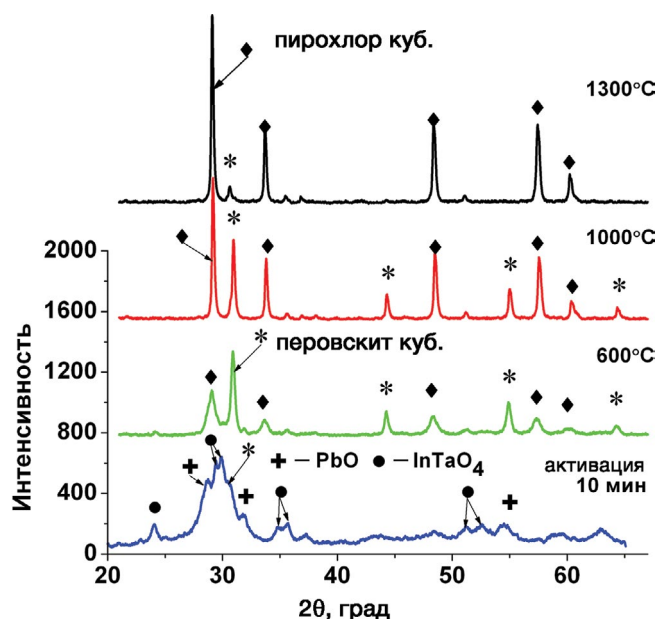


Рис. 7. Дифрактограммы образцов после механической активации и обжига при 600 , 1000 , 1300°C .

получена при 1150°C . Температуру 1100°C для синтеза InTaO_4 можно считать оптимальной.

Синтез стабилизированного оксидом бора $\text{Pb}_2\text{InTaO}_6$. Существуют литературные данные о возможности стабилизации структуры перовскита индий-танталата свинца оксидом бора [2].

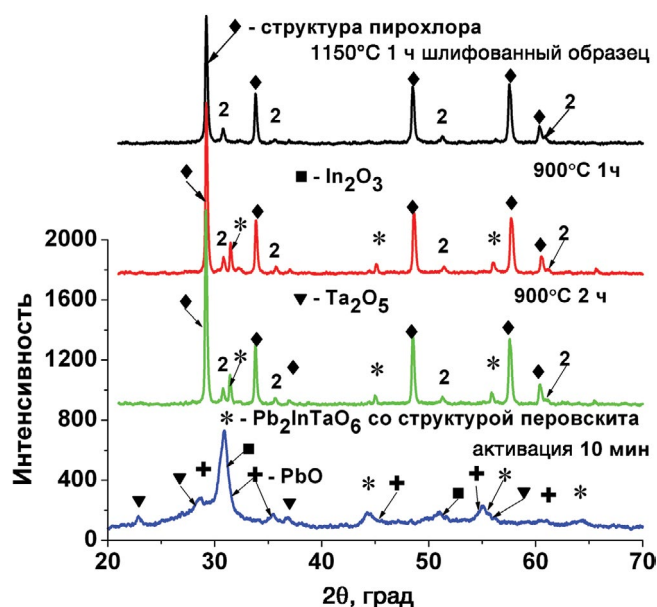


Рис. 8. Дифрактограммы образцов, содержащих 2 мас. % B_2O_3 , после механической активации (способ 1) в течение 10 мин и обжига в течение 2 ч при 900°C – нешлифованный образец, а также в течение 1 ч при 900°C – нешлифованный образец, при 1150°C – шлифованный образец (2 – Pb_3O_4).

Речь идет о вытяжке кристаллов из расплава. В результате получены кристаллы как перовскита, так и пирохлора. Было решено проверить влияние оксида бора на стабилизацию системы при использовании механической активации. Синтез проводился двумя способами. В обоих случаях добавлялось 2 мас. % оксида бора относительно стехиометрии, а оксида свинца – 3 мас. % сверх стехиометрии.

Способ 1. Сначала активировались предварительно усредненные в ступке оксиды индия и тантала в течение 5 мин. Затем порошок извлекался из барабана, в него добавлялись оксиды свинца и бора, все усреднялось в ступке и проводилась активация в течение 10 мин.

Как следует из полученных результатов (рис. 8), в процессе механической активации начинает зарождаться фаза перовскита, однако в образце присутствуют и все исходные оксиды. В образцах, спеченных в течение 2 ч и 1 ч при температуре 900°C , присутствуют 12–14% фазы перовскита, Pb_3O_4 (фаза 2) в количестве 9–7%, все остальное – структура пирохлора. Фаза Pb_3O_4 образуется при нагреве на воздухе исходного PbO : оксид свинца при нагреве до 330°C переходит в $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, при 370°C – в $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$, при 540°C – в Pb_3O_4 . Плотность полученных образцов 7.74 г/см^3 .

В случае обжига при высоких температурах количество фазы перовскита уменьшается до следовых количеств, а содержание Pb_3O_4 сохра-

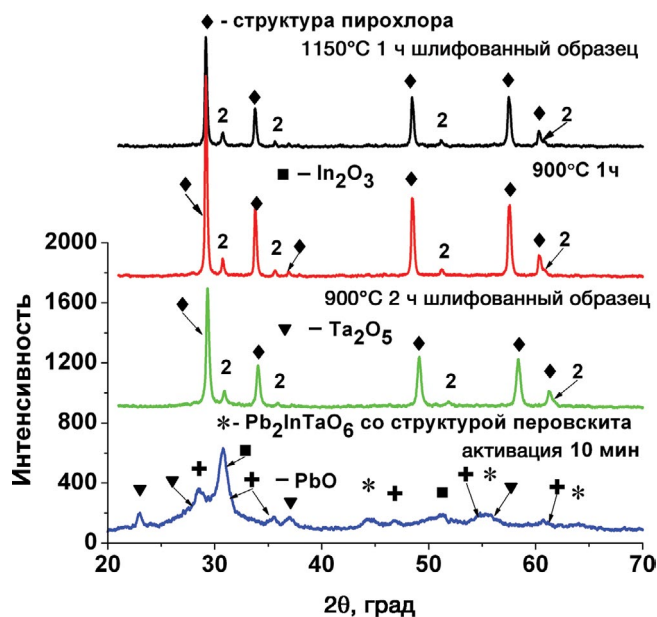


Рис. 9. Дифрактограммы образцов, содержащих 2 мас. % V_2O_5 , после механической активации (способ 2) в течение 10 мин и обжига в течение 2 ч при 900°C – шлифованный образец, а также в течение 1 ч при 900°C – нешлифованный образец, при 1150°C – шлифованный образец.

няется примерно в тех же пределах, как в нешлифованных, так и в шлифованных образцах.

Способ 2. Сначала активировались предварительно усредненные в ступке оксиды индия, тантала и бора в течение 5 мин, затем порошок извлекался из барабана, в него добавлялся оксид свинца, все перемешивалось и проводилась активация в течение 10 мин.

Как следует из полученных дифрактограмм (рис. 9), в процессе механической активации, как и в способе 1, начинает зарождаться фаза перовскита, однако в образце присутствуют и все исходные оксиды. В образцах, спеченных в течение как 2, так и 1 ч при всех температурах, фаза перовскита отсутствует полностью. Фаза Pb_3O_4 сохраняется в количестве 5–7% как в шлифованных, так и в нешлифованных образцах во всем диапазоне температур обжига, все остальное – структура пироклора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы различные методы подготовки шихты, изучено влияние механоактивации и последующего обжига на синтез индий-танталата свинца с целью определения наиболее эффективных методов синтеза.

При синтезе соединения Pb_2InTaO_6 из оксидов без использования стабилизирующих добавок при временах обжига от 2 до 8 ч и при закалке образцов удается получить соединение с максимальным количеством фазы перовскита 84% после обжига в течение 2 ч.

При синтезе Pb_2InTaO_6 из ранее синтезированного при 1100°C прекурсора $InTaO_4$, содержащего исходные оксиды, получено соединение с максимальным количеством фазы перовскита 91% после обжига в течение 2 ч.

При синтезе Pb_2InTaO_6 из ранее синтезированного при 1300°C прекурсора $InTaO_4$ получить образцы с преобладанием структуры перовскита не удалось. Напротив, была получена практически однофазная структура пироклора. Поэтому использовать температуру 1300°C для синтеза $InTaO_4$ нецелесообразно. Оптимальной можно считать температуру 1100°C .

При синтезе Pb_2InTaO_6 с использованием горячего прессования не удается получить продукт с преобладанием структуры перовскита.

При стабилизации структуры Pb_2InTaO_6 оксидом бора при всех вариантах механической активации и во всем интервале температур обжига получены образцы с преобладанием структуры пироклора.

Определено направление последующих исследований с целью получения однофазного перовскита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500062-4), а также при поддержке Госзадания Минобрнауки РФ, научный проект № FENW-2023-0015 (Грант № ГЗ0110/23-08-ИФ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groves P. Fabrication and Characterization of Ferroelectric Perovskite Lead Indium Niobate // *Ferroelectrics*. 1985. V. 65. P. 67–77. <https://doi.org/10.1080/00150198508008960>
2. Kania A. Crystallographic and Dielectric Properties of Flux Grown $PbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ ($B'B''$: InNb, InTa, YbNb,

- YbTa and MgW) Single Crystals //J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 2767–2773.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.02.024>
3. *Naohiko Yasuda, Susumu Imamura*. Preparation and Characterization of Perovskite Lead Indium Tantalate // *Ferroelectrics*. 1992. V. 126. №1. P. 109-114.
<https://doi.org/10.1080/00150199208227044>
 4. *Naohiko Yasuda, Hiroshi Inagak, Susumu Imamura*. Dielectric Properties of Perovskite Lead Indium Niobate and Tantalate Prepared by Fast Firing Technique // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1992. V. 31.P. L574.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.31.L574>
 5. *Аввакумов Е.Г., Поткин Ф.З., Самарин Р.И.* Планетарная мельница. Пат. SU 975068. 1982.
 6. *Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В.* Способ обработки диэлектрических материалов: Пат. SU 1375328. 1988.

УДК 541.123.6 + 549.76

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ $\text{LiF-KCl-KBr-LiKCrO}_4$ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

© 2024 г. М. А. Сухаренко^{1, *}, И. С. Портнова¹, А. С. Егорова¹,
И. К. Гаркушин¹, И. М. Кондратюк²

¹Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия
²Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, пр. И. Шамиля, 39-а, Махачкала, 367030 Россия

*e-mail: sukharenko_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 25.03.2024 г.

Принята к публикации 26.03.2024 г.

Исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF-KCl-KBr-LiKCrO}_4$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$. Экспериментальные исследования, проведенные методом дифференциального термического анализа, показали, что в стабильном тетраэдре кристаллизуются три твердые фазы: LiF , LiKCrO_4 и $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Непрерывный ряд твердых растворов является устойчивым, точки невариантных равновесий отсутствуют.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые равновесия, фазовые диаграммы, непрерывный ряд твердых растворов

DOI: 10.31857/S0002337X24030127, **EDN:** LKDIDP

ВВЕДЕНИЕ

Расплавляемые солевые смеси на основе галогенидов щелочных металлов находят применение не только в традиционных, но и в перспективных отраслях промышленности: высокотемпературный технологический нагрев, термическая обработка и отжиг стали, а также хранение тепла на солнечных тепловых электростанциях.

Большое количество исследований в настоящее время посвящается фазовым равновесиям в различных многокомпонентных системах: солевых [1–3], металлических [4–7], оксидных [8, 9], водных [10–13] и других [14]. Тем не менее, многие системы на основе галогенидов щелочных металлов остаются недостаточно хорошо изученными. Экспериментальное исследование данных систем методом дифференциального термического анализа (ДТА) перспективно как в прикладном отношении – для поиска составов новых материалов, так и в теоретическом – для пополнения базы данных по фазовым равновесиям в многокомпонентных солевых системах. В качестве объекта исследования в данной работе был выбран стабильный тетраэдр LiF-KCl-

KBr-LiKCrO_4 пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ было построено в работе [15]. Оно состоит из четырех стабильных пентатопов и стабильного гексатопа, разделенных четырьмя стабильными секущими тетраэдрами. Стабильный тетраэдр $\text{LiF-KCl-KBr-LiKCrO}_4$ является одним из четырех секущих тетраэдров пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ и состоит из четырех индивидуальных веществ, термические и термодинамические свойства которых приведены в табл. 1 [16, 17]. Развертка граневых элементов тетраэдра приведена на рис. 1, из которого видно, что в исследуемом тетраэдре одновременно присутствуют хлорид и бромид калия, которые обладают изоморфными свойствами и после кристаллизации образуют единую твердую фазу – непрерывный ряд твердых растворов (НРТР) на основе хлорида и бромида калия $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Таким образом, в стабильном

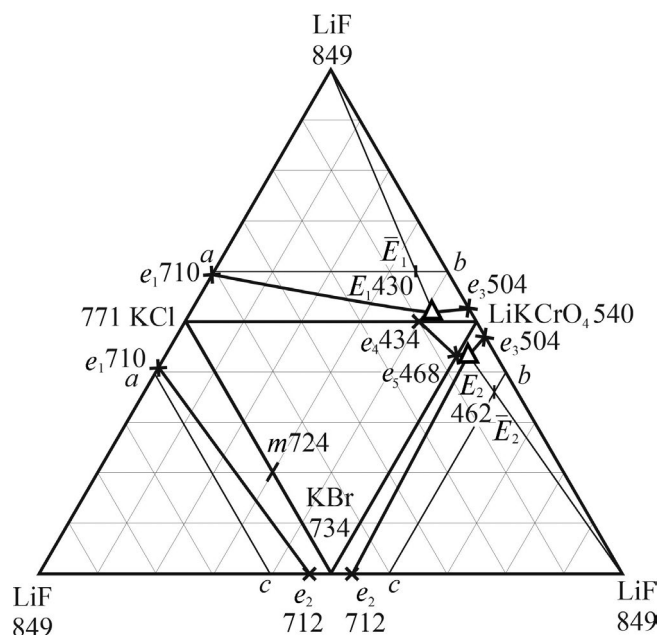


Рис.1. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄ пятикомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻.

тетраэдре можно спрогнозировать два варианта числа и состава кристаллизующихся фаз:

1) НРТР KCl_xBr_{1-x} остается устойчивым внутри тетраэдра, тогда в системе после расплавления будут кристаллизоваться 3 твердые фазы: LiF, LiKCrO₄, KCl_xBr_{1-x};

2) Если НРТР распадается, то в тетраэдре будут находиться 4 кристаллизующиеся фазы: LiF, LiKCrO₄, ограниченный ряд твердых растворов (ОРТР) на основе KCl и ОРТР на основе KBr.

Приведем имеющиеся в литературе данные по элементам ограничения стабильного тетраэдра LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄ пятикомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻. Концентрации всех веществ выражены в молярных концентрациях эквивалентов.

Квазидвойные и двухкомпонентные системы. Квазидвойная система LiF–KCl – эвтектика e_1 при 710°C и составе 19% LiF + 81% KCl. Твердые фазы – LiF и KCl [18].

Квазидвойная система LiF–KBr – эвтектика e_2 при 712°C и составе 6% LiF + 94% KBr. Твердые фазы – LiF и KBr [18].

Двухкомпонентная система KCl–KBr – НРТР с минимумом m при 724°C и составе 40 % KCl + 60 % KBr. Твердая фаза – KCl_xBr_{1-x} [18].

Квазидвойная система LiF–LiKCrO₄ – эвтектика e_3 при 504°C и составе 5% LiF + 95% LiKCrO₄. Твердые фазы – LiF и LiKCrO₄ [19].

Квазидвойная система KCl–LiKCrO₄ – эвтектика e_4 при 434°C и составе 20% KCl + 80% LiKCrO₄. Твердые фазы – KCl и LiKCrO₄ [19].

Квазидвойная система KBr–LiKCrO₄ – эвтектика e_5 при 468°C и составе 14% KBr + 86% LiKCrO₄. Твердые фазы – KBr и LiKCrO₄ [20, 21].

Квазитройные системы. Квазитройная система LiF–KCl–LiKCrO₄ – эвтектика E_1 при 430°C и составе 1 % LiF + 82 % LiKCrO₄ + 17 % KCl. Твердые фазы – LiF + KCl + LiKCrO₄ [19].

Квазитройная система LiF–KBr–LiKCrO₄ – эвтектика E_2 при 462°C и составе 3% LiF + 11% KBr + 86% LiKCrO₄. Твердые фазы – LiF, KBr и LiKCrO₄ [20, 21].

Квазитройная система LiF–KCl–KBr – НРТР на основе бромида и хлорида калия. Твердые фазы – LiF и KCl_xBr_{1-x} [18].

Квазитройная система KCl–KBr–LiKCrO₄ – НРТР на основе бромида и хлорида калия. Твердые фазы – LiKCrO₄ и KCl_xBr_{1-x} [22].

Исследование фазовых равновесий в стабильном тетраэдре LiF–KCl–KBr–LiKCrO₄ проводили с помощью ДТА на установке с верхним подводом термопар [23]. Установка включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротигли (изделия № 108–3 по ГОСТ 13498–68) с исследуемым составом и с индифферентным веществом – свежeproкаленным Al₂O₃ (“ч. д. а.”). Холодные спаи термостатировали при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер.

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15°C/мин. Точность измерения температур составляла ±2.5°C при точности взвешивания составов ±0.0001 г на аналитических весах. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

В работе использовали следующие реактивы: LiF – “ч. д. а.” (содержание основного вещества

Таблица 1. Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ

Вещество	M , г/моль	$t_{пл}$, °C	$-\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f G^\circ$, кДж/моль
LiF	25.939	849	614.67	586.40
KCl	74.551	771	436.56	408.64
KBr	119.002	734	393.48	380.11
LiKCrO ₄	162.031	540	–	–

99.5 мас. %), KCl – “ч. д. а.” (содержание основного вещества 99.5 мас. %), KF – “ч. д. а.” (содержание основного вещества 99.5 мас. %), K_2CrO_4 – “ч.д.а.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), Li_2CrO_4 – “ч.д.а.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %). Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения $\pm 2.5^\circ C$) равны: LiF – $849^\circ C$, KCl – $771^\circ C$, KBr – $734^\circ C$, Li_2CrO_4 – $485^\circ C$, K_2CrO_4 – $973^\circ C$, т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительно. Соединение $LiKCrO_4$ приготовили отдельно, его температура плавления составила $540^\circ C$, что соответствует справочным данным. Таким образом, были приняты данные литературы для всех солей [16, 17]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF–KCl–KBr– $LiKCrO_4$ представлена на рис. 1. Для его экспериментального исследования в объеме кристаллизации фторида лития было выбрано двумерное политермическое сече-

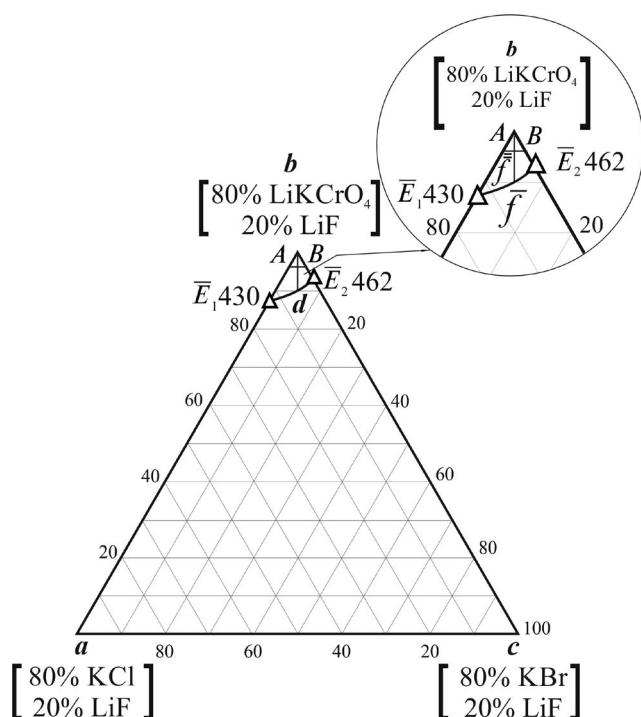


Рис. 2. Политермическое сечение abc стабильного тетраэдра LiF–KCl–KBr– $LiKCrO_4$.

ние abc (a [80% KCl + 20% LiF]; b [80% $LiKCrO_4$ + 20% LiF]; c [80% KBr + 20% LiF]). Проекция фазового комплекса политермического сечения abc на треугольник составов приведена на рис. 2. В данном сечении для дальнейшего экспериментального исследования был выбран одномерный политермический разрез AB (A [6% a + 94% b]; B [6% a + 94% c]). t - x -диаграмма выбранного разреза приведена на рис. 3. Для дальнейшего экспериментального изучения данного разреза выбран состав, соответствующий центральной точке \bar{f} . Из вершины b политермического сечения abc через выбранную точку f с постоянным соотношением a и c был проведен и экспериментально исследован политермический разрез bd (рис. 4). По пересечению ветвей вторичной и третичной кристаллизации были выявлены состав и температура плавления точки \bar{f} , которая является проекцией точки f , лежащей на моновариантной кривой E_1E_2 , на плоскость сечения abc . Исследованием политермического разреза $LiFg$ (рис. 5), проведенного из вершины тетраэдра LiF через точку \bar{f} с постоянным соотношением компонентов KCl и KBr, выявлены координаты точки f – центральной точки, лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики E_1E_2 : температура плавления – $442^\circ C$, состав – 10% LiF, 81.9% $LiKCrO_4$, 4.1% KCl, 4.1% KBr.

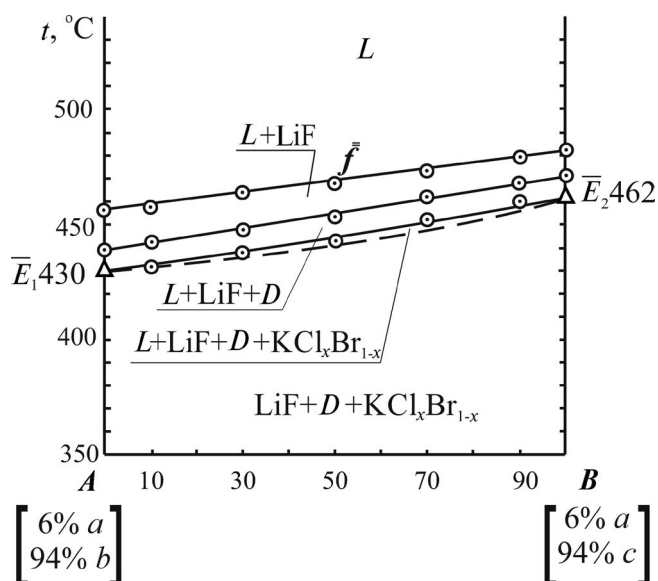


Рис. 3. t - x -диаграмма политермического разреза AB , D – соединение $LiKCrO_4$.

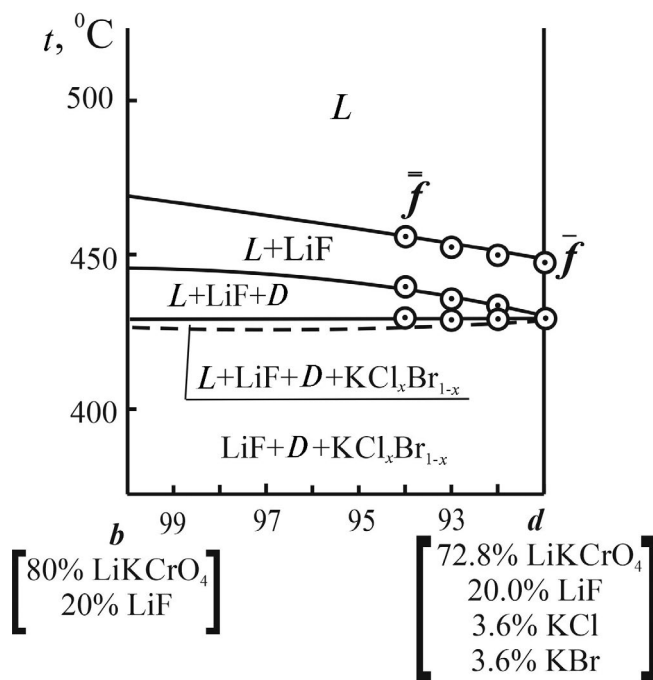


Рис. 4. t - x -диаграмма политермического разреза bd .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальное изучение стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-LiKCrO}_4$ методом ДТА позволило установить, что для данного тетраэдра реализуется первый вариант прогноза кри-

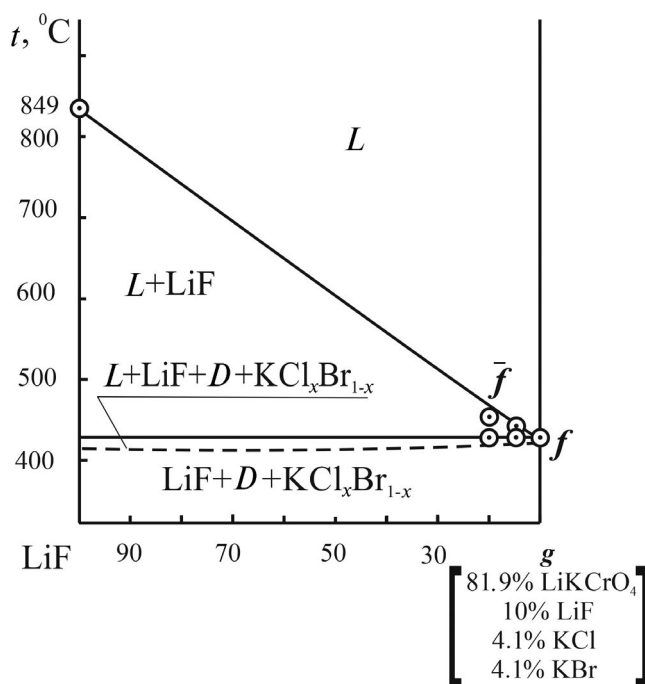


Рис. 5. t - x -диаграмма политермического разреза LiF-g .

Таблица 2. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-KCl-KBr-LiKCrO}_4$

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
Объемы:	Тривариантные:
$\text{LiF } e_3 E_1 e_1 e_2 E_2$	$L \rightleftharpoons \text{LiF}$
$\text{LiKCrO}_4 e_3 E_1 E_2 e_4 e_5$	$L \rightleftharpoons \text{LiKCrO}_4$
$\text{KCl } e_1 E_1 e_4 E_2 e_5 e_2 \text{KBr}$	$L \rightleftharpoons \text{KCl}_x \text{Br}_{1-x}$
Поверхности:	Дивариантные:
$e_1 E_1 E_2 e_2$	$L \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KCl}_x \text{Br}_{1-x}$
$E_1 e_3 E_2$	$L \rightleftharpoons \text{LiKCrO}_4 + \text{LiF}$
$E_1 e_4 e_5 E_2$	$L \rightleftharpoons \text{KCl}_x \text{Br}_{1-x} + \text{LiKCrO}_4$
Линии:	Моновариантные:
$E_1 E_2$	$L \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KCl}_x \text{Br}_{1-x} + \text{LiKCrO}_4$

сталлизирующихся фаз, то есть НРТР на основе хлорида и бромида калия является устойчивым и не распадается, в системе кристаллизуются три твердые фазы: LiF , LiKCrO_4 , $\text{KCl}_x \text{Br}_{1-x}$. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-LiKCrO}_4$ приведен на рис. 6.

Установлено отсутствие в системе четверных точек невариантных равновесий. На t - x -диаграмме политермического разреза AB (рис. 3)

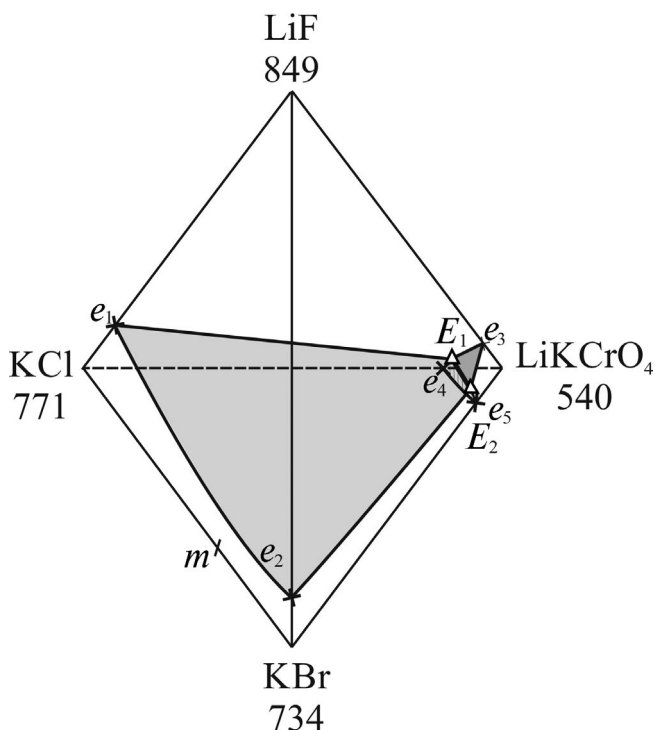


Рис. 6. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-LiKCrO}_4$.

линии первичной и вторичной кристаллизации представлены в виде плавных кривых, они соответствуют кристаллизации фторида лития и совместной кристаллизации фторида лития и соединения LiKCrO_4 соответственно. Линия третичной кристаллизации представлена в виде “линзы” и соответствует совместной кристаллизации фторида лития, соединения LiKCrO_4 и НРТР на основе хлорида и бромида калия. Видно, что на линии третичной кристаллизации отсутствуют экстремумы. t - x -диаграмма представлена следующими полями: выше линии ликвидуса поля жидкости между линиями первичной и вторичной кристаллизации – поле сосуществования жидкости и фторида лития, между линиями вторичной и третичной кристаллизации – поле сосуществования жидкости, фторида лития и соединения LiKCrO_4 . Поле кристаллизации внутри “линзы” соответствует сосуществованию жидкости, фторида лития, соединения LiKCrO_4 и НРТР на основе хлорида и бромида калия. Ниже линзы – поле сосуществования трех твердых фаз: фторида лития, соединения LiKCrO_4 и НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Любому составу, лежащему на моновариантной кривой E_1E_2 , соответствует фазовое равновесие $L \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKCrO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

Исследованием политепических разрезов bd и LiFg выявили температуру плавления и состав точки f , лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики E_1E_2 . Через данную точку можно провести линию моновариантных равновесий и установить ее кривизну. Фазовые равновесия для всех объемов поверхностей и линий приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В стабильном тетраэдре $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{LiKCrO}_4$ проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз. Существуют два варианта прогноза: в случае устойчивости НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ в тетраэдре будут существовать три твердые фазы, а в случае распада – четыре.

В ходе экспериментального исследования стабильного тетраэдра методом ДТА установлено, что твердые растворы на основе хлорида и бромида калия являются устойчивыми и точки невариантных равновесий отсутствуют. В тетраэдре имеются три кристаллизующиеся фазы, одна из которых НРТР – $\text{LiF} + \text{LiKCrO}_4 + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дибиров Я.А., Искендеров Э.Г., Исаков С.И. Фазовые равновесия в системе $\text{CaMoO}_4-\text{CaSO}_4-\text{CaF}_2-\text{CaCl}_2$ // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 5. С. 515–520.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23050020>
2. Кожевникова Н.М. Фазообразование в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{BaMoO}_4-\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ и свойства люминофора $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}_3+$ // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 100–106.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23010128>
3. Машадиева Л.Ф., Алиева З.М., Мирзоева Р.Дж., Юсубов Ю.А., Шевельков А.В., Бабанлы М.Б. Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{GeSe}_2-\text{SnSe}_2$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 606–619.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22050129>
4. Хвостиков В.П., Хвостикова О.А., Потапович Н.С., Власов А.С. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Al}-\text{Ga}-\text{As}-\text{Bi}$ при 900°C // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 7. С. 721–725.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23070084>
5. Восков А.Л., Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Шокодько А.В., Огарков А.И., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $\text{Nb}-\text{Zr}-\text{N}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 5. С. 530–537.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22050116>
6. Федоров П.П., Попов А.А., Шубин Ю.В., Чернова Е.В. Фазовая диаграмма системы никель–платина // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1805–1809.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
7. Баженова И.А., Шакирова Ю.Д., Хван А.В., Чеве-рикин В.В. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе железо–гольмий // Журн. физ. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1717–1723.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722120056>
8. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д., Никифорова Г.Е. Фазообразование в системе $\text{MgO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 11. С. 1638–1645.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600591>

9. *Зайцева Н.А., Самигуллина Р.Ф., Иванова И.В., Красенко Т.И.* Фазовые равновесия и химические взаимодействия в системах $Mn_2O_3-ZnO-SiO_2$, $Mn_3O_4-ZnO-SiO_2$ и $MnO-ZnO-SiO_2$ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1779–1785. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601347>
10. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Кириленко И.А., Балакаева И.В., Данилов В.П.* Исследование фазовых равновесий в разрезах системы нитрат кальция–изопропанол–вода при температурах $0...-39^{\circ}C$ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. №10. С. 1491–1494. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600494>
11. *Елохов А.М.* Фазовые равновесия в системе перхлорат натрия–оксиэтилированный алкиламин–вода в интервале температур $58-90^{\circ}C$ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1805–1810. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601195>
12. *Елохов А.М., Кудряшова О.С., Лукманова Л.М., Овсянникова А.А.* Фазовые равновесия в системах нитрат или хлорид щелочноземельного металла–формиат натрия–вода // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1810–1817. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2210035X>
13. *Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Данилов В.П.* Фазовые равновесия в разрезах системы ацетат калия–этиленгликоль–вода при температурах $0...-66^{\circ}C$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1172–1174. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080116>
14. *Солонина И.А., Макаев С.В., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Хорошилов А.В.* Низкотемпературные фазовые равновесия в системе этиленгликоль–ацетон // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 2. С. 210–215. <https://doi.org/10.31857/S0044453723020267>
15. *Егорова А.С., Сухаренко М.А., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К.* Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $Li^+, K^+||F^-, Cl^-, Br^-, CrO_4^{2-}$ и исследование стабильного тетраэдра $LiF-Li_2CrO_4-KCl-KBr$ // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 904–910. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080043>
16. Термические константы веществ. Вып.Х. Ч.1. Таблица принятых значений: Li,Na /Под ред. В.П. Глушко. М., 1981. 297 с.
17. Термические константы веществ. Вып.Х. Ч.1. Таблица принятых значений: K,Rb,Cs,Fr /Под ред. В.П. Глушко. М., 1981. 439 с.
18. *Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е.* Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br на симплексы и изучение взаимодействия компонентов стабильного треугольника $LiF-KCl-KBr$ // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 4. С. 678–683.
19. *Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Игнатьева Е.О.* Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $LiF-LiCl-Li_2CrO_4-KCl$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,Cl,CrO_4$ // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1446–1452. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100154>
20. *Демина М.А., Гаркушин И.К., Ненашева А.В., Чудова А.А.* Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $LiF-LiBr-Li_2CrO_4-KBr$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,Br,CrO_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 670–676. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16050056>
21. *Демина М.А., Ненашева А.В., Чудова А.А., Гаркушин И.К.* Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $LiF-KF-KBr-K_2CrO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,Br,CrO_4$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 927–930. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16070035>
22. *Воронина Е.Ю., Демина М.А.* Экспериментальное исследование секущих элементов $KCl-KBr-LiKCrO_4$ и $KCl-KBr-Li_2CrO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||Cl,Br,CrO_4$ // Буллетенские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 81–85.
23. *Мощенский Ю.В.* Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК–500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143–144.

УДК [546.244-31+546.47-31+546.742+546.873]:666.247.2

УДЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ Ni^{2+} В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2\text{--ZnO--Bi}_2\text{O}_3$

© 2024 г. М. В. Краснов¹, *, О. А. Замятин¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: m.v.krasnov@unn.ru

Поступила в редакцию 18.12.2023 г.

После доработки 16.01.2024 г.

Принята к публикации 17.01.2024 г.

Методом оптической спектроскопии исследовано пропускание многокомпонентных стекол системы $\text{TeO}_2\text{--ZnO--Bi}_2\text{O}_3$, легированных ионами никеля($2+$). В спектрах присутствуют три интенсивные полосы поглощения с максимумами при 0.43, 0.80 и 1.32 мкм. Для данной стеклообразной матрицы, содержащей заданное количество Ni^{2+} , рассчитан удельный коэффициент поглощения, который на длине волны 0.80 мкм равен $15.9 \pm 1.3 \text{ см}^{-1}/\text{мас. \%}$. Также установлена его спектральная зависимость во всем диапазоне прозрачности стекла и оценен интегральный коэффициент поглощения в интервале волновых чисел от 3600 и до 16500 см^{-1} , равный $10.6 \pm 0.5 \text{ см}^{-2}/\text{ppm}$.

Ключевые слова: теллуридное стекло, примесное поглощение, ионы Ni^{2+} , удельный коэффициент поглощения, интегральный коэффициент поглощения

DOI: 10.31857/S0002337X24030131, EDN: LKVBCHL

ВВЕДЕНИЕ

Стекла на основе диоксида теллура обладают высокой термической и химической стабильностью, высокими показателями преломления и широкой областью прозрачности [1–3]. Такие материалы представляют особый интерес для фотоники и волоконной оптики при изготовлении лазеров, Рамановских усилителей, фильтров на эффекте Фарадея, а также нелинейных оптических устройств [4–6] и бесконтактных датчиков температуры [7]. Среди всех теллуридных систем особое место занимает бинарная $\text{TeO}_2\text{--ZnO}$, которая выступает в качестве подходящего материала для генерации вторых гармоник при электротермической поляризации [8], а введение третьего компонента, например Bi_2O_3 , расширяет область стеклообразования, увеличивая плотность стекла, что повышает пригодность стекол для создания устройств преобразования солнечной энергии и хранения информации [9].

Однако, несмотря на все преимущества данных стекол, их применение по-прежнему ограничено высокими оптическими потерями, которые обусловлены переходными элементами

и гидроксогруппами [10, 11]. Наиболее важной для изучения примесью среди $3d$ -элементов, существенно снижающей пропускающую способность стекла, является никель [12, 13]. Атомы никеля, находясь в стекле, проявляют постоянную степень окисления и вызывают появление нескольких полос поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра [14]. Такие материалы становятся непригодными для оптических применений, поэтому исследования, направленные на изучение поведения атомов никеля в теллуридных стеклах, являются актуальными.

Целью работы было исследование поведения атомов никеля в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$, обладающем высокой оптической прозрачностью и хорошей термической устойчивостью, и определение удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне его прозрачности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза выступали: теллуровая ортокислота H_6TeO_6 , пентагидрат нитрата висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ква-

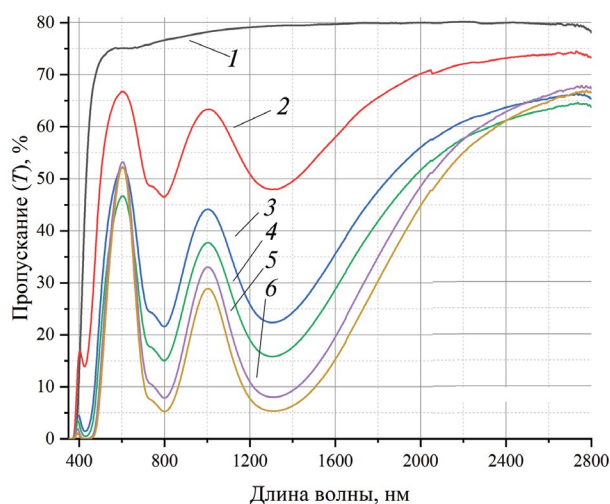


Рис. 1. Спектры пропускания стекол состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$ толщиной 2.5 мм, легированных ионами Ni^{2+} : 1 – 0, 2 – 0.15, 3 – 0.30, 4 – 0.45, 5 – 0.60, 6 – 0.75 мас. %.

лификации “ч.д.а.”, ГОСТ 4110-75) и нитрат цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученный раствором оксида цинка (квалификации “ос.ч.”, ТУ 6-09-2175-72) в азотной кислоте (квалификации “х.ч.”, ГОСТ 4661-77). Эти вещества смешивали в заданном соотношении, далее к ним добавляли рассчитанный объем раствора нитрата никеля с концентрацией 9.2 ммоль/л. Примесное содержание ионов Ni^{2+} в стеклах изменялось от 0.15 до 0.75 мас. %, данные значения в дальнейшем были использованы для оценки удельного коэффициента. Полученный раствор выпаривали при температуре 150°C, получившийся сухой остаток прокачивали при 450 °C и далее твердый продукт перетирали в фарфоровой ступке и плавил в кварцевом тигле в муфельной печи при температуре 800°C в течение 15 мин. В результате формировался расплав, который выливали в подогретую до 280°C графитовую форму и отжигали в муфельной печи при температуре 310°C в течение 1 ч.

Перед исследованием пропускания образцы полировали с использованием алмазного порошка, а их толщину измеряли при помощи электронного микрометра. Спектры регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 0.35 до 2.80 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры пропускания серии синтезированных теллуридных стекол с толщиной 2.5 мм представлены на рис. 1. Для всех легированных

ионами никеля($2+$) образцов наблюдаются три широкие и интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~ 0.43 , 0.80 и 1.3 мкм, обусловленные различными электронными переходами в ионе Ni^{2+} . Третья полоса при ~ 0.43 мкм является довольно узкой и находится около коротковолновой границы пропускания стекла.

Согласно закону светопоглощения Бугера–Ламберта–Берра [15] по экспериментальным значениям пропускания (T) во всем диапазоне прозрачности стекол была рассчитана абсорбционность:

$$A = -\ln\left(\frac{T}{100\%}\right).$$

Зависимость абсорбционности от толщины образца с содержанием 0.6 мас. % ионов Ni^{2+} представлена на рис. 2. Экспериментальные точки были аппроксимированы методом наименьших квадратов для линейной функции. Угловым коэффициентом наклона прямой показывает объемное поглощение образца многокомпонентного теллуридного стекла. Для всех изготовленных образцов данная линейная зависимость указывает на достаточно равномерное распределение атомов никеля в объеме образца стекла.

Поглощающая способность примесных ионов Ni^{2+} оценена как тангенс угла наклона прямой в координатах коэффициент поглощения–концентрация Ni^{2+} и графически проиллюстрирована на рис. 3 при длинах волн 0.80 и 1.32 мкм. На рис. 4 изображена спектральная зависимость рассчитанного удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне прозрачности стекла. Обращает на себя внимание достаточно резкое увеличение данного коэффициента при длине волны меньше 0.40 мкм. Результаты расчета величины интегрального коэффициента поглощения для данной серии стекол в виде зависимости площади полосы поглощения в диапазоне волновых чисел от 3600–16500 cm^{-1} от концентрации ионов Ni^{2+} в стекле иллюстрирует рис. 5. Его величина, вычисленная как тангенс угла наклона, составила $10.6 \pm 0.5 \text{ cm}^{-2}/\text{ppm}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Было обнаружено, что цвет полученных образцов менялся от светло- до темно-коричневого при увеличении концентрации никеля. Данное наблюдение, согласно классификации цветного стекла Уэйла [16], обусловлено шестикоординированными атомами никеля (NiO_6) в матрице стекла. Присутствие же четырехкоординированного

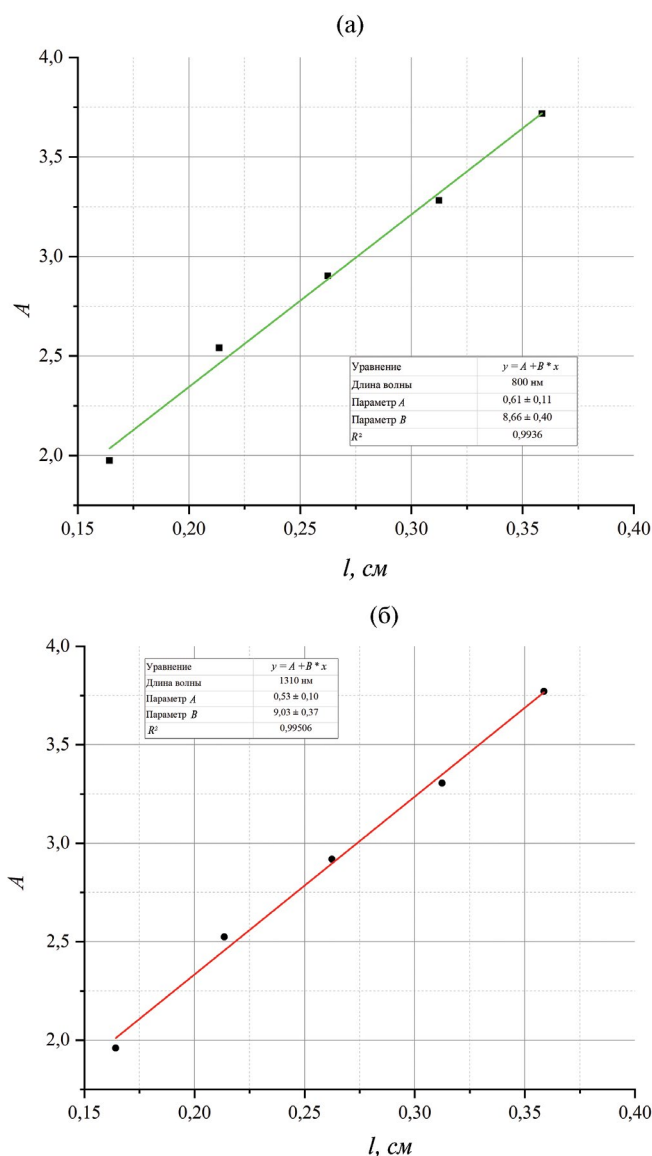


Рис. 2. Зависимости абсорбционности от толщины стекла на длине волны 0.80 (а) и 1.32 мкм (б) в образце, содержащем 0.6 мас. % Ni²⁺.

никеля (NiO₄), который проявляется в виде фиолетовой окраски, для данных стекол не зафиксировано.

Для всех образцов стекол, легированных ионами Ni²⁺, в спектре пропускания наблюдались три интенсивные полосы поглощения с максимумами при 0.43, 0.80 и 1.32 мкм. Подобные значения положения максимумов зафиксированы в других теллуридных системах и описаны в работах [9, 10, 16]. Для данных полос также наблюдался незначительный батохромный сдвиг положения максимумов полос поглощения с увеличением содержания никеля. Это может быть обусловлено присутствием атомов тяжелых

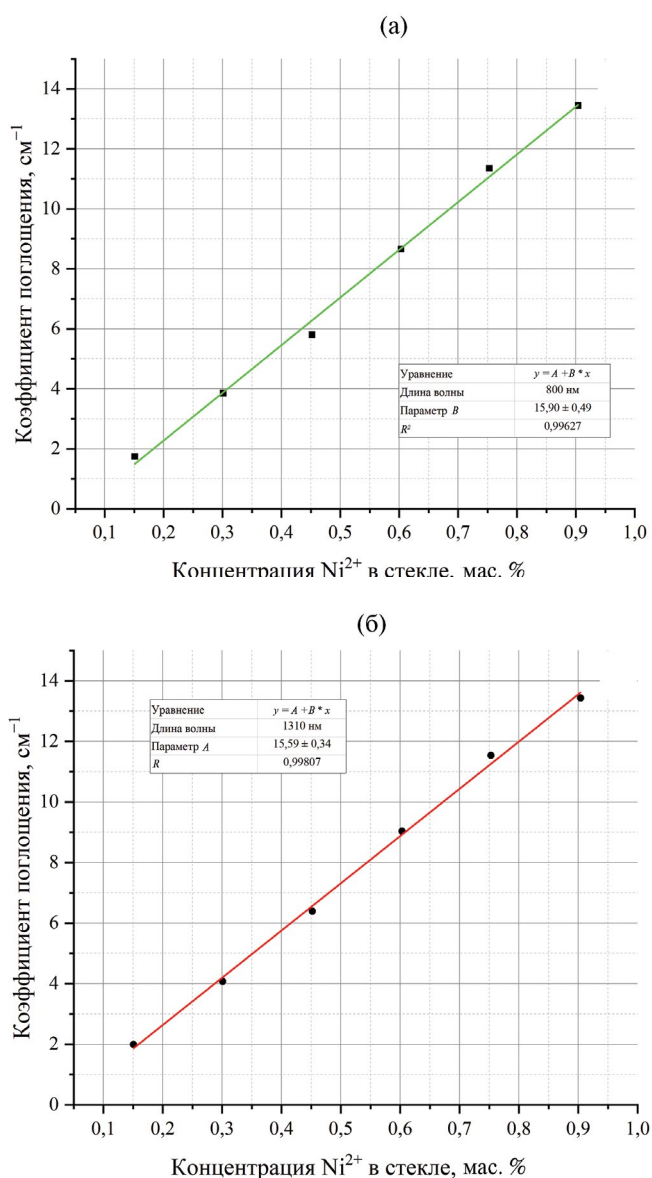


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения ионов Ni²⁺ от их концентрации в стекле состава (TeO₂)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(BiO_{1.5})_{0.10} на длине волны 0.80 (а) и 1.32 мкм (б).

элементов, таких как цинк и висмут, которые обладают достаточно сильным поляризующим воздействием на ионы Ni²⁺ и деформируют их электронную оболочку, что вызывает заметное смещение полос поглощения в длинноволновую область [17].

На основании литературных данных было выполнено соотнесение зафиксированных полос поглощения. Так, полоса с максимумом при 1.30 мкм соответствует электронному переходу ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ в ионе никеля(2+), полоса при 0.80 мкм — ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$, а при 0.73 мкм —

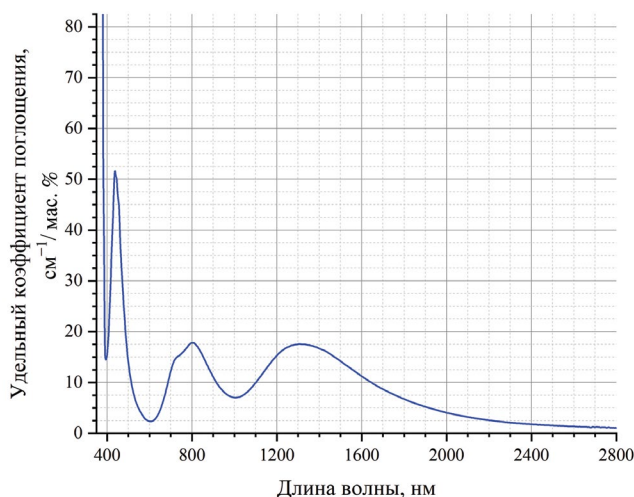


Рис. 4. Зависимость удельного коэффициента поглощения ионов Ni^{2+} в стекле состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(BiO_{1.5})_{0.10}$ от длины волны.

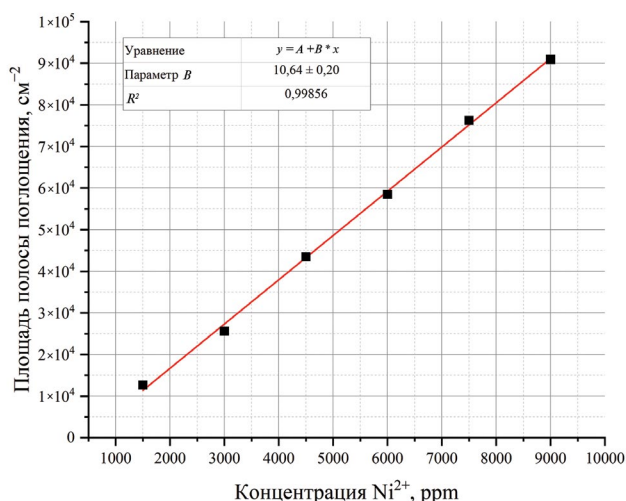


Рис. 5. Зависимость площади полосы поглощения от концентрации ионов Ni^{2+} в стекле состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(BiO_{1.5})_{0.10}$.

${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, полоса при 0.43 мкм соответствует электронному переходу ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ [17, 18]. Интенсивность данных полос поглощения возрастает пропорционально увеличению концентрации никеля в стеклах. Это хорошо согласуется с законом Бугера–Ламберта–Берра и подтверждает близкое координационное окружение большинства ионов Ni^{2+} в матрице стекла.

В табл. 1 представлены рассчитанные значения удельных коэффициентов поглощения для стекол различных систем. Обращает на себя внимание достаточно широкий разброс этих величин для заданной длины волны. В то же время для составов, макрокомпоненты которых содер-

жат атомы тяжелых элементов, удельные коэффициенты хорошо согласуются между собой, что также можно объяснить сильным поляризационным влиянием макрокомпонентов стекла.

Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне длин волн представлена на рис. 4. Обнаружено, что в коротковолновой области спектра наблюдается резкое увеличение данного коэффициента, которое может быть связано с полосой поглощения, располагающейся вне области прозрачности данного стекла.

С помощью полученной спектральной зависимости удельного коэффициента можно

Таблица 1. Значение удельного коэффициента поглощения Ni^{2+} в окрестности максимума полосы при ~1.32 мкм для различных стекол

Состав стекла	Концентрация Ni^{2+} для расчета УКП, ppm	УКП, дБ/(км ppm) при ~1.32 мкм	Источник
SiO_2	400	200	[19]
$(Na_2O)_{0.22}(CaO)_{0.03}(SiO_2)_{0.75}$	0.015–0.050	300	[20]
$(GeO_2)_{0.29}(Al_2O_3)_{0.02}(SiO_2)_{0.44}(Na_2O)_{0.14}(CaO)_{0.1}(K_2O)_{0.01}$	20	240	[21]
$(TeO_2)_{0.80}(MoO_3)_{0.20}$	200–5000	(890 ± 17)	[13]
$(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$	100–10000	(870 ± 35)	[22]
$(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(BiO_{1.5})_{0.10}$	1500–7500	(680 ± 40)	Данная работа

Примечание. УКП – удельный коэффициент поглощения.

оценить минимальную концентрацию ионов никеля(II) в стекле при контролируемом уровне примесных оптических потерь в 100 дБ/км. Для диапазона длин волн от 0.35 до 2.80 мкм содержание Ni²⁺ в образцах не должно превышать 10 ppbwt. Исходя из полученного значения атомы никеля следует считать сильно поглощающей примесью и их содержание необходимо контролировать.

Рассчитанное значение интегрального коэффициента поглощения в диапазоне волновых чисел 3600–16500 см⁻¹, равное 10.6 ± 0.5 см⁻²/ppm, позволяет дополнительно выявить поглощающую способность атомов никеля и оценить его минимальное содержание в заданном спектральном диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для многокомпонентной стеклообразной матрицы состава (TeO₂)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(BiO_{1.5})_{0.10}, легированной ионами никеля(II), приготовленной из теллурической ортокислоты, нитратов висмута и цинка, в спектрах пропускания в диапазоне длин волн от 0.35 до 2.70 мкм установлено наличие трех полос поглощения с максимумами при 0.43, 0.80 и 1.32 мкм.

Удельный коэффициент поглощения ионов никеля(2+) рассчитан во всем диапазоне прозрачности стекла и в максимуме полосы при 0.80 мкм равен 15.9 ± 1.3 см⁻¹/мас. %. Значение интегрального коэффициента поглощения в диапазоне волновых чисел 3600–16500 см⁻¹ составило 10.6 ± 0.5 см⁻²/ppm.

Установленные количественные характеристики примесного иона Ni²⁺ в висмутсодержащем теллурично-цинкатном стекле позволяют получать образцы с заданным уровнем оптических потерь, что делает возможным рекомендовать такие материалы для изготовления оптических волокон и фильтров с требуемыми параметрами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований получены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10099).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *El-Mallawany R.* The Optical Properties of Tellurite Glasses // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 72. № 5. P. 1774–1777. <https://doi.org/10.1063/1.351649>
2. *Feng X., Shi J., Segura M., White N., Kannan P., Calvez L., Zhang X., Brilland L., Loh W.* Towards Water-Free Tellurite Glass Fiber for 2–5 μm Nonlinear Applications // *Fibers.* 2013. V. 1. № 3. P. 70–81. <https://doi.org/10.3390/fib1030070>
3. *El-Mallawany R.* Introduction to Tellurite Glasses // *Springer Ser. Mater. Sci.* P. 1–13. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53038-3_1
4. *Jose R., Arai Y., Ohishi Y.* Raman Scattering Characteristics of the TBSN-Based Tellurite Glass System as a New Raman Gain Medium // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 2007. V. 24. № 7. P. 1517. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.001517>
5. *Qin G., Jose R., Ohishi Y.* Design of Ultimate Gain-Flattened O-, E-, and S+ C+ L Ultrabroadband Fiber Amplifiers Using a New Fiber Raman Gain Medium // *J. Lightwave Tech.* 2007. V. 25. № 9. P. 2727–2738. <https://doi.org/10.1109/JLT.2007.902767>
6. *Stegeman R., Jankovic L., Kim H., Rivero C., Stegeman G., Richardson K., Delfyett P., Guo Y., Schulte A., Cardinal T.* Tellurite Glasses with Peak Absolute Raman Gain Coefficients up to 30 Times That of Fused Silica // *Opt. Lett.* 2003. V. 28. № 13. P. 1126–1128. <https://doi.org/10.1364/OL.28.001126>
7. *Manzani D., Petrucci J.F.d.S., Nigoghossian K., Cardoso A.A., Ribeiro S.J.L.* A Portable Luminescent Thermometer Based on Green Up-Conversion Emission of Er³⁺/Yb³⁺ Co-Doped Tellurite Glass // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 41596. <https://doi.org/10.1038/srep41596>
8. *Murugan G.S., Fargin E., Rodriguez V., Adamietz F., Couzi M., Buffeteau T., Le Coustumer P.* Temperature-Assisted Electrical Poling of TeO₂–Bi₂O₃–ZnO Glasses for Non-Linear Optical Applications // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 344. № 3. P. 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.017>
9. *Garcia J.A.M., Bontempo L., Gomez-Malagon L.A., Kassab L.R.P.* Efficiency Boost in Si-Based Solar Cells Using Tellurite Glass Cover Layer Doped with Eu³⁺ And Silver Nanoparticles // *Opt. Mater.* 2019. V. 88. P. 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.028>
10. *Denker B.I., Dorofeev V.V., Galagan B.I., Koltashev V.V., Motorin S.E., Plotnichenko V.G., Sverchkov S.E.* 2.3μm Laser Action in Tm³⁺-Doped Tellurite Glass Fiber // *Laser Phys. Lett.* 2019. V. 16. № 1. P. 15101. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aaeda4>
11. *Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Kosolapov A.F., Dianov E.M.* Characterization of High-Purity Tellurite Glasses for Fiber Optics. 2011. SOMC4. <https://doi.org/10.1364/SOF.2011.SOMC4>

12. *Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Medvedeva J.A., Gavrin S.A., Zamyatina E.V., Plekhovich A.D.* Glass-Forming Region and Optical Properties of The $\text{TeO}_2\text{-ZnO-NiO}$ System // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 479. P. 29–41.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.005>
13. *Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Сибиркин А.А., Горева И.Г.* Удельный коэффициент поглощения никеля в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$ // *Неорган. материалы*. 2015. Т. 51. № 3. С. 328–332. doi 10.7868/S0002337X15030185
14. *Zannoni E., Cavalli E., Toncelli A., Tonelli M., Bettinelli M.* Optical Spectroscopy of $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Ni}^{2+}$ // *J. Phys. Chem. Solids*. 1999. V. 60. № 4. P. 449–455.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00314-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00314-X)
15. *Knowles A., Burgess C.* Practical Absorption Spectrometry. Dordrecht: Springer Netherlands, 1984.
16. *Weyl W.A.* Coloured Glasses: Society of Glass Technology, 1951.
17. *Lakshminarayana G., Yang H., Qiu J.* Photoluminescence of Pr^{3+} -, Nd^{3+} - and Ni^{2+} -doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-WO}_3\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ Glasses // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 475. № 1–2. P. 569–576.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.083>
18. *Oyamada R., Kishioka A., Sumi K.* Optical Absorption Spectra of Ni^{2+} Ions and IR Spectra in $(100-x)(\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2)\cdot x\text{R}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 95–96. P. 709–716.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80672-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80672-5)
19. *Scultz P.C.* Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. V. 57. № 7. P. 309–313.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10908.x>
20. *Newns G.R., Pantelis P., Wilson J.L., Uffen R.W.J., Worthington R.* Absorption Losses in Glasses and Glass Fibre Waveguides // *Opto-electronics*. 1973. V. 5. № 4. P. 289–296.
<https://doi.org/10.1007/BF02057128>
21. *Whitehouse C.R., Balchin A.A.* Optical Absorption of Transition Metals in Alkali Lime Germanosilicate Glasses // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14. № 10. P. 2519–2521.
<https://doi.org/10.1007/BF00737045>
22. *Снопатин Г.Е., Плотниченко В.Г., Волков С.А., Дорофеев В.В., Дианов Е.М., Чурбанов М.Ф.* Коэффициент экстинкции Ni^{2+} в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.78}(\text{WO}_3)_{0.22}$ // *Неорган. материалы*. 2010. Т. 46. № 8. С. 1016–1019.

УДК 548-1+54-161.6

СИНТЕЗ СТЕКЛОКЕРАМИКИ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ АЛЮМОИТТРИЙ-ЭРБИЕВОГО ГРАНАТА РАСПЛАВОМ СТЕКЛА $BaO-B_2O_3-Vi_2O_3$

© 2024 г. А. Д. Плехович^{1, *}, А. М. Кутьин¹, Е. Е. Ростокина¹,
К. В. Балужева¹, М. Е. Комшина¹, К. Ф. Шумовская¹, И. И. Евдокимов¹,
С. В. Курашкин¹, Е. Н. Разов²

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,
ул. Троицкая, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

²Институт проблем машиностроения Российской академии наук,
ул. Белинского, 85, Нижний Новгород, 603024 Россия

*e-mail: aplekhovich@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 03.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Синтезированы образцы стеклокерамики методом пропитки спрессованного алюмоиттрий-эрбиевого граната расплавом стекла $20Vi_2O_3-65B_2O_3-15BaO$. Серия образцов, полученная при различных температурах от 700 до 1500°C, охарактеризована методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также проведено измерение плотности в зависимости от температуры синтеза. Выявлены условия химического и фазового формирования боратов Y, Er и их последующего ресинтеза в структуре Er:YAG.

Ключевые слова: стеклокерамика, алюмоиттриевый гранат, висмут-барий-боратное стекло, ДСК, РФА

DOI: 10.31857/S0002337X24030149, EDN: LJWINT

ВВЕДЕНИЕ

Растущая потребность в более дешевых функциональных оптических материалах повышает актуальность разработок стеклокерамики. Ее применение позволяет заменить дорогостоящую в изготовлении керамику типа YAG, используя преимущества стекольной технологии: формирование из расплава при пониженной температуре, часто исключая последующую механическую обработку; получение в виде оптических волокон и т.д. Наличие микрокристаллической основы определяет высокую функциональность новых стеклокристаллов, необходимую для изготовления фотонных структур. На основе такой стеклокерамики без больших материальных затрат можно организовать серийное производство, что в настоящее время является важной научно-технической задачей.

Применение стеклокерамики в оптических устройствах и технике для решения комплекса материаловедческих задач [1–3] обусловлено

прежде всего ее более высокой термо- и механической устойчивостью по сравнению с полимерами и стеклом.

Известны методы получения стеклокерамики путем пропитки порошками поверхности стекла под давлением [4]. В работах [5, 6] прогнозируются будущие тенденции и направления исследований в области кристаллизации стекла для получения прозрачных стеклокристаллов как новой концепции в производстве материалов следующего поколения.

На основе микрокристаллов $YAl_3(BO_3)_4$ (YAB) и $GdAl_3(BO_3)_4$ (GdAB) [7], в том числе легированных ионами Er и Yb [8], синтезированы стеклокерамические композиты с различными вариациями состава и температурных условий. Для YAB температура полной гомогенизации расплава составила 1250°C, в то время как в случае GdAB – 1350°C.

В работе [9] высказано предположение, что алюмоборат иттрия, легированный эрбием, мо-

жет быть потенциальным лазерным кристаллом с самоудвоением частоты. Кроме того, в работах [10, 11] отмечено, что ион Er^{3+} является наиболее привлекательным кандидатом в качестве легирующей примеси для видимой люминесценции с инфракрасной накачкой и лазерного излучения. Фотолюминесцентные свойства обнаружены также в стеклах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$, высоколегированных (до 3 мол. %) ионами Eu^{3+} . Эффективность преобразования УФ-излучения в красное достигала 60% [12].

В связи с поиском новых оптических сред с нелинейными оптическими свойствами, в частности, в системах с висмутом и бором, где наличие высокополяризуемых атомов висмута и сложных полиборатных анионов будет способствовать образованию ацентрических структурных групп, особое внимание привлекает система $\text{BaO--Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ [13–15].

Обязательным условием синтеза тугоплавких стекол в висмутборатных системах является наличие тугоплавких соединений и эвтектик [16, 17]. Согласно фазовым диаграммам бинарных и псевдобинарных систем [18, 19], между элементами Ва, В, Вi и О образуются бораты висмута и бария различного состава [17, 20, 21].

Материалы со структурой граната являются матрицей для актиноидной и редкоземельной фракций сложного состава, включая катионы актиноидов и лантаноидов различного радиуса и степени окисления [22–24].

Выбор стеклообразующей системы основан на сочетании ее физико-химических свойств и свойств кристаллической фазы Er:YAG . Характеристики стекол должны быть такими же или незначительно отличаться от кристаллической фазы, чтобы минимизировать светорассеяние в конечных образцах стеклокерамики.

Для поиска и выбора стекол, по составу и характеристикам соответствующих кристаллической фазе Er:YAG , кроме литературных источников использовали наиболее полную по охвату опубликованных сведений базу данных SciGlass. Поиск по показателю преломления, плотности, температуре стеклования (t_g), коэффициенту термического расширения и другим свойствам, проведенный при помощи встроенной в SciGlass информационной системы, определил наиболее подходящую и перспективную систему – $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$: показатель преломления 1.81–1.82, плотность порядка 4.96–6.15 г/см³, $t_g = 400\text{--}500^\circ\text{C}$ и температура синтеза от 800 до 1000°C.

Цель работы – исследование химических и фазовых превращений и поиск температурных

режимов синтеза при получении новых функциональных стеклокерамических материалов на основе стекла $\text{BaO--V}_2\text{O}_5\text{--Bi}_2\text{O}_3$ и граната Er:YAG .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекла применялись особо чистые реактивы, выпускаемые отечественной химической промышленностью. Взвешивание прекурсоров проводили на лабораторных весах с точностью ± 0.001 г.

Для получения стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}65\text{V}_2\text{O}_5\text{--}15\text{BaO}$ использовали водные растворы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, приготовленные из соответствующих прекурсоров квалификации “ос. ч.” и бидистиллированной воды, что после перемешивания обеспечивало гомогенизацию компонентов на молекулярном уровне. Приготовленную в заданном мольном соотношении смесь компонентов после интенсивного перемешивания разливали в формы из фторопласта и помещали в сушильный шкаф до полного высыхания при температуре 150°C. Полученный образец, диспергированный в планетарной мельнице, нагревали в печи до расплавленного состояния при 950°C. Затем расплав стекла разливали в форму из нержавеющей стали для проведения отжига стекла при температуре 340°C в течение 2 ч.

Синтез алюмоиттрий-эрбиевого граната. Для исследований был выбран состав $(\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Синтез прекурсоров кристаллической фазы стеклокерамики Er:YAG проводился из золь гидроксидов алюминия-иттрия-эрбия. Для синтеза золь в качестве исходных компонентов использовали изопропилат алюминия $\text{Al}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_3$ (чистота 99.99%), оксид иттрия Y_2O_3 (чистота 99.99%, “Полирит”, Россия), уксусную CH_3COOH (чистота 99.9%, Химреактив, Россия) и азотную HNO_3 (чистота 99.9999%, “Химреактив”, Россия) кислоты.

Варианты и детали синтеза порошков $(\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ золь-гель-методом приведены в работе [25]. Полученные золи высушивали в сушильном шкафу при 150°C в течение 1 сут до образования ксерогелей, которые измельчали в планетарной шаровой мельнице в течение 10 мин и просеивали через лабораторное сито с размером ячеек 40 мкм. Полученные порошки – химически взаимодействующая смесь гидроксидов алюминия, эрбия, иттрия в аморфной форме (прекурсор Er:YAG) – прессовали в виде дисков, диаметром 10 мм и нагревали в лабораторной печи СНОЛ 6.7/1300 до температуры 1200°C в

течение 60 мин. В результате получали чистую фазу Er:YAG.

Изготовление пресс-формованных образцов Er:YAG в форме дисков проводили по методике [26–29].

Формирование фазы граната в высокотемпературной печи проводили по следующей программе:

- нагревание со скоростью 4°C/мин,
- выдержка при температуре 1100°C не менее 60 мин,
- последующее охлаждение с той же скоростью.

Пропитка взвешенного образца сформированного граната $(Y_{0.5}Er_{0.5})_3Al_5O_{12}$ в форме спрессованного диска висмут-барий-боратным стеклом выполнялась на незагрязняющей, химически инертной платиновой пластинке. Навеска гранул стекла пропитывала диск Er:YAG с верхней его поверхности. По данным [30], открытая пористость образцов керамики после отжига при температуре 1100°C составляет 40.1%, что определяет соотношение масс керамики и стекла, близкое к единице.

Исследована пропитка при температурах 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450, 1500°C со временем изотермической выдержки 30 мин, которое выбрано из расчета образования возможных кристаллических фаз. Скорость нагревания каждого диска от комнатной до очередной температуры пропитки составляла 15°C/мин. Скорость охлаждения образца после пропитки не превышала 20°C/мин.

Термический анализ стекол и полученных образцов стеклокерамики выполнялся на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx (Германия), что позволило изучить процессы, протекающие при формировании стеклокерамики. Измерения проводили в платиновых тиглях при скорости нагревания 10°C/мин в потоке очищенного аргона с суммарным расходом 80 мл/мин. Методика работы и калибровки по температуре и чувствительности подробно изложена в Netzsch Software Proteus.

Дилатометрические кривые записывали с использованием горизонтального кварцевого дилатометра. Длина исследуемых образцов стеклокерамики составляла 3–4 мм. Нагревание образцов проводилось со скоростью 2.5°C/мин до температур несколько выше температуры расстеклования.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, в качестве иммерсион-

ной жидкости использовали дистиллированную воду, взвешивание проводили с точностью ± 0.0001 г.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (излучение CuK_{α} , геометрия съемки на отражение, шаг сканирования — 0.02°, 2θ — 10°–60°).

Сканирующая электронная микроскопия. Микрофотографии образцов стеклокерамики получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф рассматривали при увеличениях от $\times 500$ до $\times 50.000$. Измерения проводили при ускоряющем напряжении 10 кВ и рабочем расстоянии 2–8 мм с использованием детекторов вторичных электронов и обратно-рассеянных электронов.

Макроанализ. Матричные элементы, входящие в систему $20Bi_2O_3-60B_2O_3-20BaO$, определены методом АЭС-ИСП на приборе iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США), оснащенном CID-детектором.

Люминесценция образцов порошков стеклокерамики возбуждалась полупроводниковым лазером на длине волны 975 нм. Регистрация спектров люминесценции проводилась с помощью автоматизированной системы на базе монохроматора Solar M833 и синхронного усилителя Stanford Research Systems SR830. Для детектирования сигналов в спектральном диапазоне 1.4–3.0 мкм использовался PbS-детектор Thorlabs PDA30G, для детектирования излучения в оптическом диапазоне — кремниевый фотодиод Thorlabs PDA36A/M. Для отсечки излучения возбуждения и паразитной люминесценции использовались фильтры из кремния и германия, а также светофильтр СЗС-24.

Спектры регистрировались в диапазонах длин волн: 450–750, 1400–1800 и 2500–3000 нм. Все измерения проводились при комнатной температуре. Полученные спектры нормировались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы образцы стеклокерамики состава $(Y_{0.5}Er_{0.5})_3Al_5O_{12}/20Bi_2O_3-65B_2O_3-15BaO$, отличающиеся температурой синтеза на этапе пропитки граната расплавленным стеклом.

Для изучения фазового состава образцов был проведен рентгенофазовый анализ (рис. 1). Взаимодействие $(Y_{0.5}Er_{0.5})_3Al_5O_{12}$ (ICSD 067103 ($Y_3Al_5O_{12}$), 062615 ($Er_3Al_5O_{12}$)) с B_2O_3 из стекла при 800°C приводит к образованию кристаллической фазы $(Y_{0.5}Er_{0.5})BO_3$ (ICSD 100015 (YBO_3),

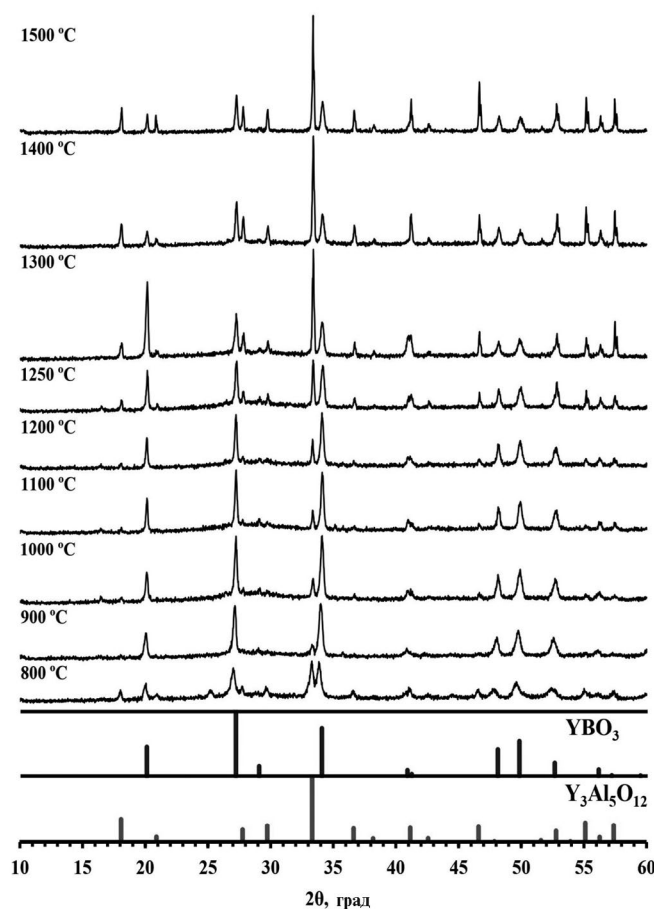


Рис. 1. Рентгенограммы образцов стеклокерамики Eg:YAG/20Bi₂O₃–65B₂O₃–15BaO при различных режимах синтеза методом пропитки.

ISCD 027937 (ErBO₃) приблизительно в половинной доле от исходного Eg:YAG. При 900°C фаза бората эрбия-иттрия становится основной. Дальнейший рост температуры изотермической выдержки приводит к распаду (Y_{0.5}Er_{0.5})BO₃ с восстановлением алюмоиттриевого граната. При температурах выше 1300°C по данным ДСК, наблюдается убыль массы за счет испарения летучего B₂O₃ в условиях распада (Y_{0.5}Er_{0.5})BO₃ [31–33]. Следует отметить, что по соотношению интенсивностей рефлексов на рентгенограммах минимальное количество бората эрбия-иттрия наблюдается при 1300–1400°C и дальнейшее повышение температуры до 1500°C не приводит к его изменению.

На рис. 2 представлены результаты термического анализа процессов формирования стеклокристалла из смеси механически измельченного стекла с гранатом Eg:YAG, которые дополняют результаты РФА для образцов, полученных методом пропитки.

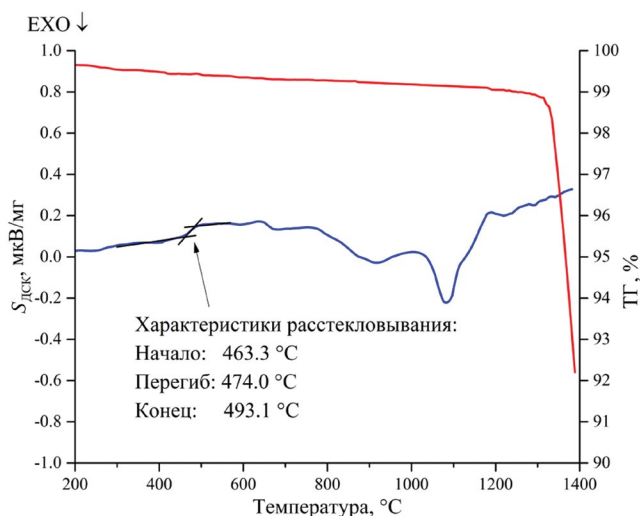


Рис. 2. Кривые синхронного термоанализа при скорости нагревания смеси стекла 20Bi₂O₃–65B₂O₃–15BaO и сформированного граната (Y_{0.5}Er_{0.5})₃Al₅O₁₂ 15°C/мин до 1400°C.

На ДСК-кривой взаимодействия смеси стекла и сформированного граната Eg:YAG наблюдается расстекловывание при 474°C, небольшой пик кристаллизации стекла, который начинается при ~650°C, затем переходит в плавление. Экзотермический пик при ~900°C соответствует образованию бората иттрия-эрбия. При температуре ~1090°C наблюдается характерный пик формирования фазы Eg:YAG, обусловленный ее ресинтезом из боратов иттрия-эрбия. При температуре выше 1300°C наблюдается 8%-ная убыль массы за счет компонентов стеклофазы (прежде всего наименее устойчивых в этих условиях бората висмута и его оксида).

Кривые ДСК всех стеклокерамических образцов, полученных методом пропитки при различных температурах изотермической выдержки (рис. 3), характерным скачком теплоемкости, обусловленным расстекловыванием, демонстрируют наличие стекла. Параметры этого перехода между состояниями (табл. 1) свидетельствуют о неоднородности структур и связей, образующихся в области контакта стекло/вязкотекучая фаза в стеклокристалле, сформированном при различных температурах.

Дилатометрическая кривая одного из полученных стеклокристаллов показана на рис. 4. Отмечена температура резкого изменения вязкостных свойств стеклокристалла, которая коррелирует с температурой расстекловывания (см. табл. 1).

Плотность стеклокристаллов поэтапно уменьшается с ростом температуры (см. табл. 1). Это может быть связано с формированием бо-

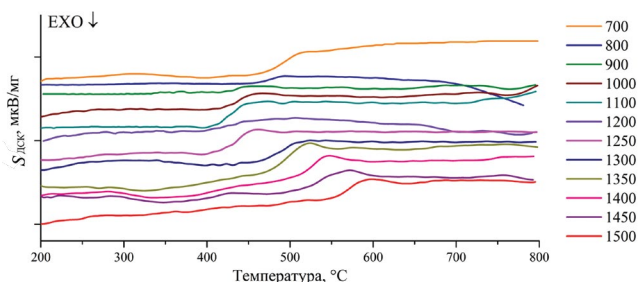


Рис. 3. ДСК-кривые синтезированных образцов стеклокерамики при различных температурах (в °С) изотермической выдержки.

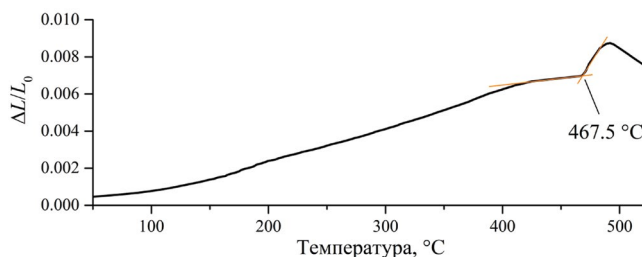


Рис. 4. Дилатометрическая кривая образца стеклокерамики, полученного в процессе изотермической выдержки при 800°С.

Таблица. 1. Определяемые точкой перегиба ДСК-кривой температуры расстекловывания и плотность образцов стеклокерамики, синтезированных при разных температурах методом пропитки

Температура синтеза, °С	Характеристики расстекловывания, °С			Изменение c_p при расстекловывании*, Дж/(г К)	Плотность стеклокерамики, г/см ³
	начало	перегиб	конец		
700	472.7	497.3	509.5	0.145	4.941 ± 0.030
800	457.8	472.5	486.1	0.021	4.813 ± 0.025
900	429.8	435.5	445.7	0.040	4.808 ± 0.071
1000	417.6	437.6	451.1	0.114	4.694 ± 0.032
1100	406.6	420.1	450.0	0.213	4.559 ± 0.032
1200	425.7	436.7	442.4	0.068	4.358 ± 0.006
1250	414.5	437.3	452.9	0.194	4.398 ± 0.007
1300	473.7	496.9	509.6	0.145	4.391 ± 0.056
1350	475.3	494.3	512.7	0.184	4.443 ± 0.072
1400	509.3	531.1	532.9	0.128	4.378 ± 0.060
1450	512.3	537.4	546.2	0.123	4.365 ± 0.060
1500	556.7	574.2	579.5	0.101	4.318 ± 0.075

*Удельный скачок теплоемкости (на единицу массы) при температуре расстекловывания.

ратов иттрия-эрбия и с последующим термическим ресинтезом из них Er:YAG с образованием оксида бора, который в данных условиях склонен к газообразованию.

Результаты анализа макросостава матричных элементов стеклокерамики методом АЭС-ИСП приведены на рис. 5, 6. Относительная неопределенность (погрешность) результатов нахождения их концентраций составляет 3 мол. % при $P = 0.95$. Уменьшение содержания бора (в виде его оксида) выше 1300°С соответствует потере массы в динамических условиях синтеза образца стеклокерамики, наблюдаемой на рис. 2.

Увеличение относительного количества стекла с повышением температуры синтеза стеклокристалла происходит вплоть до ранее установлен-

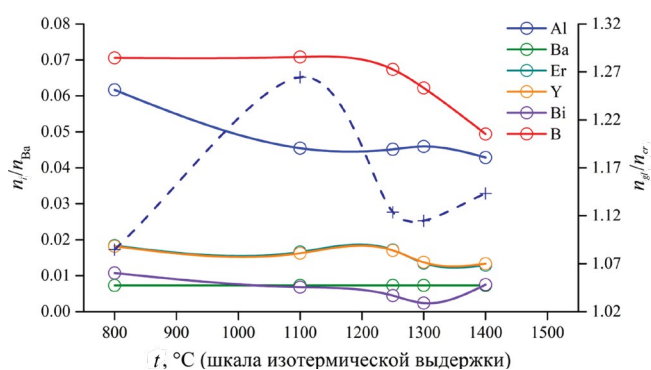


Рис. 5. Число элементов (n_i) в стеклокерамике относительно n_{Ba} в зависимости от температуры синтеза (пунктирная линия — отношение содержаний стекла и кристаллической фазы n_{gl}/n_{cr}).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

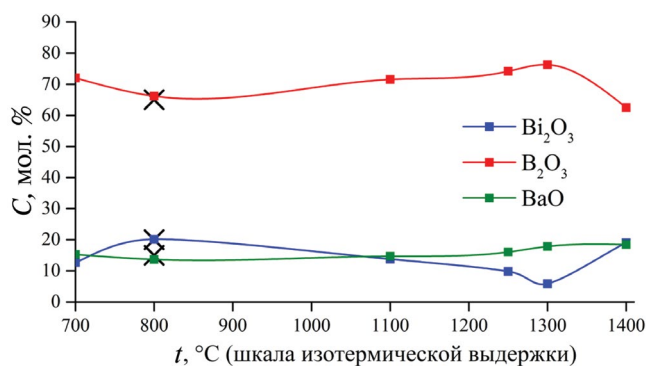


Рис. 6. Изменение состава стекла в зависимости от температуры изотермической выдержки (планируемый состав стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3-65\text{B}_2\text{O}_3-15\text{BaO}$ отмечен крестиками при 800°C).

ной [10] и подтвержденной ДСК-кривой (рис. 2) температуры формирования граната $\sim 1100^\circ\text{C}$. Такое увеличение количества стекла, которое может происходить за счет образования стеклообразующих боратов из компонентов Er:YAG при уменьшении количества оксида бора в окружении оксидов Bi и Ba , сменяется ресинтезом Er:YAG в условиях, когда образование боратов его элементов становится менее выгодным по сравнению с соответствующими оксидами. При достижении $\sim 1300^\circ\text{C}$ суммарное содержание стекла, даже большее по сравнению с исходным висмут-бариевым боратным стеклом, свидетельствует о неполном восстановлении исходного Er:YAG , возможно, с образованием соответствующих боратов.

На полученных СЭМ-снимках (рис. 7) синтезированных образцов стеклокерамики наблюдается увеличение размера и количества пор с ростом температуры, причем для образцов, полученных при $t = 1250^\circ\text{C}$, на поверхности видны полусферические воронки со средним диаметром $15-30$ мкм, которые являются результатом скола сферических пор, образующихся при кристаллизации. Темные включения, по-видимому, являются примесями бора – нелетучего продукта распада B_2O_3 .

При измерении спектров возбуждения люминесценции в образцах стеклокристаллов, полученных методом пропитки, обнаружена ап-конверсионная (антистоксовая) люминесценция в диапазоне длин волн $450-750$ нм. Расширенный пик в области $1500-1650$ нм обусловлен наличием атомов Er и Bi . Кроме того, наблюдается люминесценция в области $2550-2700$ нм. Таким образом, из одного канала с длиной волны 975 нм получается несколько (рис. 8).

Методами термического анализа и РФА исследованы химические и фазовые превращения при синтезе стеклокерамических образцов пропиткой граната $(\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ расплавом стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3-65\text{B}_2\text{O}_3-15\text{BaO}$. Методом ДСК по наличию расстекловывания доказано присутствие стекла в полученных образцах стеклокерамики при всех температурах синтеза. По данным РФА установлено, что интенсивный процесс синтеза начинается с температуры 700°C и сопровождается преобразованием исходной кристаллической фазы в стеклообразующие бораты за счет уменьшения количества оксида бора в окружении оксидов Bi и Ba . При этом с увеличением температуры синтеза возрастает количество бората эрбия-иттрия.

Процесс фактического исчезновения кристаллической фазы Er:YAG выше температуры 1100°C сменяется ее ресинтезом, но с остатком боратов вплоть до 1500°C , что открывает способ формирования наноразмерных кристаллов YAG , допированных редкоземельным элементом, с их равномерным распределением по объему стеклокерамики.

При измерении спектров возбуждения люминесценции при 975 нм обнаружена ап-конверсионная люминесценция (зеленое и красное свечение), характерная для преобразователей ИК-УФ-излучения в видимой области спектра.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № $20-73-10110$, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10110/>

Эксперименты с использованием сканирующей электронной микроскопии выполнены в рамках государственного задания Института прикладной физики РАН на проведение фундаментальных научных исследований на $2024-2026$ гг. FFUF-2024-0031. № НИ-ОКТР $1023032800130-3-2.3.2$.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

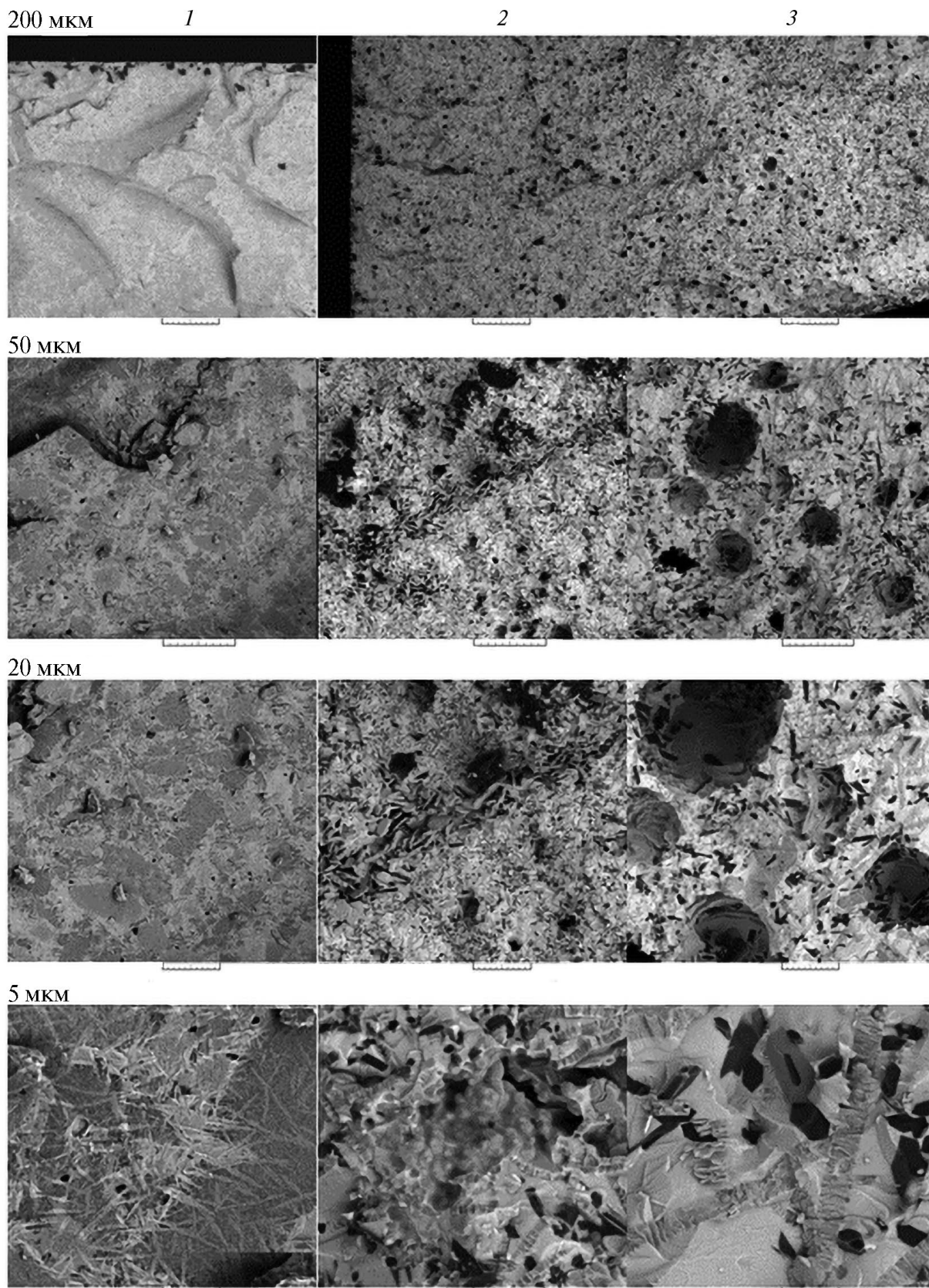


Рис. 7. Микрофотографии образцов стеклокерамики $\text{Er:YAG}/20\text{Bi}_2\text{O}_3-65\text{B}_2\text{O}_3-15\text{BaO}$, полученных при 700 (1), 1100 (2), 1250°C (3).

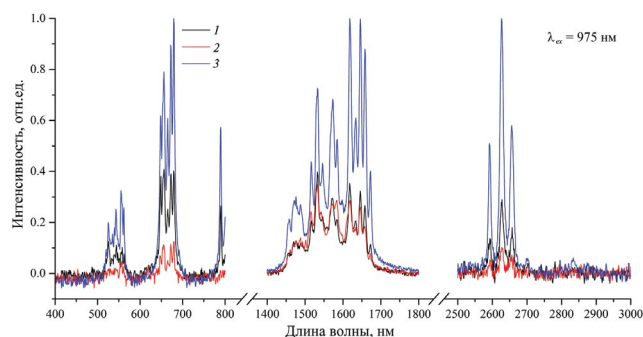


Рис. 8. Спектры люминесценции образцов стеклокерамики Er:YAG/20Bi₂O₃–65B₂O₃–15BaO, полученной методом пропитки при 800 (1), 1100 (2) и 1500°C (3), при возбуждении полупроводниковым лазером на длине волны 975 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Honma T., Maeda K., Nakane S., Shinozaki K. Unique Properties and Potential of Glass-Ceramics // J. Ceram. Soc. Jpn. 2022. V. 130. P. 545–551. <http://doi.org/10.2109/jcersj2.22037>
2. Skiba P.A., Volkov V.P., Predko K.G., Veiko V.P. Laser-Stimulated Local Change of Glass Ceramic Optical Properties // Opt. Eng. 1994. V. 33. P. 3572–3577. <https://doi.org/10.1117/12.179877>
3. Veiko V.P., Kieu Q.K., Nikonorov N.V. Laser Modification of Glass-Ceramics Structure and Properties: a New View to Traditional Material // Proc. SPIE. 2004. V. 5662. P. 119–128. <https://doi.org/10.1117/12.596294>
4. Cava S., Sequinel T., Tebcherani S.M., Michel M.D., Lazaro S.R., Pianaro S.A. Microstructure of Ceramic Particles Infiltrated into Float Glass Surfaces by High Gas Pressure Impregnation // J. Alloys Compd. 2009. V. 484. P. 877–881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.061>
5. Milisavljevic I., Pitcher M.J., Li J., Chenu S., Allix M., Wu Y. Crystallization of Glass Materials Into Transparent Optical Ceramics // Int. Mater. Rev. 2022. V. 68. P. 648–676. <https://doi.org/10.1080/09506608.2022.2107372>
6. Zawada A., Przerada I., Lubas M., Sitarz M., Leśniak M. Application of Statistical Methods in Predicting the Properties of Glass-Ceramic Materials Obtained from Inorganic Solid Waste // Materials. 2021. V. 14. P. 2651. <https://doi.org/10.3390/ma14102651>
7. Naprasnikov D.A., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. YAl₃(BO₃)₄⁻ and GdAl₃(BO₃)₄⁻ Based Glass-Ceramic Composites // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 68–75. <https://doi.org/10.1134/S0020168515120092>
8. Naprasnikov D.A., Maltsev V.V., Leonyuk N.I., Gorbachenya K.N., Kurilchik S.V., Kisel V.E., Kulshov N.V. Micro-Crystallization and Spectroscopic Properties of Er,Yb:RAl-Borates (R=Y,Gd) Obtained

- in RAl₃(BO₃)₄–K₂Mo₃O₁₀–B₂O₃–R₂O₃ and RAl₃(BO₃)₄–B₂O₃ Systems // J. Cryst. Growth. 2017. V. 457. P. 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.04.044>
9. Moncorge R., Merkle L.D., Zandi B. UV-Visible Lasers Based on Rare-Earth Ions // Mater. Res. Soc. Bull. 1999. V. 24. P. 21–26. <https://doi.org/10.1557/S088376940005301X>
10. Allain J.Y., Minerie M., Piognant H. Tunable Green Upconversion Erbium Fibre Laser // Electron. Lett. 1992. V. 28. P. 111–113. <https://doi.org/10.1049/EL:19920068>
11. Mcfarlane R.A. Dual Wavelength Visible Upconversion Laser // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. P. 2301. <https://doi.org/10.1063/1.101108>
12. Gao G., Wei J., Shen Y., Peng M., Wondraczek L. Heavily Eu₂O₃-Doped Ytria-Aluminoborate Glasses for Red Photoconversion with a High Quantum Yield: Luminescence Quenching and Statistics of Cluster Formation // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 8678. <https://doi.org/10.1039/C4TC01447B>
13. Бобкова Н.М., Трусова Е.Е., Захаревич Г.Б. Фазообразование, стеклообразование и свойства стекол в системе ВаО–Ві₂О₃–В₂О₃ // Стекло и керамика. 2012. № 11. С. 9–13.
14. Егорышева А.В., Володин В.Д., Скориков В.М. Стеклообразование в системе Ві₂О₃–В₂О₃–ВаО // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 11. С. 1397–1401.
15. Bobkova N.M. Properties and Structure of Bismuth-Borate Glasses (Review) // Glass Ceram. 2016. V. 72. P. 360–365. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9790-2>
16. Bobkova N.M. Study of the Properties of Bismuth-Borate Systems toward Low-Melting Lead-Free Glasses // Glass Phys. Chem. 2012. V. 38. P. 180–183. <https://doi.org/10.1134/S108765961201004X>
17. Barbier J., Penin N., Denoyer A., Granswic L.M.D. BaBiO₄, a Novel Noncentrosymmetric Borate Oxide // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1055–1061. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.11.031>
18. Levin E.M., McMurdie H.F. The System BaO–B₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. 1949. V. 32. P. 99–105. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1949.TB18932.X>
19. Hovhannisyan M. Phase Diagram of the Ternary BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ System: New Compounds and Glass Ceramic Characterization // Advances in Ferroelectrics/ Ed. Pelaiz-Barranco A. London: IntechOpen, 2012. P. 127–162. <https://doi.org/10.5772/52405>
20. Fischer R.X., Schneider H. Crystal Chemistry of Borates and Borosilicates with Mullite-Type Structures: a Review // Eur. J. Mineral. 2008. V. 20. P. 917–933. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2008/0020-1831>
21. Li Y., Chang R.P.H. Synthesis and Characterization of Aluminum Borate (Al₁₈B₄O₃₃, Al₄B₂O₉) Nanowires

- and Nanotubes // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 97. P. 23–30.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.06.023>
22. Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Орлова А.И., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н., Москвичев А.А. Изучение теплопроводности мелкозернистой композиционной керамики YAG:Nd/SiC для инертных топливных матриц // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 6. С. 689–695.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23060027>
23. Хайдуков Н.М., Никонов К.С., Бреховских М.Н., Кирикова Н.Ю., Кондратюк В.А., Махов В.Н. Синтез и люминесцентные свойства многокомпонентных гранатов $Y_3MgGa_3SiO_{12}$, $Y_3MgGa_2AlSiO_{12}$ и $Y_3MgGaAl_2SiO_{12}$, легированных ионами Cr^{3+} // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 8. С. 1030–1041.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600470>
24. Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Орлова А.И., Болдин М.С., Воронин А.В., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н. Изучение химической устойчивости керамики на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната в различных средах // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 8. С. 942–950.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23080018>
25. Kutyin A.M., Rostokina E.Ye., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Plekhovich A.D., Yunin P.A. Kinetics and Formation Mechanism of Yttrium Aluminum Garnet from an Amorphous Phase Prepared by the Sol–Gel Method // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 10616–10623.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.161>
26. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amaratov S.A., Khamaletdinova N.M., Yavetskiy R.P. Colloid Chemical Properties of Binary Sols as Precursors for YAG Optical Ceramics // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 17571–17580.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.071>
27. Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E., Komshina M.E., Balueva K.V., Ignatova K.F., Shiryayev V.S. Controlled Crystallization of BaO–B₂O₃–Bi₂O₃ Glass in the Temperature Range of a Supercooled Melt in the Presence of Additional Nucleation Centers // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 588. P. 121629.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121629>
28. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Plekhovich A.D., Rostokina E.E. Effect of the Composition of Starting Yttrium Aluminum Hydroxide Sols on the Properties of Yttrium Aluminum Garnet Powders // *Inorg. Mater.* 2014. V. 50. P. 1030–1034.
<https://doi.org/10.1134/S0020168514100033>
29. Плехович А.Д., Ростокина Е.Е., Кутын А.М., Гавришчук Е.М. Кинетика формирования алюмоиттриевого граната из аморфной фазы гидрозолей разного состава // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 12. С. 1353–1360.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22120090>
30. Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Georgiu I.F., Balabanov S.S., Komshina M.E. Kinetic Effects of Substitution Er³⁺ for Y³⁺ in Y_{1-x}Er_x)₃Al₅O₁₂ Garnet // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021 V. 41. P. 5324–5330.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.065>
31. Zhou Y., Xiang H. Al₅BO₉: A Wide Band Gap, Damage-Tolerant, and Thermal Insulating Lightweight Material for High-Temperature Applications // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. P. 2742–2751.
<https://doi.org/10.1111/jace.14261>
32. Liu L., Yang Y., Dong X., Lei C., Han S., Pan S. Ba₂B₆O₁₁, a Member of the BaO–B₂O₃ Family, Featuring a Layer Framework // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015. P. 3328–3335.
<https://doi.org/10.1002/EJIC.201500399>
33. Decterov S.A., Swamy V., Jung I.-H. Thermodynamic Modeling of the B₂O₃–SiO₂ and B₂O₃–Al₂O₃ Systems // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. P. 987–994.
<https://doi.org/10.3139/146.101555>

УДК 666.3.017

ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ НИТРАТОВ АЛЮМИНИЯ, НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}3\text{YSZ}$

© 2024 г. Ю. И. Комоликов¹, Л. В. Ермакова², *, В. Д. Журавлев²,
Е. И. Сенаева³, Р. А. Шишкин²

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

²Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

³Институт машиноведения УрО Российской академии наук,
ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

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

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 21.03.2024 г.

Изучено влияние введения 15 мас. % спекающих добавок на твердость и пористость керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}3\text{YSZ}$. Спекающую добавку в виде порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтезировали методом сжигания нитратов алюминия или Solution Combustion Synthesis (SCS) с использованием органических восстановителей глицина и мочевины. Замечено, что использование не разрушенных после SCS агрегатов субмикронных частиц оксида алюминия не позволяет получить высокоплотную керамику. После спекания при 1550°C керамические образцы имеют относительную плотность от 75 до 85% из-за значительной закрытой пористости. Значения микротвердости образцов варьируются от 1 до 11.1 МПа и коррелируют с изменениями плотности и пористости керамики. Для образца сравнения с добавкой оксида алюминия “ч.” достигнута максимальная относительная плотность 98% при отсутствии закрытой пористости.

Ключевые слова: оксид алюминия, диоксид циркония, корундоциркониевая керамика, плотность, микротвердость

DOI: 10.31857/S0002337X24030152, EDN: LJPJJI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время керамические материалы на основе оксида алюминия и диоксида циркония нашли широкое применение, привлекая внимание производителей своей доступностью и оптимальным комплексом механических свойств [1, 2]. Так, керамика на основе Al_2O_3 обладает высокими показателями твердости и износостойкости [3, 4], а керамика на основе тетрагонального диоксида циркония, в основном это диоксид циркония, допированный оксидом иттрия (YSZ), – прочности и трещиностойкости [5, 6]. Упрочнение YSZ-керамики обусловлено мартенситным тетрагонально-моноклинным переходом ($t \rightarrow m$) ZrO_2 и определяется содержанием сохраненной тетрагональной фазы

($t\text{-ZrO}_2$) [7–9]. При этом существует проблема нестабильности фазы $t\text{-ZrO}_2$ в условиях внешних воздействий, провоцирующих ее спонтанное превращение в моноклинный оксид ($m\text{-ZrO}_2$) и, как следствие, снижение эффекта трансформационного упрочнения.

Переход к композиту на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}YSZ$ устраняет данную проблему. В нем сочетаются положительные эксплуатационные характеристики корундовой керамики (высокая твердость и износостойкость) и керамики на основе диоксида циркония (высокие показатели прочности и трещиностойкость) [10, 11]. Прочностные показатели удается сохранить за счет того, что жесткая корундовая матрица композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}YSZ$ сдерживает спонтанное фазовое превращение $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. Максимальные

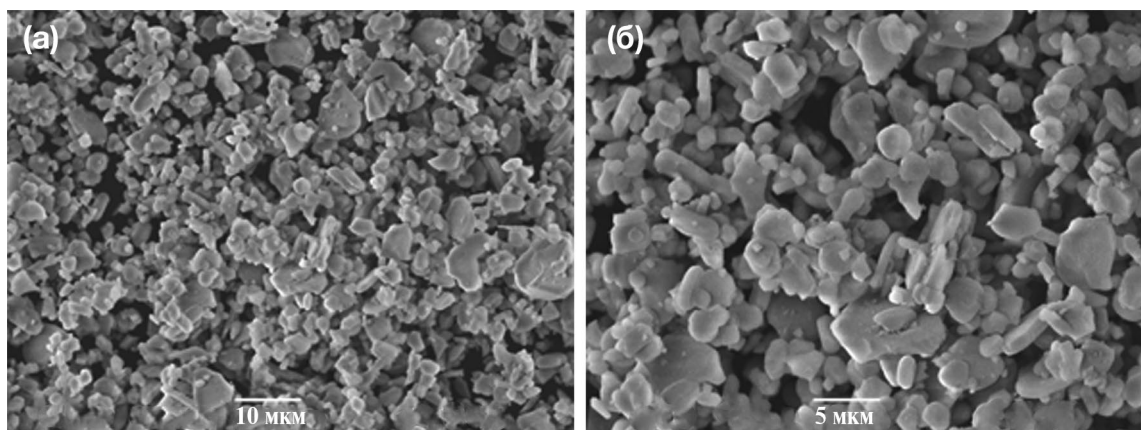


Рис. 1. Морфология порошка корунда, полученного из глинозема Г-00.

механические свойства характерны для области небольших (до 15 мас. %) содержаний YSZ в Al_2O_3 [12]. На физико-механические характеристики и стабильность керамики Al_2O_3 –YSZ также влияет оптимизация технологического режима получения, включающего в себя синтез и подготовку композиционных порошковых смесей, формование и спекание. Несмотря на широкую гамму материалов, разработанных на основе системы Al_2O_3 –YSZ, высокие энерго- и ресурсоемкость их изготовления остаются существенными недостатками. Температура спекания таких материалов находится в пределах 1600–1700°C [3, 11]. Считается, что для обеспечения определенной степени структурного совершенства композита Al_2O_3 –YSZ (однородность гетерофазной микроструктуры, минимизация размеров зерна) необходимо создать плотную матрицу при минимальном температурном воздействии [13–17].

Целью данной работы является исследование влияния морфологии спекающих добавок α - Al_2O_3 , синтезированных в реакциях SCS [18–20], на структуру, пористость и микротвердость керамики Al_2O_3 –3YSZ, полученной при температуре спекания, не превышающей 1550°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для керамики был выбран корундоциркониевый композит состава 85 мас. % Al_2O_3 и 15 мас. % ZrO_2 , стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3 (3YSZ). Оксид алюминия в форме корунда получали из глинозема Г-00 производства Богословского горно-обогатительного комбината прокалкой при температуре 1350°C в течение 2 ч, порошок 3YSZ синтезировали методом совместного осаждения с последующими промывкой, сушкой и прокалкой осадка при

температуре 1100°C в течение 2 ч по технологии, описанной в [21]. На рис. 1 представлена морфология используемого для керамики корунда.

В качестве спекающих добавок использовали оксид алюминия, синтезированный методом сжигания нитрата алюминия или Solution Combustion Synthesis (SCS) с глицином и мочевиной. Полученные данным методом прекурсоры отжигали при температурах 900–1100°C для кристаллизации оксида алюминия [18, 19]. Для образца сравнения был использован оксид алюминия “ч.” по ТУ 6-09-426-75. Спекающую добавку порошков оксида алюминия вносили в количестве 15 мас. %.

Подготовленные порошки Al_2O_3 –3YSZ композита и спекающей добавки смешивали и измельчали в шаровой мельнице в течение 15 ч при соотношении материал : вода : шары = 1 : 1.5 : 3. Из полученной суспензии методом шликерного литья в гипсовые формы изготавливали образцы для исследования в форме плиток 55 × 55 × 9.2 мм. После извлечения из формы их сушили и подвергали предварительному обжигу при температуре 1100°C для достижения минимальной механической прочности. Для физико-механических исследований из заготовок вырезали прямоугольные образцы 9 × 9.2 × 40 мм. Сформованные плитки и образцы проходили окончательный совместный обжиг на воздухе при 1550°C в течение 2 ч.

Твердость керамических образцов H_V измеряли с использованием автоматизированной системы FISCHERSCOPE HM2000 НУm при нагрузке 2.5 Н. Для обработки результатов измерений использовался показатель среднего арифметического из 3 измерений. Открытую пористость $P_{\text{откр}}$ (%) измеряли по методике ГОСТ 2409-2014. Плотность спеченных образцов ρ

Таблица 1. Условия синтеза спекающих добавок и характеристики керамики после обжига при 1550°C в течение 2 ч

Образец	Температура отжига добавки, °С	Топливо	ρ , г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	H_V , ГПа	$P_{\text{откр}}$, %	$P_{\text{закр}}$, %
1	1100	Глицин	3.15	75	1.0	1.0	24.0
2	900	Мочевина	3.31	79	3.3	1.7	19.3
3	1100	Мочевина	3.56	85	7.0	0.9	14.1
4	1100	“ч.”	4.14	98	11.1	2.0	0

определяли методом гидростатического взвешивания по методике ГОСТ 2409-95, жидкость насыщения – дистиллированная вода. Относительную плотность образцов рассчитывали исходя из теоретических плотностей компонентов в соответствующих концентрациях.

Микроскопический анализ порошков и керамики выполнен на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA (JEOL, Япония). Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония), $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение. Съемку вели в диапазоне от 20° до 60° по 2θ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ и экспозицией 3 с. Для идентификации фазового состава образцов использовали данные картотеки PDF2 database (ICDD, 2016) и программы WINXPOW и POWDER CELL 2.4 software.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний керамики после спекания при 1550°C в течение 2 ч приведены в табл. 1. Для добавок Al_2O_3 там же указаны метод синтеза и температуры отжигов. Фазовый состав керамических образцов после спекания при 1550°C идентичен и содержит 86–88 мас. % корунда

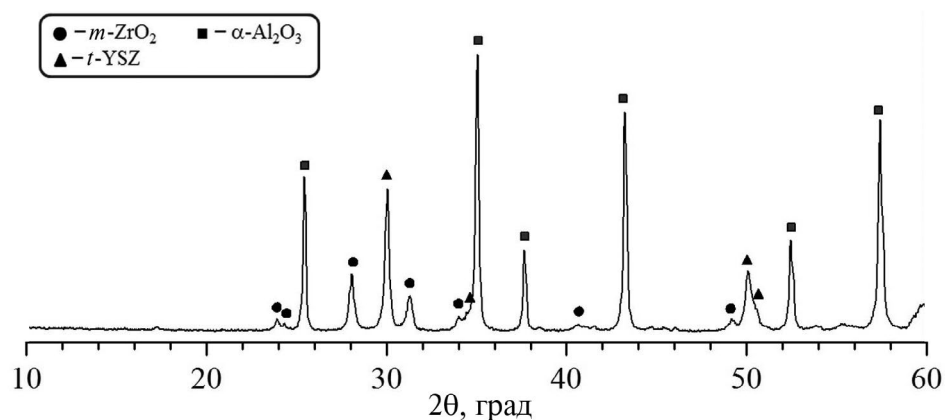
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 6–7 мас. % тетрагонального стабилизированного диоксида циркония $t\text{-YSZ}$ и 5–6 мас. % моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$. Характерная рентгенограмма керамики без добавок приведена на рис. 2.

Значения твердости полученных образцов керамики лежат в пределах от 1.1 до 11.1 ГПа, зависят от плотности образцов и с вероятностью 0.96 могут быть описаны линейным уравнением (рис. 3):

$$H_V = 11.215\rho - 32.724. \quad (1)$$

Образцы с добавками оксида алюминия, полученного методом SCS с глицином и мочевиной, вопреки ожиданиям [22, 23], обладали достаточно низкой плотностью и имели по этой причине низкие значения твердости: 1.0, 3.3 и 7 ГПа. Открытая пористость образцов 1–3 составила 0.9–1.7%. Достаточно неожиданно высокое значение твердости 11.1 ГПа получено для керамики (образец 4), в состав которой входила добавка оксида алюминия квалификации “ч.”, хотя образец 4 имел относительно высокую открытую пористость 2.0%.

Морфология порошков спекающих добавок до совместного помола приведена на рис. 4.

**Рис. 2.** Рентгенограмма образца керамики без добавок после обжига при 1550°C.

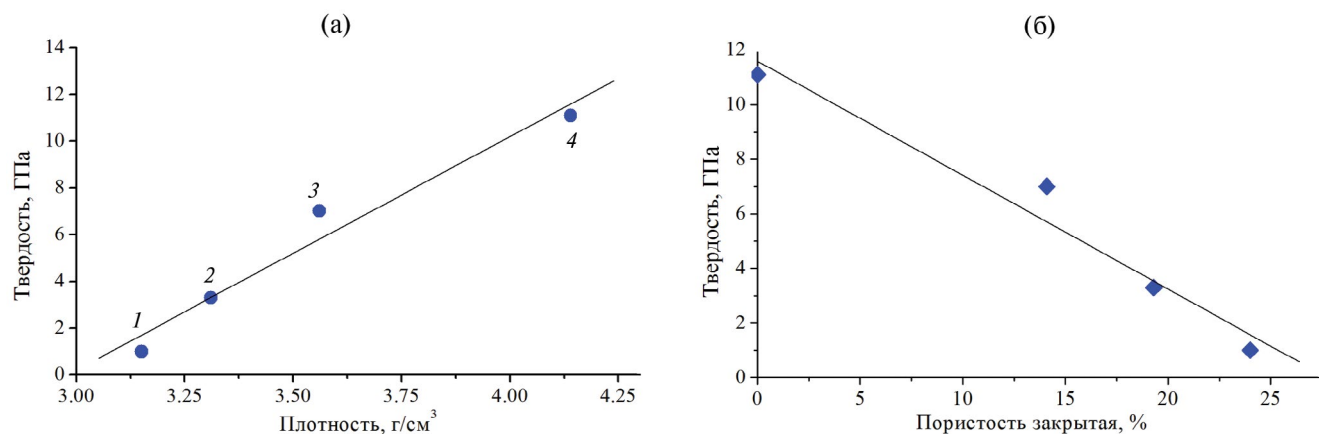


Рис. 3. Зависимости твердости керамических образцов 1–4 после обжига при 1550°C от достигнутой плотности спекания (а) и от закрытой пористости (б).

Видно, что порошки оксида алюминия, полученные в реакциях SCS с глицином и мочевиной, представляют собой агрегаты частиц неправильной формы. Их, в отличие от оксида алюминия “ч.”, можно квалифицировать скорее как 2D-частицы, тогда как морфология добавки оксида алюминия “ч.” до помола в составе шликера представлена овальными частицами (рис 4ж, 4з). В максимуме доминантные агрегаты частиц Al_2O_3 , полученного в реакциях SCS с глицином или мочевиной, достигают 30–60 мкм, у оксида алюминия “ч.” их размер составляет 10–40 мкм (рис. 4).

Известно, что плотность спекаемых материалов значительно зависит от плотности исходной отливки, которая в свою очередь определяется плотностью упаковки частиц. Чем больше форма частиц отличается от сферической, тем ниже плотность получаемого материала [24]. Для монофракционных сферических частиц наибольшая плотность при произвольной плотной упаковке составляет до 63.7%, в то время как для частиц сложной формы может не превышать 30%. Значения для микронных частиц оксида алюминия, полученных при использовании глицина и мочевины в качестве топлива SCS реакции, подтверждают, что с частицами данной формы затруднительно получить плотную керамику. В этом контексте обращает на себя внимание увеличение плотности керамики при добавлении отожженного при 1100°C оксида алюминия, полученного методом SCS с мочевиной. Исходя из представленной дифрактограммы (рис. 5) образец содержит следы γ -фазы оксида алюминия, которая при спекании переходит в устойчивую высокотемпературную α -форму. Причем фазовые переходы, как правило, происходят с из-

менением объема кристаллической ячейки, что должно приводить к разрушению агрегатов частиц и уменьшению их размеров (рис. 4).

Спекающие добавки различались не только морфологией частиц, но и фазовым составом (рис. 5). В порошке оксида алюминия, полученного методом SCS с глицином, формирование корунда происходит при температуре 1100°C (рис. 5, дифрактограмма 1). При синтезе с мочевиной температура начала формирования корунда снижается [18, 19], после отжига при 900°C в образце доминирует фаза α - Al_2O_3 и присутствуют следы γ -фазы (рис. 5, дифрактограмма 2), после отжига при 1100°C полностью формируется структура корунда (рис. 5, дифрактограмма 3). Образец сравнения оксид алюминия “ч.” содержит доминантную фазу α - Al_2O_3 и слабо закristализованную фазу γ - Al_2O_3 (рис. 5, дифрактограмма 4). Надо отметить, что увеличение в составе добавки доли γ - Al_2O_3 явно коррелирует с возрастанием плотности и твердости керамики при спекании.

На рис. 6 приведены морфология и фазовый контраст сколов керамики с добавками субмикронного оксида алюминия. При съемке в потоке отраженных электронов отчетливо видны скопления m - ZrO_2 и 3YSZ (более светлые по контрасту частицы) на границах зерен корунда, а также вскрытые полости в теле керамики. Размер частиц α - Al_2O_3 в составе керамики после обжига при 1550°C практически не зависит от типа топлива, использованного при синтезе добавок, и его можно оценить как 3–10 мкм. Учитывая, что частицы корунда до смешивания с добавками достигали 1–10 мкм (рис. 1), можно предположить, что именно частицы спекающей добавки

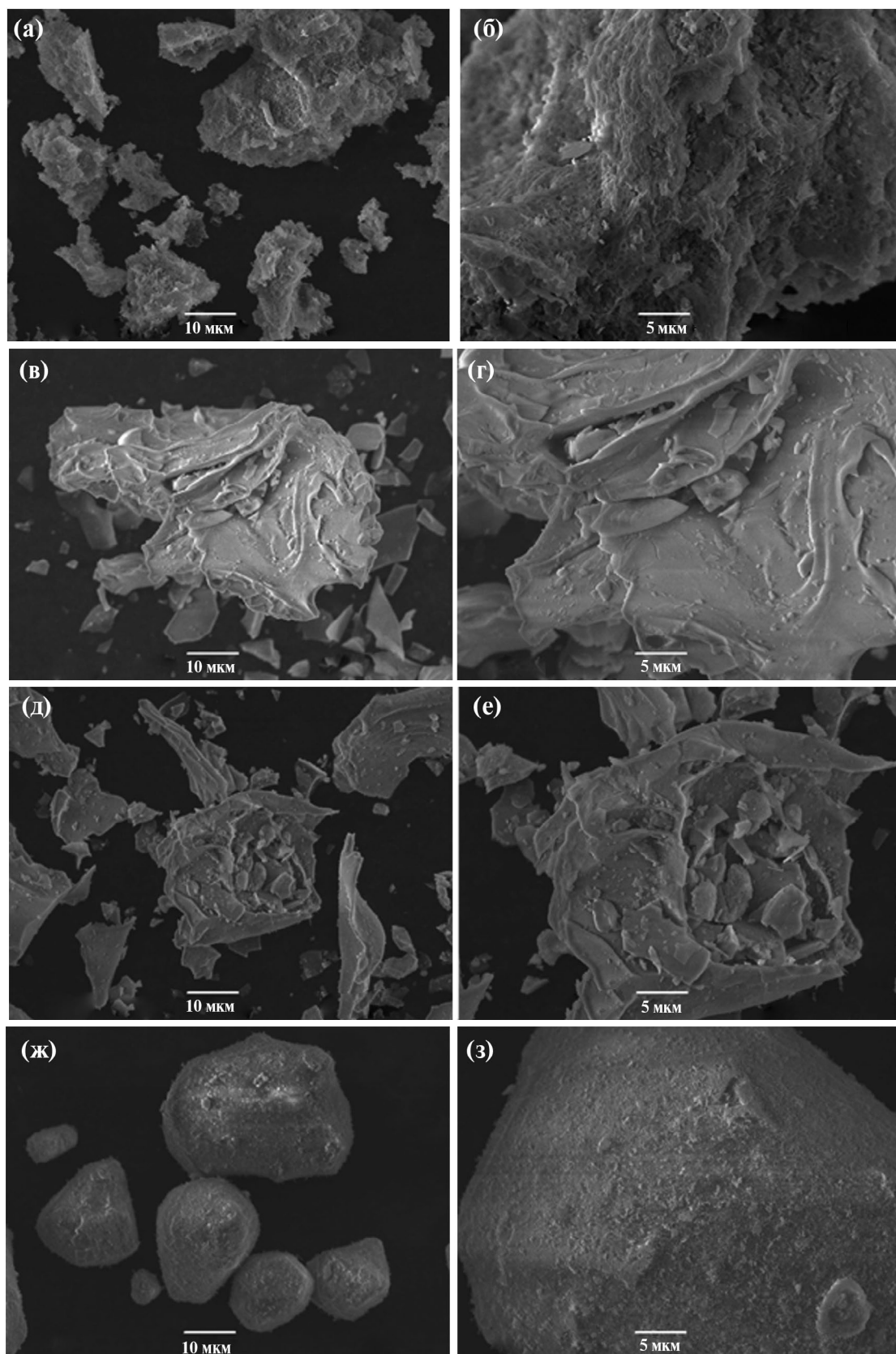


Рис. 4. Морфология порошка оксида алюминия, полученного с глицином после отжига при 1100°C (а, б); с мочевиной после отжига при 900°C (в, г); с мочевиной после отжига при 1100°C (д, е); оксида алюминия “ч.” после отжига при 1100°C (ж, з).

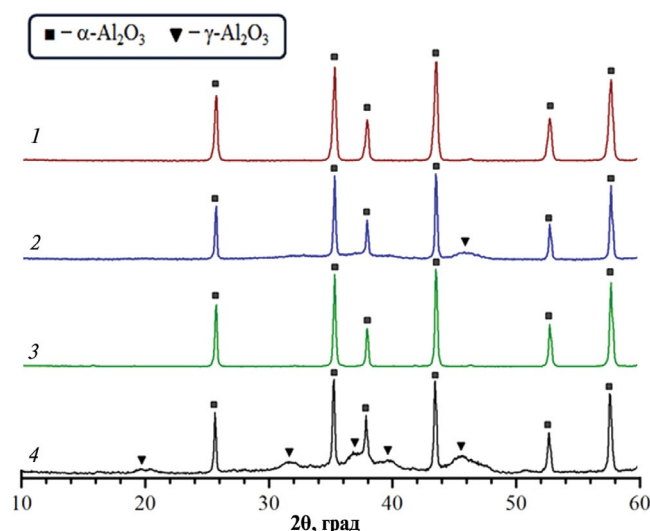


Рис. 5. Дифрактограммы спекающих добавок Al_2O_3 : 1–4 – см. табл. 1.

претерпевают основную трансформацию из преимущественно двумерных (рис. 4) в плотные 3D-частицы (рис. 6). В поверхностном слое происходит кристаллизация частиц добавки, обеспечивая заполнение межзеренного пространства и залечивание пор, что приводит к образованию закрытой пористости в образцах керамики 1–3. В оксиде алюминия “ч.” наличие технологических примесей, согласно ГОСТу, составляет не менее 1%. Элементный состав примесей наводит на мысль, что температуры их плавления ниже температур спекания керамики, в результате возможно их растекание по поверхности частиц базового корунда и оксидов ZrO_2 и YSZ. Вследствие этого наблюдается появление до 2% открытой пористости в керамике с добавкой оксида алюминия “ч.”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что эффективность спекания корундоциркониевой керамики зависит от морфологии агрегатов субмикронных частиц спекающих добавок оксида алюминия. При введении добавок оксида алюминия, полученных методом SCS с глицином и мочевиной, на повышение микротвердости оказывают влияние: хрупкость агрегированных порошков спекающих добавок, обеспечивающая снижение размеров агрегатов при помоле, а также присутствие в составе спекающих добавок наряду с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

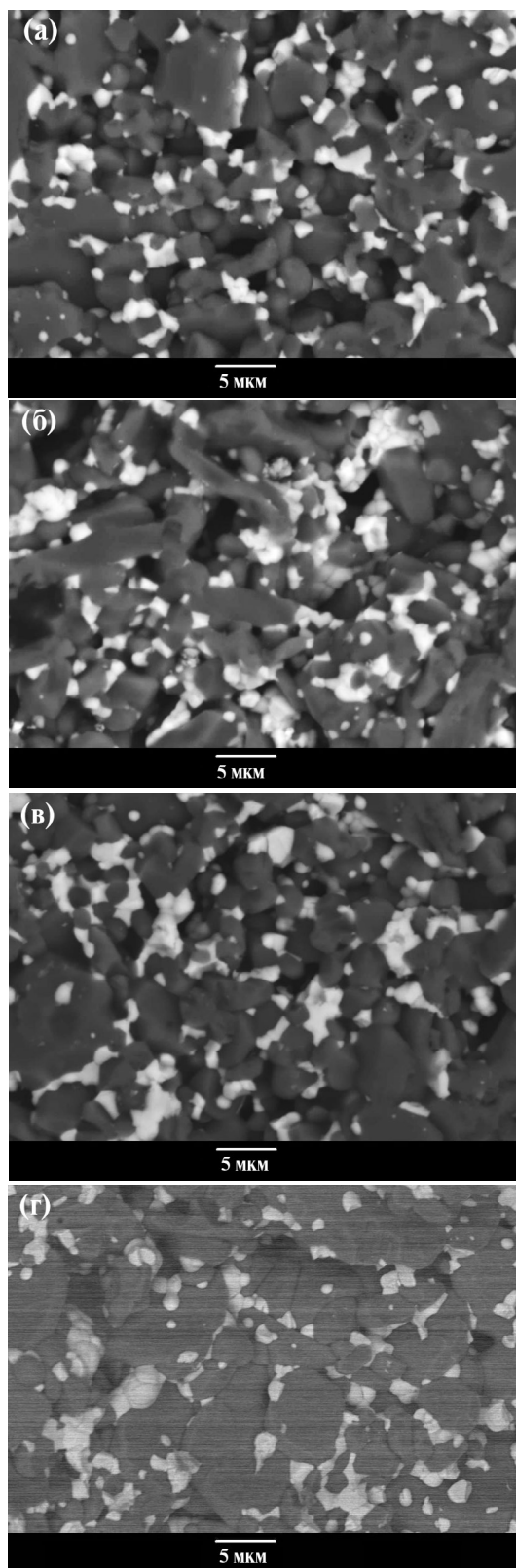


Рис. 6. СЭМ-изображения в обратных электронах сколов керамических образцов с добавками Al_2O_3 , полученными с глицином после отжига при 1100°C (а), с мочевиной после отжига при 900°C (б) и 1100°C (в), с оксидом алюминия “ч.” (г).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Диагностика”, № 122021000030-1) и в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, тема № 124020600004-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Ануфриева Е.В., Вартамян М.А., Козлов И.А., Сафина М.Н., Лемешев Д.О., Горелик Е.И. Оксидная керамика нового поколения и области ее применения // Стекло и керамика. 2008. Т. 81. № 10. С. 27–31.
2. Carter C.B., Norton M.G. Ceramic Materials: Science and Engineering. N. Y.: Springer, 2007. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4614-3523-5#book-header>
3. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 2. Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики // Новые огнеупоры. 2019. Т. 2. С. 13–22. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-2-13-22>
4. Bertrand S., Michalet T., Giraud A., Parlier M., Bataille A., Duclos R., Crampon J. Processing, Microstructure and Mechanical Strength of Reaction-Bonded Al₂O₃ Ceramics // Ceram. Int. 2003. V. 29. P. 735–744. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00225-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00225-0)
5. Turon-Vinas M., Roa J.J., Marro F.G., Anglada M. Mechanical Properties of 12Ce–ZrO₂/3Y–ZrO₂ Composites // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 14988–14997. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.044>
6. Thakare V. Progress in Synthesis and Applications of Zirconia // Int. J. Eng. Res. Dev. 2012. V. 5. P. 25. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:14822500>
7. Heuer A.H. Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. P. 689–698. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04865.x>
8. Green D.J., Hanninck R.H., Swain M.V. Transformation Toughening of Ceramics. Boca Raton: CRC, 1989.
9. Kelly P.M., Rose L.R.F. The Martensitic Transformation in Ceramics — Its Role in Transformation Toughening // Prog. Mater. Sci. 2002. V. 47. P. 462–557. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00005-0)
10. Lei J., Zhang Q., Wang Y., Zhang H. Direct Laser Melting of Al₂O₃ Ceramic Paste for Application in Ceramic Additive Manufacturing // Ceram. Int. 2022. V. 48. №10. P. 14273–14280. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.315>
11. Li J., Wang Q., Gai K., Lu B., Wu Y., Zheng K., Guan B., Han W., Ye L., Chen F., Zhao T. Zirconia-Alumina Multiphase Ceramic Fibers with Exceptional Thermal Stability by Melt-Spinning from Solid Ceramic Precursor // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 7157–7165. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.036>
12. Boch Ph., Niepce J.C. Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. ISTE, 2007. 573 p. ISBN: 978-0-470-61241-5. <https://doi.org/10.1002/9780470612415>
13. Бурдыкин Д.А., Макаров Н.А., Артемкина И.М. Конструкционная керамика на основе системы ZrO₂–Al₂O₃ с пониженной температурой спекания // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. XXVIII. № 8. С. 15–17.
14. Zhang B., Wang C., Zhang Y., Zhang X., Yang J. A Novel Method for Fabricating Brick-Mortar Structured Alumina-Zirconia Ceramics with High Toughness // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. P. 727–732. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.013>
15. Cherif M., Duffarb T., Carroz L., Lhuissier P., Bautista-Quisbert E. On the Growth and Structure of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂-ZrO₂:Y Solidified Eutectic // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 3172–3180. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.025>
16. Xu X., Xu X., Liu J., Hong W., Du H., Hou F. Low-Temperature Fabrication of Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) Nanocomposites through Hot Pressing of Amorphous Powders // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 15065–15071. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.168>
17. Su H., Zhang J., Wang H., Song K., Liu L., Fu H. Effect of Solidification Path on the Microstructure of Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ Ternary Oxide Eutectic Ceramic System // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 3137–3142. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.027>
18. Zhuravlev V.D., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G., Bamburov V.G., Beketov A.R., Baranov M. V. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Finely Dispersed Alumina // Glass. Phys. Chem. 2010. V. 36. P. 506–512. <https://doi.org/10.1134/S1087659610040164>
19. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R. V.D., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G. Solution Combustion Synthesis of α-Al₂O₃ Using Urea // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 1379–1384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078>
20. Khaliullin S.M., Nefedova K.V., Zhuravlev V.D. Nanocomposites mAl₂O₃-nYSZ by Impregnation Combustion Synthesis with Urea as a Fuel // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. P. 1–9. <https://doi.org/10.3103/S1061386219010072>

21. *Комоликов Ю.И., Кащеев И.Д.* Высокопрочная керамика на основе порошка диоксида циркония // *Стекло и керамика*. 2002. Т. 75. № 6. С. УДК 666.3-16:666.3-492:666.762.5.
22. *Srdic V.V., Winterer M., Hahn H.* Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Doped with Alumina Prepared by Chemical Vapor Synthesis // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 1853–1860.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01481.x>
23. *Kong Y.M., Kim H.E., Kim H.W.* Production of Aluminum–Zirconium Oxide Hybridized Nanopowder and Its Nanocomposite // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. P. 298–302.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01353.x>
24. *Rahaman M.N.* *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd ed. Boca Raton: CRC, 2017. P. 1–876.
<https://doi.org/10.1201/9781315274126>

УДК 66.043.15:669.782/.783

КОНТЕЙНЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗ ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА С ДОБАВКАМИ НАНОВОЛОКОН Al_2O_3

© 2024 г. Е. Ю. Подшибякина¹, *, А. Ф. Шиманский¹, М. Н. Васильева¹,
М. М. Симунин¹, Р. Г. Еромасов¹, Т. В. Бермешев¹

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

*e-mail: podshibyakina.elenka@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 18.03.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2024 г.

Изучено влияние нановолокон Al_2O_3 на свойства керамики из плавленного кварца, используемой в производстве контейнеров для расплава полупроводниковых материалов. Установлено, что добавка от 0.05 до 0.15 мас. % нановолокон оксида алюминия приводит к увеличению механической прочности керамики, полученной методом шликерного литья. Прочность на сжатие керамического материала при добавлении 0.15 мас. % нановолокон после спекания при температуре 1200°C возрастает от 90 ± 4 до 143 ± 9 МПа, прочность на изгиб при этом изменяется от 28 ± 2 до 42 ± 3 МПа.

Ключевые слова: плавленный кварц, контейнерный материал, нановолокна оксида алюминия, механическая прочность

DOI: 10.31857/S0002337X24030166, **EDN:** LJLHJA

ВВЕДЕНИЕ

Спектр применений конструкционной кварцевой керамики включает аэрокосмическую отрасль, в которой она используется в качестве элементов радиопрозрачных конструкций, а также металлургию и полупроводниковые технологии, где из нее изготавливаются разнообразные контейнеры: от сталеразливочных стаканов до тиглей для кристаллизационной очистки и выращивания кристаллов германия и кремния. Контейнерные материалы должны обладать комплексом необходимых характеристик, включая огнеупорность, химическую стойкость, термостойкость, высокую химическую чистоту и механическую прочность [1, 2]. Настоящая работа направлена на повышение прочности керамических материалов на основе плавленного кварца, используемых в качестве тиглей в полупроводниковом производстве. Проблема прочности связана с современной тенденцией получения большеобъемных полупроводниковых кристаллов, приводящей к возрастанию массы загрузки и размеров тиглей, что определяет необходимость повышения их механических свойств. В

работе [3] сообщается о выращивании кристаллов Ge диаметром 450 мм, масса такого кристалла составляет 400 кг, а масса расплава, находящегося в контейнере, – 600 кг. Особое значение проблема прочности контейнерного материала приобретает в технологии мультикремния [4], где масса кристалла достигает 800 кг.

При решении проблемы прочности требуется учитывать, что в технологии полупроводников наряду с механическими свойствами на первый план выходят требования по химической чистоте и термостойкости керамического материала. В настоящее время требования по чистоте успешно решаются путем нанесения барьерных покрытий на рабочую поверхность тигля, контактирующую с расплавом [5, 6]. Таким образом, повышение прочности важно реализовать, в первую очередь, без ущерба для термостойкости керамики из кварцевого стекла, которое кристаллизуется при температуре выше 1200°C с образованием кристобалита, что может оказывать разупрочняющее воздействие и снижать термостойкость керамики [7].

Известно, что одним из эффективных способов упрочнения керамики является введение нанодобавок оксидов [8–11]. В работе [8] представлены результаты исследования физико-механических характеристик керамики на основе плавленного кварца с добавкой нанодисперсного диоксида кремния. Установлено, что введение 10 мас. % наночастиц SiO_2 приводит к значительному снижению водопоглощения и возрастанию механической прочности керамики на сжатие ($\sigma_{\text{сж}}$) от 33.2 до 44.0 МПа. Авторы работы [9] обнаружили возрастание прочности на изгиб ($\sigma_{\text{изг}}$) от 20 до 23 МПа при добавлении в керамику наночастиц оксидов редкоземельных металлов, включая Yb_2O_3 , Dy_2O_3 и Nd_2O_3 . В работе [12] показано, что введение вискеро- β - Si_3N_4 в кварцевую керамику, полученную при температуре спекания от 1250 до 1400°C, приводит к увеличению ее прочности на изгиб до 74.25 МПа.

Известна также кварцевая керамика, модифицированная 1.0–2.5 мас. % наночастиц α - Al_2O_3 . Наночастицы α - Al_2O_3 синтезируются в порах спеченного керамического материала путем его пропитки водным раствором $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, последующей сушки и отжига при температуре 400–600°C. По данным авторов [10], $\sigma_{\text{изг}}$ полученного композита может достигать 65 МПа. В работе [11] для повышения прочности кварцевой керамики используется оксид алюминия с размером частиц 0.6–0.8 мкм. Показано, что увеличение $\sigma_{\text{изг}}$ от 36 до 40 МПа достигается в интервале спекания 1100°–1200°C для керамики, содержащей от 20 до 60 мас. % Al_2O_3 .

Вместе с тем в работе [7] установлено, что в ходе спекания выше 1180°C добавки оксида алюминия активируют процесс кристаллизации кварцевого стекла с образованием кристобалита. Показано, что введение 5 мас. % Al_2O_3 приводит к образованию 15 мас. % кристобалита при температуре спекания 1200°C. В свою очередь образование кристобалита вследствие термомеханической несовместимости кристаллической и аморфной фаз ухудшает термическую стойкость изделий и оказывает влияние на высокотемпературную прочность керамического материала [13].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния нанодобавок нановолокон оксида алюминия γ - Al_2O_3 на механические свойства керамики из плавленного кварца, полученной методом шликерного литья, как материала для изготовления тиглей, используемых в полупроводниковых технологиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы кварцевой керамики изготавливали методом шликерного литья в гипсовую форму [6]. В качестве сырья использовали порошок плавленного кварца (ТУ-5726-017-00288679-2008) с концентрацией примесей ~0.05 мас. %.

Приготовление шликера – водной суспензии, содержащей до 75 мас. % SiO_2 , осуществляли по методике одностадийного мокрого помола плавленного кварца в шаровой мельнице при соотношении массы шаров и загрузки 3 : 1. Для стабилизации шликера добавляли раствор однопроцентного поливинилового спирта в количестве 0.03% от массы твердой фазы. После помола в течение 48 ч проводили стабилизацию шликера в течение 15 ч путем перемешивания в лопастной мешалке. Далее шликер заливали в гипсовую форму. После разгрузки формы полученный сырец сушили на воздухе и обжигали при температуре 1200°C.

Нановолокна γ - Al_2O_3 в количестве от 0.05 до 0.15 мас. % добавляли в состав литейного шликера на стадии стабилизации перемешиванием в виде двухпроцентной водной суспензии с добавкой этилового спирта в соотношении 1 : 1 [14]. Предварительно суспензию гомогенизировали в течение 3 ч с использованием магнитной мешалки и ультразвукового аппарата при мощности ультразвукового воздействия 10 Вт/см².

Кинетику спекания образцов изучали с помощью дилатометра DIL 402-C (Netzsch). Фазовый состав определяли с использованием дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu). Для исследования микроструктуры применяли сканирующий электронный микроскоп ТМ-4000Plus (Hitachi) и микроскоп S5500 (Hitachi). Механические испытания проводили с помощью универсальной испытательной машины LFM (Walter+Bai AG) методами трехточечного изгиба (ГОСТ Р 57749-2017) и одноосного сжатия (ГОСТ Р 57606-2017) на необработанных образцах в форме параллелепипеда с размерами 70×10×10 мм и цилиндра диаметром и высотой 20 мм соответственно, полученных шликерным литьем. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 473.4-81 с использованием лабораторных весов марки X105TDR (Mettler). Для определения дзета-потенциала суспензий использовали анализатор DT-310 (Dispersion Technology Inc.).

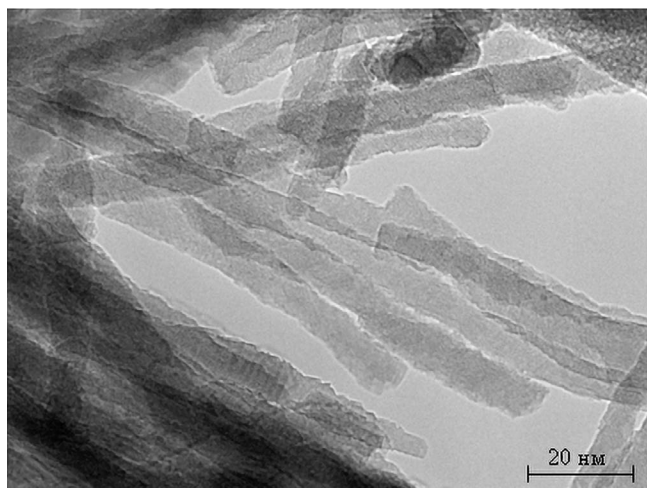


Рис. 1. Нановолокна оксида алюминия в водно-спиртовой суспензии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведен гранулометрический состав твердой фазы в шликере, используемом для изготовления экспериментальных образцов кварцевой керамики. Размер частиц твердой фазы в составе шликера изменяется от ≤ 1.0 до 100 мкм с преобладанием фракции 3–10 мкм, доля которой равна 70%. Плотность и рН шликера составляют 1.85 г/см³ и 5.5 соответственно. С целью повышения механических свойств керамического материала в шликер добавляли нановолокна γ - Al_2O_3 в составе водно-спиртовой суспензии. Длина нановолокон составляет 0.5–1 мкм, диаметр – 8–10 нм (рис. 1).

Добавка нановолокон не превышала 0.15 мас. %, так как при более высоких значениях наблюдается переход системы из тиксотропного в дилатантное состояние вследствие самоорганизации субструктуры нановолокон, которая происходит в результате того, что анизометрические частицы занимают значительно больший объем, чем изометрические [15].

Установлено, что введение нановолокон в исследуемом интервале концентраций приводит к возрастанию седиментационной устойчивости шликера, что следует из рис. 2, на котором представлены седиментационные кривые для суспензий плавленного кварца без добавки (1) и

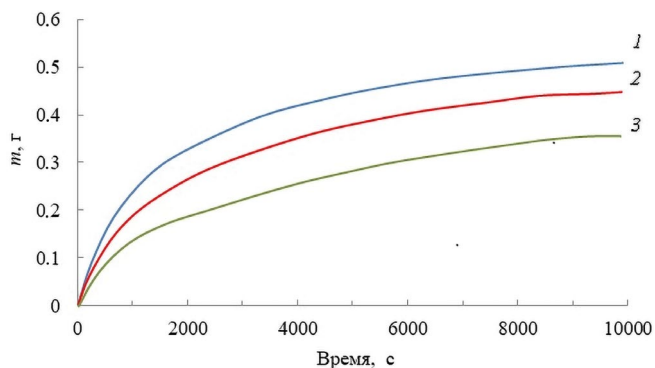


Рис. 2. Седиментационные кривые суспензий плавленного кварца без (1) и с добавкой нановолокон Al_2O_3 в количестве 0.10 (2) и 0.15 мас. % (3).

с добавкой нановолокон Al_2O_3 в количестве 0.10 (2) и 0.15 мас. % (3).

Установлено, что добавка 0.15 мас. % нановолокон снижает скорость седиментации почти в 2 раза. Наблюдаемое явление можно объяснить по аналогии с работой [14] взаимодействием субструктур нановолокон в дисперсионной среде с учетом различия электрокинетических свойств суспензий оксидов кремния и алюминия, для которых в нашем случае при рН 5.5 значения ζ -потенциала составляют -25.5 и $+14.0$ мВ соответственно. В свою очередь противоположные заряды поверхностного слоя частиц SiO_2 и Al_2O_3 приводят к их взаимодействию с образованием алюмосиликатных цепочек, оказывающему стабилизирующее действие на систему и, как следствие, приводящему к более однородной и плотной упаковке частиц в ходе шликерного литья (рис. 3).

На рис. 3 представлены микрофотографии микроструктуры керамических образцов, наномодифицированных волокнами Al_2O_3 и не содержащих волокон. Установлено, что размер зерен изменяется от ≤ 1.0 до ~ 100 мкм, плотность керамики составляет 1.85–1.90 г/см³, пористость – 9.0–12.0%. Методом рентгенофазового анализа установлено, что содержание кристобалита не превышало 5 мас. %.

Образцы, представленные на рис. 3, получены при температуре обжига 1200°C. При данной температуре оксиды алюминия и кремния вступают в реакцию с образованием алюмосиликат-

Таблица 1. Гранулометрический состав плавленного кварца

Размер частиц, мкм	≤ 1.0	3–5	5–10	10–50	50–100
Содержание частиц, мас. %	5.0	30.0	40.0	20.0	5.0

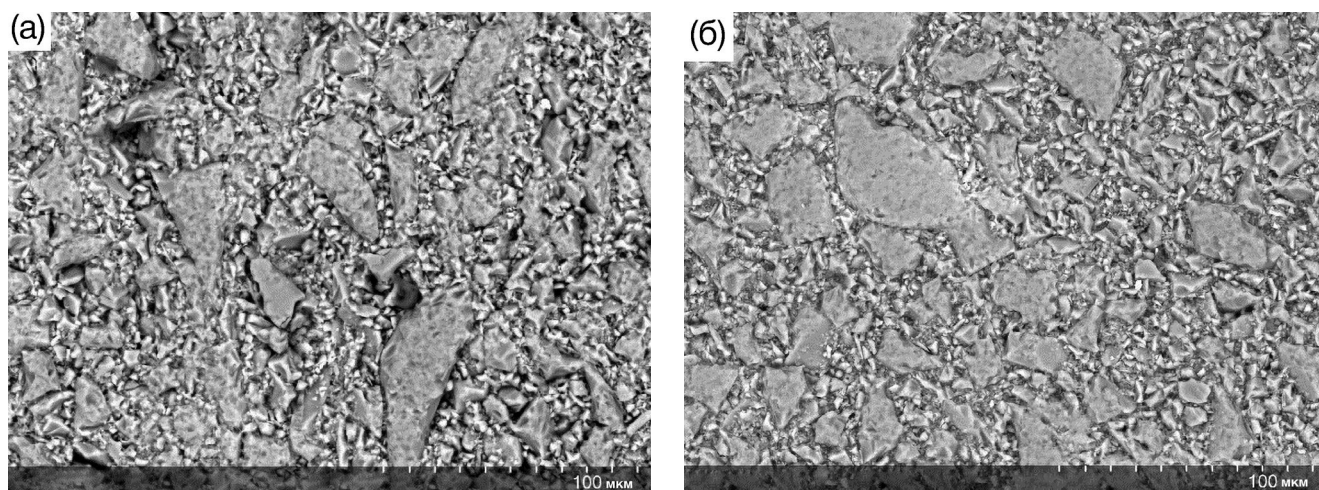


Рис. 3. Микроструктура образцов кварцевой керамики без (а) и с добавкой 0.15 мас. % нановолокон Al_2O_3 (б).

ных структур [16], идентифицировать которые, например рентгеновским методом в нашем случае, очень сложно по причине незначительной концентрации Al_2O_3 . На рис. 4 приведена микрофотография керамического материала с содержанием 0.15 мас. % нановолокон, специально полученного в результате обжига при 800°C , то есть значительно ниже температуры спекания, которая демонстрирует исходное распределение нановолокон в объеме образца, сформировавшееся в ходе шликерного литья.

Из рис. 4 следует, что волокна Al_2O_3 агрегированы с субмикронными частицами и расположены на границах более крупных частиц. Таким образом, локализация нановолокон с развитой поверхностью определяет значительное возрастание межфазной энергии и вносит вклад в движущую силу процесса спекания, активируя его.

Подтверждением данного вывода являются результаты исследования кинетики спекания (рис. 5) в виде кривых усадки образцов с добавкой 0.15 мас. % нановолокон Al_2O_3 (1) и без добавки (2). Сопоставление полученных данных указывает на то, что при добавлении в исходную керамическую массу 0.15 мас. % нановолокон усадка в ходе спекания при температуре 1200°C в течение 2 ч возрастает от 0.8 до 1.0%, а это в свою очередь приводит к возрастанию плотности и прочности керамического материала.

В табл. 2 приведены усредненные значения механической прочности образцов нанокompозитной кварцевой керамики. Установлено, что прочность керамики на сжатие при добавлении 0.15 мас. % нановолокон оксида алюминия увеличивается от 90 ± 4 до 143 ± 9 МПа, прочность на изгиб при этом изменяется от 28 ± 2 до 42 ± 3 МПа.

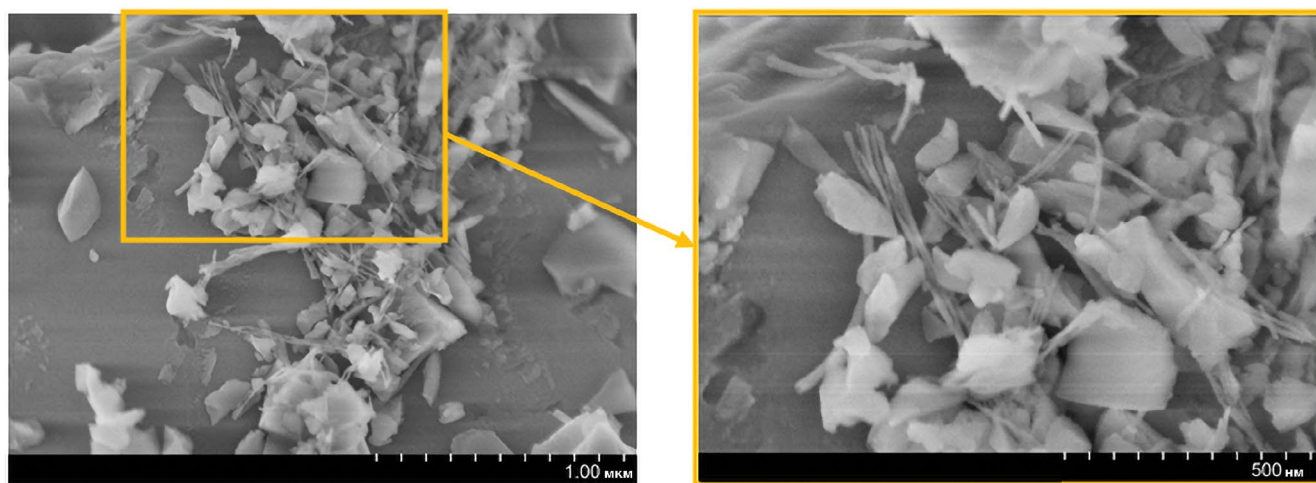


Рис. 4. Микроструктура керамики на границе зерен.

Таблица 2. Усредненные значения механической прочности экспериментальных образцов нанокompозитной кварцевой керамики

Концентрация нановолокон, мас. %	$\sigma_{сж}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа
0	90 ± 4	28 ± 2
0.05	107 ± 8	30 ± 2
0.10	135 ± 9	35 ± 1
0.15	143 ± 9	42 ± 3

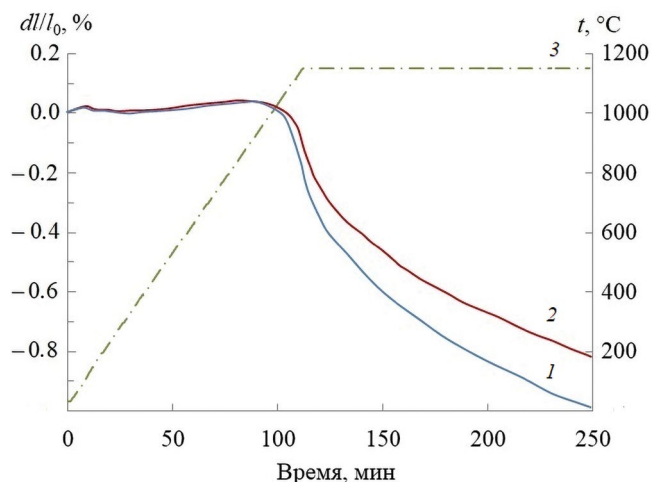


Рис. 5. Кривые спекания кварцевой керамики с добавкой 0.15 мас. % нановолокон Al_2O_3 (1) и без добавки (2), график изменения температуры (3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для повышения механической прочности керамических кварцевых контейнеров, применяемых в полупроводниковом производстве, целесообразно использовать добавки нановолокон Al_2O_3 в количестве от 0.05 до 0.15 мас. %. Предложенный способ упрочнения керамики может быть распространен на более широкий круг изделий из плавленного кварца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», проект FSRZ-2020-0013.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Т.1 Теоретические основы и технологические процессы. М.: Теплоэнергетик, 2008. 672 с.

2. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Т.2 Материалы, их свойства и области применения. М.: Теплоэнергетик, 2008. 464 с.
3. Optical Grade Germanium. <https://www.findlight.net/optics/optical-materials/optical-glass/optical-grade-germanium>
4. Einhaus R., Lissalde F.C., Rivat P. Crucible for a Device for Producing a Block of Crystalline Material and Method for Producing Same: Патент US, № 7442255. Publication date 28.10.2008; priority 17.04.2003.
5. Шиманский А.Ф., Подцибякина Е.Ю., Самойло А.С., Жижжаев А.М., Городищева А.Н., Васильева М.Н. Кварцевые тигли для расплава германия с композитным внутренним слоем, содержащим нитрид бора // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 220–224. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21020111>
6. Шиманский А.Ф., Пивинский Ю.Е., Савченко Н.С., Подкопаев О.И. Способ получения кварцевых тиглей: Патент РФ, № 2333900. Заявлено 30.11.2006; опубл. 20.09.2008. Бюл. № 26.
7. Liang J.J., Lin Q.H., Zhang X., Jin T., Zhou Y.Z., Sun X.F., Choi B.G., Kim I.S., Do J.H., Jo C.Y. Effects of Alumina on Cristobalite Crystallization and Properties of Silica-Based Ceramic Cores // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. P. 204–209. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.02.012>
8. Khomenko E.S., Zaichuk A.V., Karasik E.V., Kunitsa A.A. Quartz Ceramics Modified by Nanodispersed Silica Additive // Funct. Mater. 2018. V. 25. № 3. P. 613–618. <https://doi.org/10.15407/fm25.03.613>
9. Gu Y., Bu J., Ma Ch., Zhao D., Wang Z. Influence of Nano- Yb_2O_3 , Nano- Nd_2O_3 and Nano- Dy_2O_3 on Sintering and Crystallization of Fused Quartz Ceramic Materials // Adv. Mater. Res. 2013. V. 750–752. P. 517–520. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.517>
10. Бородай Ф.Я., Викулин В.В., Иткин С.М., Ляшенко Л.П., Шкарупа И.Л., Самсонов В.И. Наномодифицированная кварцевая керамика с повышенной высокотемпературной прочностью: Патент РФ, № 2458022. Заявлено 09.02.2011; опубл. 10.08.2012. Бюл. № 22.

11. Пивинский Ю.Е., Тимошенко К.В. Реотехнологические свойства смешанных суспензий в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ и некоторые свойства материалов на их основе. 1. Система плавный кварц–глинозем // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 7. С. 18–23.
12. Zhu X., Hayashi H., Zhou Y., Hirao K. Influence of Additive Composition on Thermal and Mechanical Properties of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ Ceramics // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 11. P. 3270–3278.
<https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0416>
13. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Состояние и перспективы формования заготовок из водных шликеров неорганических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 12. С. 4–7.
14. Minakov A.V., Pryazhnikov M.I., Simunin M.M., Dobrosmyslov S.S., Kuular A.A., Molokeyev M.S., Volocheev M.N., Khartov S.V., Voronin A.S., Rheological Properties of Colloidal Suspensions of Alumina Nanofibers // J. Mol. Liq. 2022. V. 367. Part A. P. 120385.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120385>
15. Onsager L. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627–659.
<https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x>
16. Markovska I., Yovkova F., Minov G., Rusev D., Lyubchev L. Investigation of Silane Modified Ceramic Surface of Porous Mullite Ceramics // Int. J. Environ. Ecol. Eng. 2013. V. 7. № 7. P. 409–413.

УДК 621.793.74:621.762.2: 544.778.4

МИКРОПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ Ti/HfV₂

© 2024 г. М. Е. Гошкодеря^{1, *}, Т. И. Бобкова¹, Н. А. Сердюк¹,
А. А. Каширина¹, М. В. Старицын¹, М. В. Хроменков¹

¹НИИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,
Шпалерная ул., 49, 191015 Санкт-Петербург

*e-mail: mail@crism.ru

Поступила в редакцию 14.11.2023 г.

После доработки 31.01.2024 г.

Принята к публикации 01.02.2024 г.

В работе представлены результаты по напылению металлокерамических покрытий с использованием композиционных порошков титан/дифборид гафния. Композиционные порошки синтезировались методом высокоэнергетического механосинтеза. В качестве исходных компонентов использовали порошок титана марки ПТОМ-1 в качестве матричного и порошок дифборида гафния как армирующий. У композиционных порошков были исследованы морфология и фракционный состав. При исследовании морфологии было выявлено, что с увеличением содержания армирующего компонента в смеси для механосинтеза возрастает количество внедренных частиц дифборида гафния на поверхности порошка титана. Определение фракционного состава показало, что максимальная объемная доля частиц находится в диапазоне 7–10% и соответствует размеру 10–60 мкм. На основе покрытий, сформированных в результате напыления, были изготовлены поперечные микрошлифы, у которых было определено значение микротвердости. РЭМ-изображения показали, что с увеличением содержания дифборида гафния в исходных смесях возрастает его количество в напыляемых покрытиях. На всех исследуемых микрошлифах покрытие плотно прилегает к материалу подложки, сквозные поры отсутствуют. При увеличении содержания дифборида гафния от 10 до 60 мас. % пропорционально растет микротвердость. При 60 мас. % дифборида гафния в композиционном порошке Ti/HfV₂ зарегистрировано максимальное значение микротвердости 1076 HV.

Ключевые слова: композиционные порошки титан/дифборид гафния, механосинтез, микроплазменное напыление, защитные и восстановительные покрытия

DOI: 10.31857/S0002337X24030179, **EDN:** LJKYYF

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных направлений разработки новых композиционных материалов является адаптация существующих методов синтеза и оптимизации нанесения функциональных покрытий на поверхности конструктивных элементов [1, 2].

Защитное покрытие может быть получено путем модификации поверхности самой детали или же нанесения на подложку покрытия из другого материала [3, 4]. Необходимость применения покрытий для материалов, работающих в условиях высоких контактных нагрузок, корро-

зионной среды и высоких температур, обусловлена трудностью существенного улучшения эксплуатационных характеристик узлов и деталей даже в случае использования новых конструктивных материалов [5].

В качестве функциональных покрытий (в том числе термобарьерных) на поверхности трубопроводов, запорных арматур, элементов газотурбинных двигателей рассматривается композит титана и дифборида гафния [6–9]. За счет индивидуальных свойств выбранных компонентов, таких как высокая коррозионная стойкость, сопротивление усталостному разрушению, высокая удельная прочность, малая плотность,

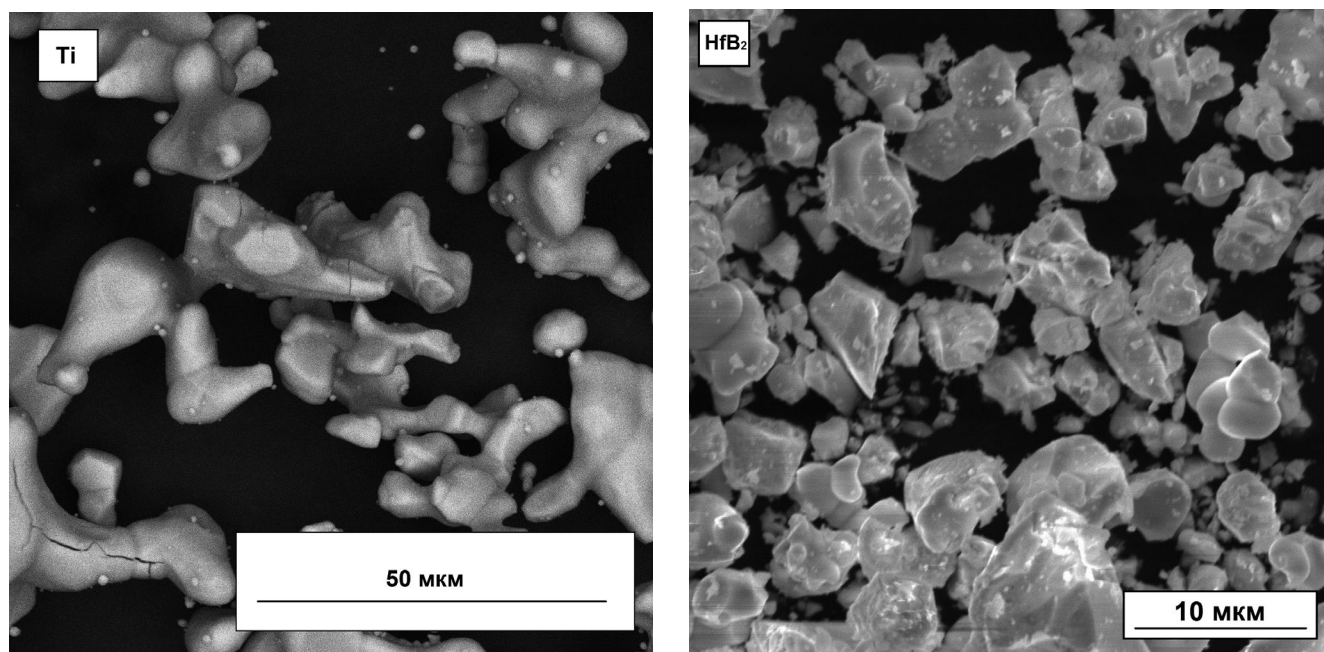


Рис. 1. Морфология исходных порошков.

хладостойкость у титана и высокая тугоплавкость, теплопроводность, твердость, а также металлоподобность у диборида гафния, появляется возможность создать материал, свойства которого будут удовлетворять современным требованиям машиностроения [10–14].

Цель настоящей работы – механосинтез композиционного порошка Ti/HfB_2 для напыления металлокерамических покрытий микроплазменным методом и исследование их свойств. При реализации микроплазменного напыления необходимо определить оптимальный режим, который позволит формировать покрытие с высокой твердостью, равномерным распределением армирующего компонента, отсутствием сквозных пор и плотным адгезионным контактом с подложкой. Высокоэнергетический механосинтез позволяет внедрять в объем и на поверхность пластичного матричного порошка частицы более твердого армирующего компонента [15–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовались порошок титана ПТОМ-1 (АО “ПОЛЕМА”) и порошок диборида гафния HfB_2 с чистотой 99.8% (гафний – основа; бор – 29%).

У исходных порошков исследовали морфологию, фракционный и фазовый составы. Для исследования морфологии использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Vega

3 фирмы Tescan с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) Oxford X-Act.

РЭМ изображения исходных порошков титана и диборида гафния представлены на рис. 1. Частицы порошка титана иррегулярной формы с развитой поверхностью. Частицы диборида гафния имеют поверхность, характерную для геометрически правильных кристаллитов (плоские грани, расположенные друг к другу под разными углами). Порошок диборида гафния склонен к агломерации ввиду присутствия в пробе мелкой фракции.

Фракционный состав порошков определяли с помощью лазерного дифракционного анализатора Malvern Mastersizer 2000, состоящего из оптического модуля, двух модулей диспергирования (Hydro S и Scirocco 2000) и персонального компьютера с программным обеспечением Mastersizer 2000. Результаты исследования фракционного состава исходных порошков титана и диборида гафния представлены на рис. 2 и 3. Диаметр частиц порошка титана находится в диапазоне от 1 до 95 мкм. Максимальная объемная доля, равная 10% соответствует диаметру частиц порядка 32–36 мкм. Порошок диборида гафния мелкодисперсный и склонен к агломерации. Его максимальная объемная доля в пробе (4.7%) приходится на диапазон 6–10.5 мкм.

Фазовый состав определяли при помощи рентгеновского дифрактометра D8 Advance, Bruker (рис. 4). Все рефлексы дифрактограмм



Рис. 2. Дифференциальное распределение по размерам частиц порошка титана.

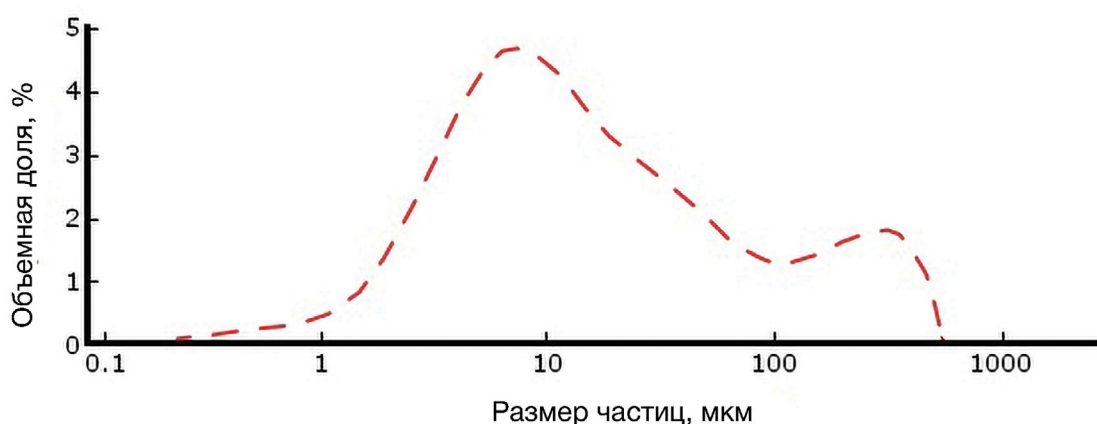


Рис. 3. Дифференциальное распределение по размерам частиц порошка диборида гафния.

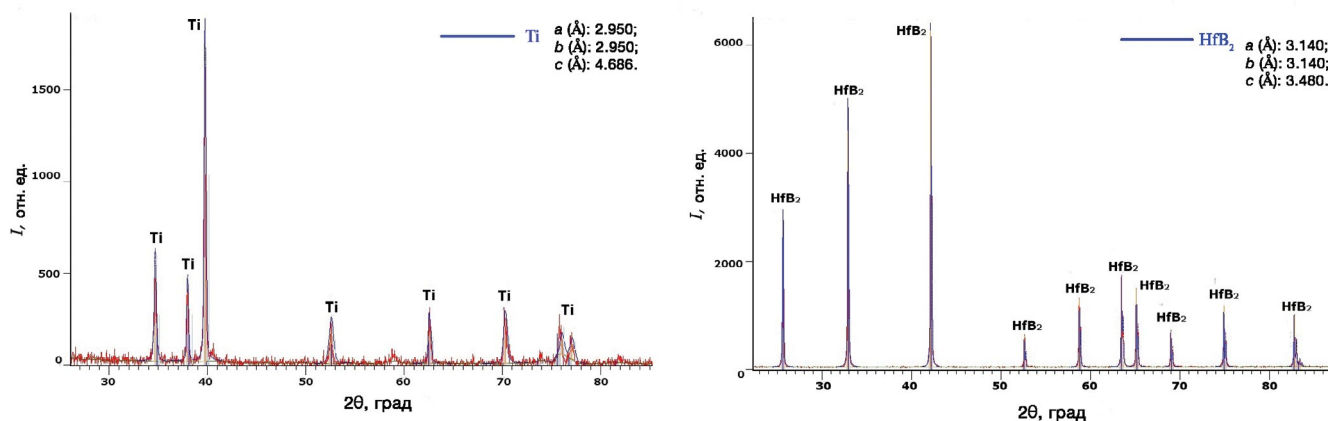


Рис. 4. Дифрактограммы исходных порошков.

исходных порошков коррелируют с базой данных известных соединений, что говорит о высокой чистоте материалов.

После исследования свойств исходных порошков готовили смеси с содержанием армирующего компонента от 10 до 60 мас. % (с шагом 10%) для механосинтеза композиционных

порошков в высокоэнергетическом атриторе ИВЧ-3 (истиратель вибрационный чашевый). Предварительно подготовленные смеси гомогенизировали в течение 60 мин в лабораторном смесителе Мiхer-0,5. В колбу смесителя загрузилось 150 г смеси порошков (навеска в 150 г определена устройством ИВЧ-3, состоящего из

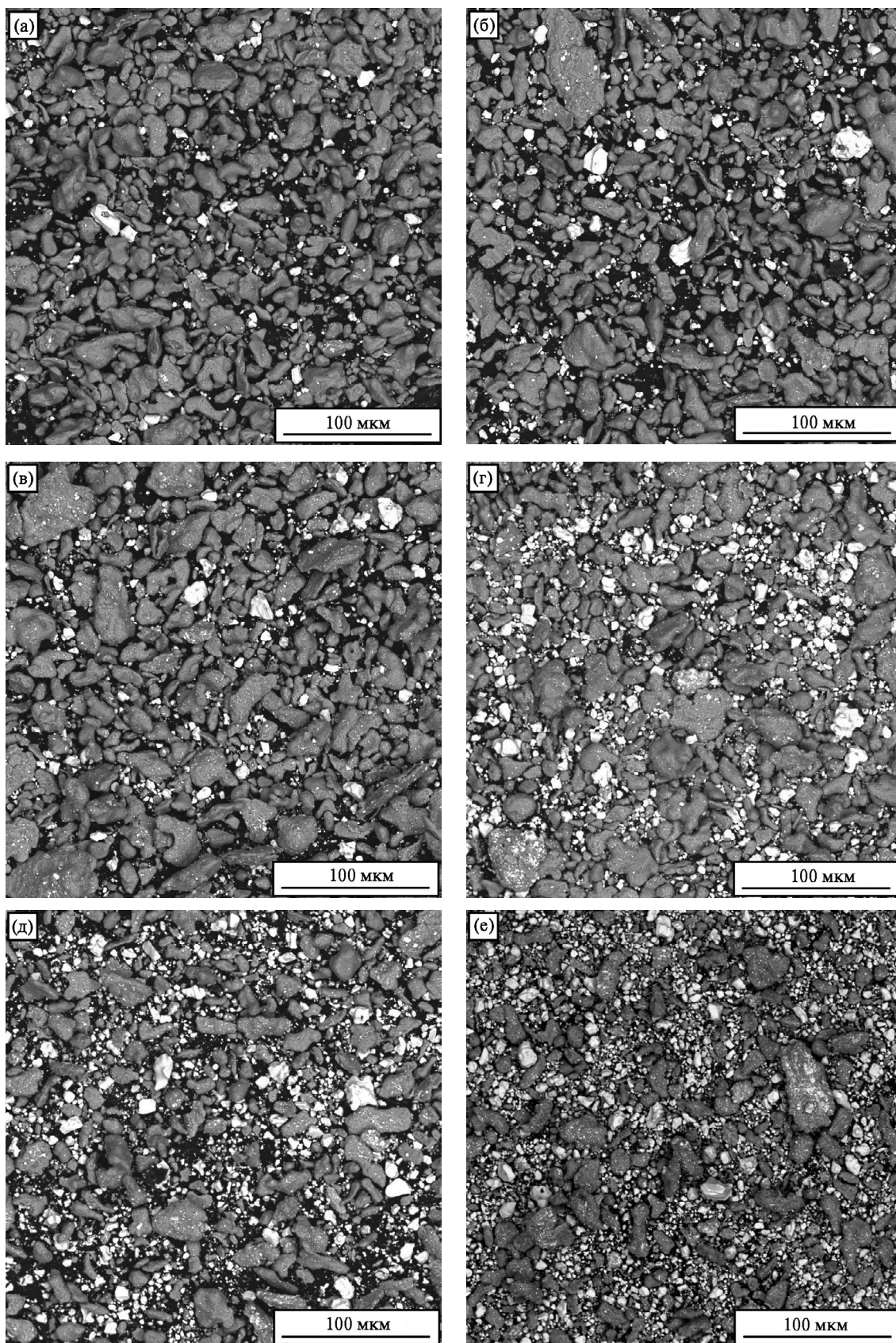


Рис. 5. Микрофотографии композиционного порошка Ti/HfV_2 с содержанием HfV_2 (мас. %): а – 10, б – 20, в – 30, г – 40, д – 50, е – 60.

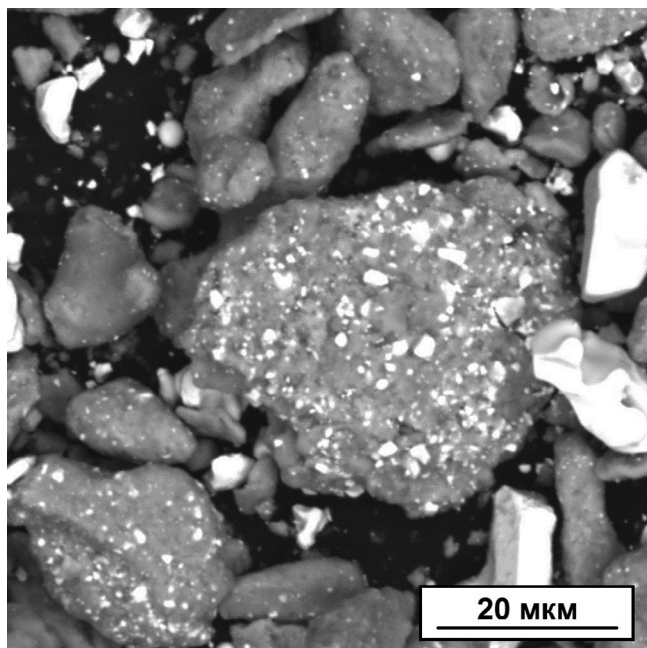


Рис. 6. Характерное РЭМ-изображение композиционной частицы Ti/HfB₂.

трех чаш, в каждой из которых должно быть одинаковое количество синтезируемого материала). Массовое соотношение навесок порошков представлено в табл. 1.

ИВЧ-3 состоит из платформы с закрепленными на ней чашами, которые совершают круговые колебания в горизонтальной плоскости. При этом внутренние элементы чаш, такие как кольцо и ролик, совершают обкатку по стенкам чаши и по стенкам кольца. Синтез композиционных порошков на основе титана и диборида гафния проводился в течение 6 мин.

Напыление покрытий проводили с помощью микроплазменного метода, реализуемого

Таблица 1. Массовое соотношение смесей титана и диборида гафния

№ смеси	Порошок титана		Порошок диборида гафния	
	%	г	%	г
1	90	135	10	15
2	80	120	20	30
3	70	105	30	45
4	60	90	40	60
5	50	75	50	75
6	40	60	60	90

Таблица 2. Микротвердость покрытий Ti/HfB₂

№	1	2	3	4	5	6
Твердость, HV	940	950	985	961	1020	1076

на установке УГНП-7/2250, оснащенной роботом-манипулятором Kawasaki FS003N. Рабочий ток дуги плазмотрона составлял 35–40 А, напряжение 40 В. В качестве транспортирующего и плазмообразующего газов использовали аргон с расходом 2 л/мин.

После напыления покрытий изготавливали поперечные микрошлифы для исследования морфологии (наличие сквозных пор, плотность прилегания к подложке, наличие армирующих фаз в покрытии) и микротвердости. Микротвердость покрытия изучали на микротвердомере ПМТ-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии синтезированных порошков Ti/HfB₂ показало, что с увеличением содержания армирующего компонента в смеси



Рис. 7. Дифференциальное распределение по размерам композиционного порошка Ti с диборидом гафния.

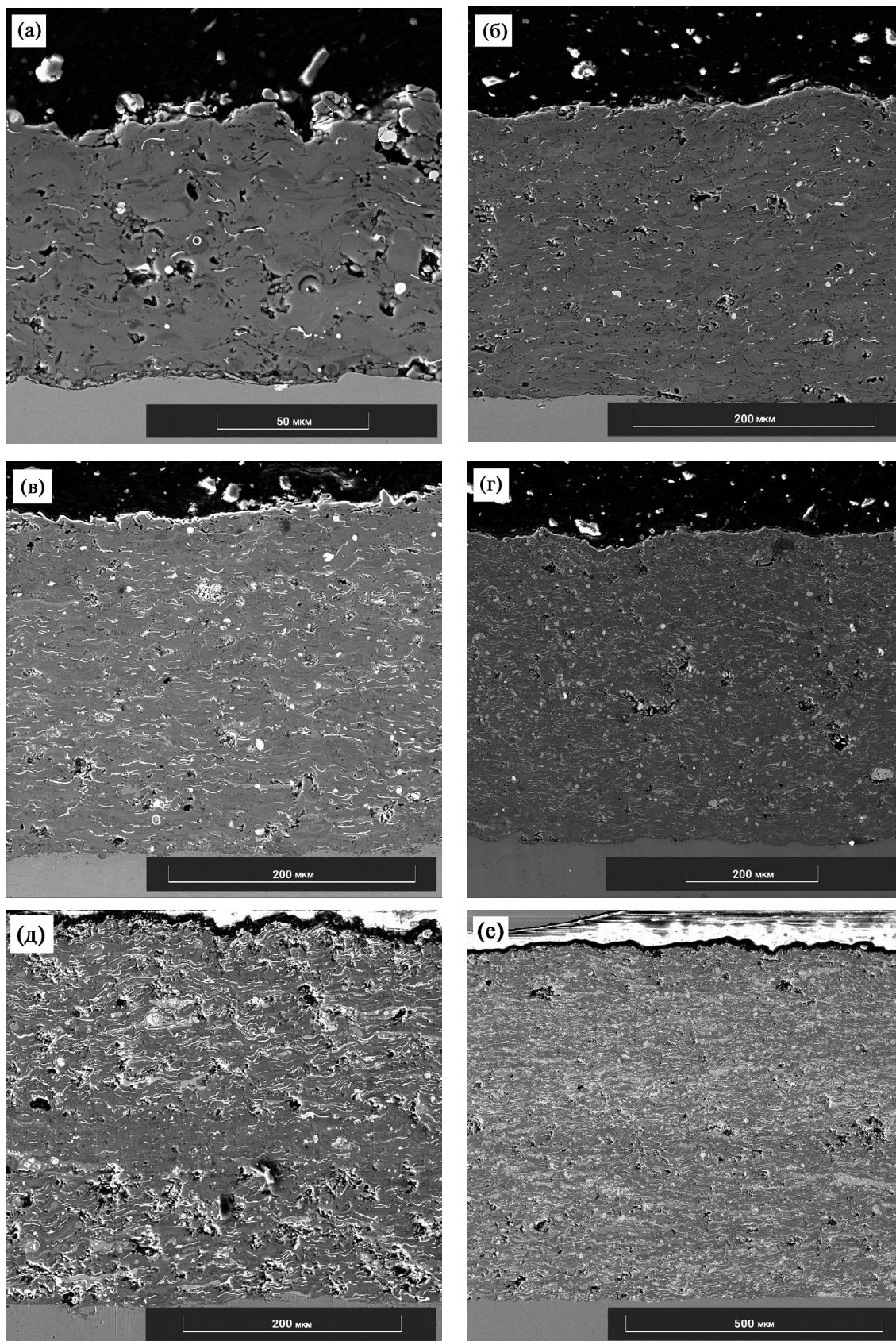


Рис. 8. Микрофотографии композиционных покрытий Ti/HfB_2 с содержанием HfB_2 (мас. %): а – 10, б – 20, в – 30, г – 40, д – 50, е – 60.

для механосинтеза возрастает количество армирующих частиц, внедрившихся в поверхность матричных. РЭМ-изображения композиционных порошков представлены на рис. 5. Также можно заметить, что некоторые частицы диборида гафния, которые не внедрились в поверхность титановых частиц, собираются в агломераты.

Характерная композиционная частица представлена на РЭМ-снимке (рис. 6), где частицы диборида гафния отличаются светлым контрастом и значительно меньшим размером, чем частицы матричного порошка титана.

В процессе механосинтеза произошло незначительное изменение гранулометрического состава композиционных порошков: средний диаметр композиционных частиц уменьшился по сравнению со средним диаметром матричного порошка титана. Характерное распределение частиц по размерам для всех составов композиционного порошка представлено на рис. 7.

Исследование фракционного состава синтезированных порошков показало, что максимальная объемная доля композиционных частиц находится в диапазоне 7–10% и соответствует размеру 10–60 мкм. Изготовленные механосинтезом композиционные порошки имеют узкий фракционный состав, близкий к нормальному распределению и удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к установке микроплазменного напыления.

После синтеза композиционных порошков Ti/HfV_2 было проведено их напыление на микроплазменной установке. После напыления покрытий были изготовлены поперечные микрошлифы. Результаты исследования морфологии поперечных микрошлифов покрытий на РЭМ представлены на рис. 8.

На РЭМ-снимках видно, что с увеличением содержания диборида гафния в исходных смесях соответственно возрастает его количество в напыляемых покрытиях, частицы диборида гафния отличаются наиболее светлым контрастом. На всех исследуемых микрошлифах покрытие плотно прилегает к материалу подложки, сквозные поры отсутствуют.

Результаты измерения микротвердости на поперечных микрошлифах покрытий представлены в табл. 2. Увеличение содержания диборида гафния увеличивает микротвердость покрытий, что благоприятно скажется на таких эксплуатационных свойствах покрытий, как стойкость к контактным нагрузкам и эрозионному износу.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность создания композиционных порошков Ti/HfV_2 методом механосинтеза на установке ИВЧ-3 в течение 6 мин. Содержание армирующего компонента (диборида гафния) в порошках варьировалось от 10 до 60 мас. %.

При исследовании морфологии синтезированных порошков было выявлено, что с увеличением содержания армирующего компонента возрастает количество частиц, внедрившихся в поверхность матричных. При исследовании фракционного состава установлено, что максимальная объемная доля композиционных частиц находится в диапазоне 7–10% и соответствует размеру 10–60 мкм.

Из синтезированных порошков напыляли покрытия. При исследовании морфологии их поперечных микрошлифов было установлено, что покрытие плотно прилегает к материалу подложки, а сквозные поры отсутствуют.

Определено, что наивысшее интегральное значение микротвердости покрытий составляет 1076 HV. Высокий уровень твердости благоприятно скажется на стойкости к контактным нагрузкам и эрозионному износу.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках поддержанного Российским научным фондом проекта № 21-73-30019.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов” НИЦ “Курчатовский институт” — ЦНИИ КМ “Прометей” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования — соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер — RF----2296.61321X0014.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ляшенко Б.А., Подчерняева И.А., Коневцов Л.А. и др.* Материаловедение покрытий титановых сплавов методами физикохимии и электро-искрового

- легирования. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2019. 413 с.
2. *Илларионов А.Г., Попов А.А.* Технологические и эксплуатационные свойства титановых сплавов: учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 137 с.
 3. *Ковенский И.М., Поветкин В.В.* Металловедение покрытий. Учебник для вузов. М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. 296 с.
 4. *Кудрявцев А.С., Карасев Э.А., Молчанова Н.Ф.* Титан для гражданского судостроения // *Технология легких сплавов.* 2010. № 1. С. 85–91.
 5. *Спектор Ю.Е., Еромасов Р.Г.* Технология нанесения и свойства покрытий. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2008. 271 с.
 6. *Иванцов А.Е., Рожкова Г.А.* Бориды. Методическое указание. Казань: Казан. гос. технол. ун-т, 2006. 19 с.
 7. *Zhao W., Xu D., Chen Y., Cheng J., You C., Wang X., Dong S., Tao Q., Zhu P.* Surface Modification towards Integral Bulk Catalysts of Transition Metal Borides for Hydrogen Evolution Reaction // *Catalysts.* 2022. V. 12. № 2. P.222–234.
 8. *Nisar A., Balani K.* Phase and Microstructural Correlation of Spark Plasma Sintered $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2$ Based Ultra-High Temperature Ceramic Composites // *Coatings.* 2017. V. 7. № 8. P. 110.
<https://doi.org/10.3390/coatings7080110>
 9. *Zapata-Solvas E.* Mechanical Properties of ZrB_2 - and HfB_2 -based Ultra-High Temperature Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. № 7. P. 1373–1386.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.009>
 10. *Потанин А.Ю., Погожев Ю.С., Рупасов С.И., Швындина Н.В., Левашов Е.А.* Получение СВС-керамики $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ для высокотемпературных областей применения // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка. Матер. 14-й Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 60-летию порошковой металлургии Беларуси. Минск: Белорусская наука, 2020. С. 409–414.
 11. *Jayaraman S.* HfB_2 and Hf-B-N Hard Coatings by Chemical Vapor Deposition // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 200. № 22-23. P. 6629-6633.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.040>
 12. *Ren X.* Ultra-High-Temperature Ceramic $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ Coating for Oxidation Protection of SiC -coated Carbon/Carbon Composites // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. V. 12. № 3. P. 560-567.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12241>
 13. *Zhou L.* High Temperature Oxidation and Ablation Behaviors of $\text{HfB}_2\text{-SiC/SiC}$ Coatings for Carbon/Carbon Composites Fabricated by Dipping-Carbonization Assisted Pack Cementation // *J. Mater. Sci. Technol.* 2022. V. 111. P. 88–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.08.092>
 14. *Zhang P.* Microstructure Evolution of In-Situ $\text{SiC-HfB}_2\text{-Si}$ Ternary Coating and Its Corrosion Behaviors at Ultra-High Temperatures // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 13. P. 6223–6237.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.058>
 15. *Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И., Старицын М.В.* Исследование процесса синтеза и свойств полученных металломатричных композиционных порошков системы Ti/TiB_2 // Вопросы материаловедения. 2021. № 2 (106). С. 66–73.
 16. *Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И., Богданов С.П., Каширина А.А., Хроменков М.В.* Использование йодотранспортного синтеза композиционного порошка и напыление функциональных покрытий системы Ti/HfB_2 микроплазменным методом // Матер. 15-й междунар. науч.-техн. конф., посвященной 50-летию основания государственного научного учреждения “Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа”. Минск. 2022. С. 165-170.
 17. *Гошкодеря М.Е., Бобкова Т.И., Богданов С.П., Каширина А.А., Хроменков М.В., Сердюк Н.А.* Йодотранспортный метод синтеза композиционного порошка для напыления функциональных покрытий системы Ti/HfB_2 микроплазменным методом // IX Всерос. молодежный науч. форум с международным участием “Open Science” 2022, Гатчина. 2022. 128 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЗОТА С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ЛЕЙКОСАПФИРА ИЗ РАСПЛАВА

© 2024 г. Д. В. Костомаров¹, В. А. Федоров¹, *

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

*e-mail: fedorov-metrology@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принята к публикации 16.05.2024 г.

Для диапазона давлений 1×10^4 – 1×10^5 Па и температуры 2400 К рассмотрены возможности взаимодействия расплава оксида алюминия с контролируемой атмосферой (азот). Методом стохастического моделирования определены компоненты газовой фазы и их концентрации. Проанализированы основные химические реакции, определяющие процессы в системе. Установлено, что хотя сам азот (молекулярный и атомарный) в данных условиях непосредственно с расплавом не взаимодействует, он способен участвовать в многочисленных химических реакциях как в виде своих оксидов, так и совместно с Al-содержащими продуктами диссоциативного испарения расплава. Рассчитаны области давлений, при которых возможно протекание данных реакций, а также обратных реакций – реакций образования оксида алюминия с осаждением в расплав за счет процессов в газовой фазе. Анализ данных процессов позволяет оптимизировать условия применения азота в качестве контролируемой атмосферы, главным из которых является уменьшение концентрации кислорода (атомарного и молекулярного), а также оксида-окислителя AlO_2 , разрушающих конструкции кристаллизационных установок.

Ключевые слова: стохастическое моделирование, диспропорционирование, оксиды азота и алюминия

DOI: 10.31857/S0002337X24030188, EDN: LJHINQ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при выращивании кристаллов оксида алюминия из расплава можно использовать контролируемую атмосферу [1, 2]. Считается, что использование азота в этом качестве обеспечивает нейтральную среду кристаллизации. С другой стороны, установлено, что расплав Al_2O_3 и продукты его диссоциативного испарения могут взаимодействовать с металлами [3, 4], оксидами [5] и с рядом контролируемых атмосфер, в частности – водородом [6]. Взаимодействие твердой фазы оксида алюминия с азотом рассматривается при процессах его нитридации для получения эпитаксиальных слоев AlN [7, 8]. Использование азота для создания нейтральной контролируемой атмосферы должно снизить затраты по сравнению с Ar-содержащей атмосферой. Поэтому представляется интересным детально рассмотреть возможные виды взаимодействий в системе Al_2O_3 (расплав)– N_2 (газ), чтобы

постараться понять степень инертности азота по отношению к расплаву оксида алюминия.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Расчет системы проводился методом стохастического моделирования (метод Монте-Карло) с использованием программы DIANIK [9]. Параметры системы принимались равными $p = 1 \times 10^5$ – 1×10^4 Па и $T = 2400$ К для базового количества расплава 1 моль. Общее количество газообразного азота для получения необходимого давления составляло 1.015–0.1015 моля. Использовался принцип минимизации свободной энергии Гиббса [10]:

$$G(c, x) = \sum_{i=1}^N x_i \left[c_i + \ln \frac{x_i}{\sum x_i} \right],$$

где $c_i = -G_i/RT + \ln p$, а x_i – концентрация компонентов в системе.

Обеспечение минимизации данного критерия достигалось наложением условий сохранения системой материального баланса:

$$\sum_{i=1}^n N_{ij} x_i = b_j,$$

где b_j — число молей химических элементов, образующих компоненты системы, а N_{ij} — элементы матрицы стехиометрических коэффициентов.

Расчет свободной энергии Гиббса отдельной химической реакции проводился по формуле [11]

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod (p_i)^{N_i},$$

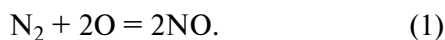
где p_i — парциальное давление i -го компонента, а N_i — стехиометрические коэффициенты данных компонентов.

Для расчета термодинамических функций использовались справочные данные [12–14].

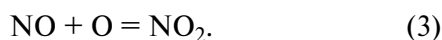
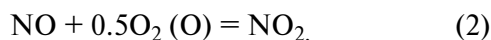
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов представлены в табл. 1. Видно, что количество Al-содержащих компонентов более чем на три порядка превышает количество газообразного Al_2O_3 , перешедшего в газовую фазу. Таким образом, наличие преобладание “химического” испарения над “физическим” [15, 16]. Главный момент — появление оксидов азота, хотя на основании наших расчетов установлено, что в данных p – T -условиях даже атомарный азот непосредственно с расплавом не взаимодействует. Еще одна отличительная черта — достаточно высокие концентрации окислителей O, O_2 и AlO. Рассмотрим процессы, приводящие к данному состоянию.

Свободный кислород способен вступать в реакцию с азотом из контролируемой атмосферы. Базовой реакцией в том случае является



Оксид NO способен к дальнейшему окислению:



Образовавшийся диоксид азота может диспропорционировать:

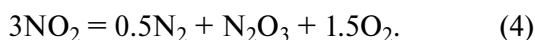
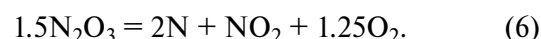
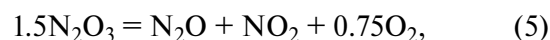


Таблица 1. Парциальные давления компонентов газовой фазы над расплавом оксида алюминия

Компонент газовой фазы	p , Па	
	1×10^5 Па*	1×10^4 Па*
O	1.64×10^{-1}	2.31×10^{-1}
O_2	3.67×10^{-3}	7.31×10^{-3}
Al	5.92×10^{-1}	3.53×10^{-1}
N	1.06×10^{-1}	3.35×10^{-1}
N_2	99997.90	9988.20
NO	9.42×10^{-1}	4.20×10^{-1}
NO_2	3.36×10^{-7}	2.11×10^{-7}
N_2O	5.28×10^{-5}	7.45×10^{-6}
N_2O_3	2.13×10^{-18}	5.98×10^{-19}
N_2O_4	8.13×10^{-26}	3.22×10^{-27}
N_2O_5	1.35×10^{-33}	1.32×10^{-34}
AlO	1.18×10^{-1}	9.91×10^{-2}
AlO ₂	2.06×10^{-3}	2.46×10^{-3}
Al ₂ O	7.87×10^{-2}	3.95×10^{-2}
Al ₂ O ₂	5.44×10^{-4}	3.86×10^{-4}
Al ₂ O ₃	1.81×10^{-4}	1.79×10^{-4}

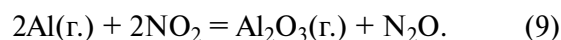
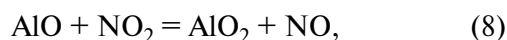
*Общее давление в системе.

Образовавшийся оксид N_2O_3 может порождать другие оксиды азота и атомарный азот также за счет реакций диспропорционирования:

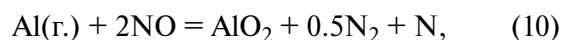


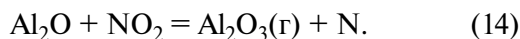
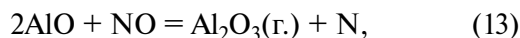
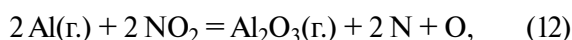
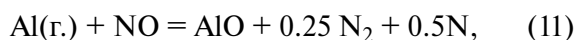
Появление атомарного азота (при $T = 2400$ К молекула N_2 самопроизвольно не диссоциирует [17]), в свою очередь обеспечивает усиление вклада реакций прямого синтеза оксидов N_2O , NO и NO_2 .

На качественное и количественное перераспределение азота существенно влияют реакции взаимодействия оксидов с Al-содержащими компонентами:



В свою очередь наличие в системе оксидов NO и NO_2 позволяет получить дополнительные количества атомарного азота:





Теперь рассмотрим взаимодействия с расплавом (табл. 2). Атомарный азот способен взаимодействовать с расплавом только в смеси с другими компонентами. Напротив, оксиды азота способны взаимодействовать с расплавом даже в “чистом виде” и диапазон действия таких реакций весьма широк. Так, оксид NO при стандартном давлении и $T = 2400 \text{ K}$ может взаимодействовать с расплавом при соотношении компонентов 1 : 9:



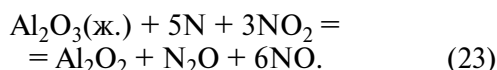
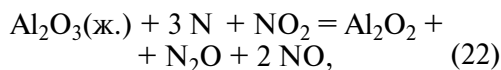
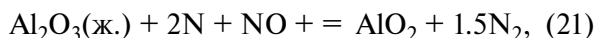
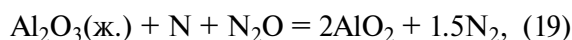
а при снижении давления до $p = 4.56 \times 10^4 \text{ Па}$ реакция с расплавом возможна уже при соотношении расплава и оксида азота 1 : 8:



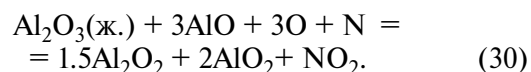
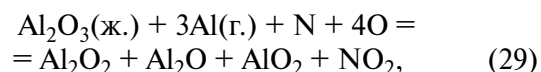
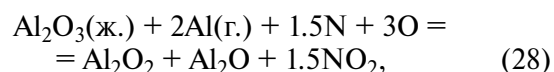
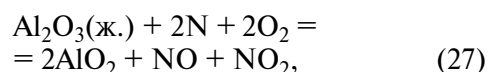
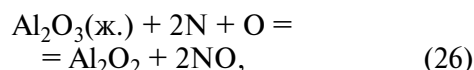
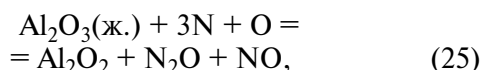
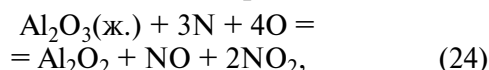
Оксиды NO_2 и N_2O взаимодействует с расплавом при соотношениях 1 : 3 и 1 : 2 :



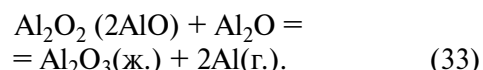
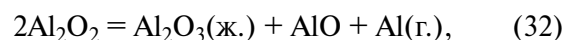
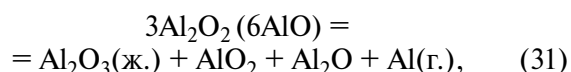
Смесь азота с оксидами также может взаимодействовать с расплавом:



Азотно-кислородные смеси или смеси с участием алюминия либо его оксидов также могут вступать во взаимодействие с расплавом:

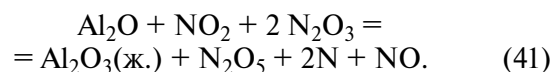
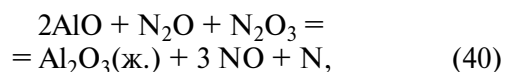
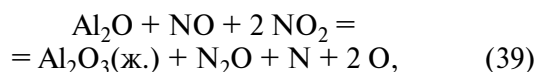
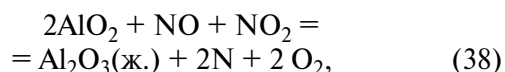
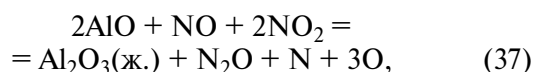
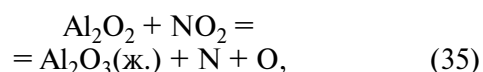
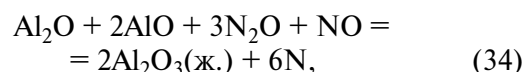


В системе происходят и противоположные процессы – процессы “регенерации” расплава (табл. 3), причем некоторые из них могут протекать без участия азота и его соединений [18] (таких процессов, правда, немного):



Процессов, в которых принимают участие азот и его оксиды, гораздо больше; при этом часть процессов не зависит от давления, а другая – зависит.

К первой группе относятся реакции:



Вторая группа процессов представлена следующими реакциями:

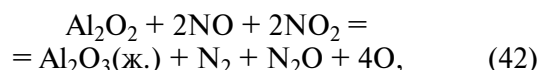
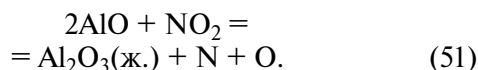
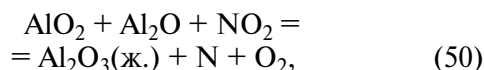
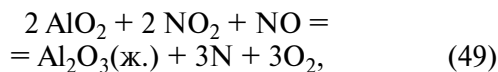
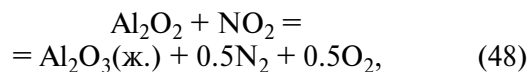
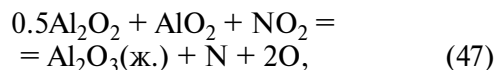
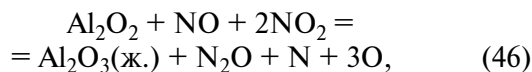
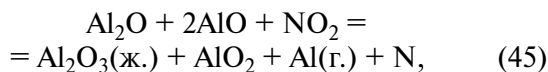
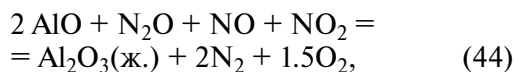
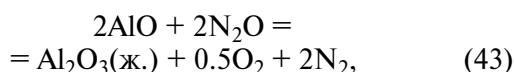


Таблица 2. Номера реакций и давления, обеспечивающие взаимодействие расплава с N- и Al-содержащими компонентами газовой фазы

№	p , Па	№	p , Па
(15)	$\leq 3.40 \times 10^5$	(23)	Не зависит
(16)	$\leq 4.56 \times 10^4$	(24)	$\geq 1.14 \times 10^2$
(17)	$\leq 3.70 \times 10^5$	(25)	$\geq 7.23 \times 10^2$
(18)	$\leq 1.14 \times 10^5$	(26)	Не зависит
(19)	$\leq 8.35 \times 10^4$	(27)	Не зависит
(20)	$\leq 7.18 \times 10^{10}$	(28)	$\geq 8.62 \times 10^2$
(21)	$\leq 3.21 \times 10^5$	(29)	≥ 85.60
(22)	Не зависит	(30)	$\geq 4.45 \times 10^3$

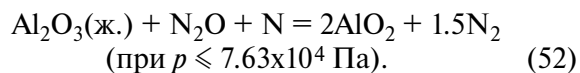
Таблица 3. Области давления и константы реакций образования расплава Al_2O_3 из газовой фазы

№	$\lg K_p$	p , Па	№	$\lg K_p$	p , Па
(34)	+9.95	Не зависит	(44)	+26.49(+24.99)	$\geq 2.23 \times 10^{-13}$
(35)	+6.98	Не зависит	(45)	+10.55(+9.55)	$\geq 2.83 \times 10^{-6}$
(36)	+2.45	Не зависит	(46)	+2.63(+3.63)	$\leq 4.26 \times 10^7$
(37)	+7.22	Не зависит	(47)	+5.24(+5.74)	$\leq 3.07 \times 10^{10}$
(38)	+5.05	Не зависит	(48)	+10.55(+11.05)	$\leq 1.25 \times 10^{21}$
(39)	+7.25	Не зависит	(49)	+3.11(+4.11)	$\leq 1.30 \times 10^8$
(42)	+7.84(+8.84)	$\leq 6.99 \times 10^{12}$	(50)	+4.07(+3.07)	≥ 8.52
(43)	+26.69(+25.19)	$\geq 1.61 \times 10^{-13}$	(51)	+17.30(+16.30)	$\geq 5.05 \times 10^{-13}$



На основании данных реакций можно заключить, что, наряду с процессами “регенерации” расплава, система $Al_2O_3-N_2$ воспроизводит

значительные количества элементарных форм кислорода и азота, что обеспечивает последующее взаимодействие с расплавом и возобновляет следующие циклы процессов в замкнутой системе. Наряду с этим наблюдается тенденция к усилению взаимодействия с расплавом по мере снижения давления. Помимо этого активизируются реакции, не идущие при давлении 1×10^5 Па. В качестве примера приведем реакцию



Общая зависимость такова: по мере уменьшения давления система обогащается окислителями: прежде всего, O, O₂ и AlO₂, а также происходит увеличение концентрации атомарного азота – активного участника многих реакций с расплавом Al_2O_3 .

Исследование процессов в системе выявило достаточную химическую активность азотной контролируемой атмосферы по отношению к расплаву. Несмотря на то что элементарный азот (в том числе и атомарный) с расплавом оксида алюминия в рассматриваемых условиях непосредственно не взаимодействует, он способен

вступать в многочисленные химические реакции в виде своих оксидов, прежде всего NO (в меньшей степени N_2O и NO_2), а также в смеси с Al-содержащими компонентами газовой фазы (последние образуются при диссоциативном испарении расплава Al_2O_3). Циклический характер процессов разрушения и “регенерации” расплава способствует последовательному накоплению в системе химически активных компонентов-окислителей (O , O_2 и AlO_2), что является весьма негативным фактором для практики выращивания лейкосапфира, поскольку не только снижает стехиометрию расплава, но и вызывает окисление вольфрамового нагревателя и молибденовых защитных экранов ростовой камеры (с молибденом также может взаимодействовать и NO_2 [19]). Вместе с тем, использование азота в качестве контролируемой атмосферы все-таки возможно. Чтобы уменьшить окислительный потенциал кристаллизацию следует проводить при давлениях не ниже $(3.8-4) \times 10^5$ Па, так как исключается возможность протекания реакций (15) и (17), а также уменьшается количество продуктов диссоциативного испарения в газовой фазе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты показали, что N-содержащая контролируемая атмосфера не является инертной по отношению к расплаву оксида алюминия. Основными “разрушителями” расплава выступают оксиды NO, N_2O и NO_2 ; при этом главную роль играет диоксид азота, а два другие – существенно меньшую. Гипотетически в реакциях с расплавом могли бы принимать участие и остальные оксиды азота (N_2O_3 , N_2O_4 и N_2O_5), но их концентрация в газовой фазе ничтожно мала, поэтому их не следует принимать в расчет. Хотя при снижении давления на порядок парциальное давление оксида NO и уменьшается, его мольная концентрация увеличивается от 4.26×10^{-5} при общем давлении азота 1×10^4 Па против 9×10^{-6} при $p = 1 \times 10^5$ Па. Такое же поведение справедливо и для оксидов NO и NO_2 .

Элементарный азот способен вступать в химические реакции с расплавом совместно с оксидами азота либо с Al-содержащими компонентами газовой фазы. В системе наряду с процессами разрушения расплава Al_2O_3 возможны и процессы противоположного направления: процессы “регенерации” расплава за счет реакций в газовой фазе, что обеспечивает циклический характер процессов, большая часть которых

зависит от давления (сравнительно небольшое количество реакций от давления не зависит).

Снижение давления в системе приводит к увеличению доли компонентов-окислителей и атомарного азота и, следовательно, к усилению взаимодействия с расплавом. Избыток окислителей будет негативно влиять на качество выращиваемых кристаллов и разрушать материалы теплового узла кристаллизационных установок. Для снижения влияния этих процессов кристаллизацию следует проводить при более высоких давлениях азота.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dobrovinskaya E.R., Litvinov L.A., Pishchik V.V.* Sapphire and Other Corundum Crystals. Kharkiv: Folio Institute Single Crystals, 2002. 349 p.
2. *Данько А.Я., Пузиков В.М., Семиноженко В.П., Сидельникова Н.С.* Технологические основы выращивания лейкосапфира в восстановительных условиях. Харьков: ИСМА, 2009. 272 с.
3. *Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В.* Химические процессы в системе Mo–W– Al_2O_3 в условиях вакуума 1×10^{-5} бар // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 4. С. 665–672. <https://doi.org/10.1134/s1063774512010051>
4. *Костомаров Д.В.* Взаимодействие расплава оксида алюминия с компонентами газовой фазы в системе W – Al_2O_3 при $T = 2400$ К и $P = 1$ бар // Расплавы. 2011. № 1. С. 43–51.
5. *Казенас Е.К.* Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с.
6. *Костомаров Д.В.* Особенности поведения системы W– Al_2O_3 в условиях восстановительной контролируемой атмосферы // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 311–317. <https://doi.org/10.1134/s1063774515060152>
7. *Ma C., Li Y., Wu X., Gao Y.* Synthesis Mechanism of AlN–SiC Solid Solution Reinforced Al_2O_3 Composite by Two-step Nitriding of Al– Si_3N_4 – Al_2O_3 Compact at $1500^\circ C$ // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 22022–22029. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.027>

8. *Zheng Y., Deng C., Ding J. et. al.* Fabrication and Microstructures Characterization of AlN-Al₂O₃ Porous Ceramic by Nitridation of Al₄O₄C // *Mater. Charact.* 2020. V. 161. P. 110159. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110159>
9. *Шапкин А.И., Сидоров Ю.И.* Термодинамические модели в космохимии и планетологии. М.: Едиториал УРСС, 2004. 331 с.
10. *White W.B., Jonson S.M., Dantzig G.R.* Chemical Equilibrium in Complex Mixtures // *J. Phys. Chem.* 1958. V. 28. № 5. P. 751–755.
11. *Hultgren R., Desai R.D., Hawkins D.T. et. al.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of Elements. Ohio: ASM, 1973. 460 p.
12. *Pankratz L.B.* Thermodynamic Properties of Elements and Oxides // *US. Bur. Mines.* 1982. № 672. P. 3–509.
13. *Garvin D., Parker V.B., White H.J., Jr.* CODATA Thermodynamic Tables. Berlin: Springer, 1987. 356 p.
14. *Жариков В.А.* Основы физической геохимии. М.: Наука, 2005. 694 с.
15. *Rao D.B., Motzfeldt R.* Vapor Pressures in the System Al – Al₂O₃ Investigated by the Effusion Method // *Acta Chem. Scand.* 1970. V. 24. № 8. P. 2996–3002. <https://doi.org/10.3891/24-0116>
16. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
17. *Hastic J.W.* Characterization of High Temperature Vapors and Gases. Washington: Acad. Press, 1979. 361 p.
18. *Костомаров Д.В., Багдасаров Х.С., Антонов Е.В.* Химические взаимодействия в системе W – Al₂O₃ вблизи точки плавления оксида алюминия в условиях низкого вакуума // *Журн. неорган. химии.* 2012. Т. 57. № 10. С. 1492–1496. <https://doi.org/10.1134/s0036023612100105>
19. *Aramouni N.A.K., Zeaiter J., Kwapinski W. et. al.* Molybdenum and Nickel-Molybdenum Nitride Catalysts Supported on MgO-Al₂O₃ for the Dry Reforming of Methane // *J. CO₂ Util.* 2021. V. 44. P. 101411.

УДК 544.558+ 544.556.1

МЕТОД РАСЧЕТА СОСТАВА ГЕТЕРОФАЗНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ С АНАЛИЗОМ КОНВЕРСИИ CO_2 ПОД ДЕЙСТВИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ ГИРОТРОНА

© 2024 г. А. М. Кутьин^{1, 2}, Д. А. Мансфельд^{1, *}, В. С. Поляков^{1, 2}

¹Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, ул. Троицына, 49, Бокс-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

*e-mail: mda1981@ipfran.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г.

После доработки 06.02.2024 г.

Принята к публикации 07.02.2024 г.

Известные вычислительные реализации экстремального принципа химической термодинамики, используемые для анализа равновесной плазмы [1], распространены на описание стационарно-неравновесных состояний низкотемпературной плазмы (НТП) на основе физической модели энергетической избыточности частично независимых подсистем (электронной и колебательной) с температурами T_e и T_v относительно T . На статистическом уровне введены “многотемпературные” функции компонентов НТП, которые в рамках метода минимизации энергии Гиббса позволяют прогнозировать условия образования конденсированных веществ (материалов) из НТП. Результаты моделирования состава поддерживаемой СВЧ-излучением гиротрона неизотермической плазмы в смеси $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ с использованием экспериментально найденной электронной температуры $T_e = 0.7 \text{ эВ} = 8120 \text{ К}$ подтверждают достигнутую на практике 30%-ную степень конверсии CO_2 при $T = 1900 \text{ К}$, что на 700 К снижает температуру разложения CO_2 в сравнении с расчетом термической плазмы. Проверено совпадение рассчитанного состава плазмы с экспериментом, выявлено влияние плазмообразующего газа Ar на характеристики плазмы и условия разложения CO_2 , а также предсказано отсутствие конденсированного углерода в продуктах его разложения.

Ключевые слова: низкотемпературная неравновесная плазма, конверсия CO_2

DOI: 10.31857/S0002337X24030197, **EDN:** LJGSGW

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных способов переработки парниковых газов является разложение высокостабильных молекул (например, углекислого газа CO_2) в плазме различных разрядов. Теоретическое направление плазмохимии, сочетающее кинетические уравнения Паули с газодинамическими уравнениями Навье–Стокса и уравнениями Больцмана для функций распределения реагентов и продуктов реакций, практически не реализуемо, поскольку кроме математических затруднений включает в себя неизвестные константы скоростей плазмохимических реакций и способы их оценки. В частности, в работах [2, 3] процесс разложения CO_2 в неравновесной плазме моделируется на основе разработанной группой PLASMANT (Антвер-

пен) 0-мерной балансной модели. Модель включает в себя более 10 000 реакций, которые содержат газообразные компоненты плазмы в молекулярной, атомарной и ионной формах, с учетом их электроновозбужденных состояний, но не учитывает конденсированные продукты реакций. Вместе с тем, регулярные обзоры по науке и технологии низкотемпературной плазмы (НТП) [4] свидетельствуют о ее возрастающей роли при получении функциональных нано- и керамических материалов и покрытий. Диссоциация молекул в НТП осуществляется за счет энергии “горячих” электронов при относительно низких температурах газа (т.н. двухтемпературная модель плазмы), а потому происходит энергетически выгодным путем по сравнению с термической плазмой.

Цель работы – распространение метода минимизации энергии Гиббса на сосуществующую с конденсированными фазами НТП путем введения многотемпературных термодинамических функций компонентов НТП, а также прогноз и проверка развитого метода по результатам конверсии CO_2 в гиротронной плазме.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В стационарно-неравновесной плазме энергия электромагнитной “накачки”, поглощаемая газовой средой, рассеивается посредством электронно-излучательных переходов (УФ- и видимая область спектра); “перекачивается” за счет электронно-колебательного взаимодействия в колебания молекулярных форм с соответствующим излучением в ИК-области; переходит в энергию поступательно-вращательных степеней свободы, которая вместе с излучением определяет измеряемую температуру T газа и стенок реактора.

Для решения задачи разложения CO_2 в плазме, образованной СВЧ-излучением гиротрона, предлагается термодинамический подход, основанный на минимизации свободной энергии Гиббса [5, 6]. Неизотермичность НТП, в физических моделях характеризуемая электронной (T_e) и поступательно-вращательной или ионной (T) температурами [7], при статистическом определении многотемпературных термодинамических функций (функций Планка) компонентов плазмы дополняется колебательной температурой T_v . Таким образом, энергетическая избыточность частично независимых подсистем такого стационарно-неравновесного состояния без излишней детализации определяется:

- наличием электронного газа, ионизированных и электронно-возбужденных частиц, энергетическое распределение которых характеризуется температурой T_e ;
- избыточной по отношению к поступательно-вращательным степеням свободы с температурой T энергетической насыщенностью колебательных мод указанных частиц, характеризуемой температурой T_v .

Неизотермическая модель плазмы. Для исследуемой в работе слабо ионизированной НТП можно пренебречь ионно-электронным кулоновским взаимодействием, которое при больших степенях ионизации α можно учесть через дебаевские коэффициенты активности.

Математический аппарат химической модели НТП, исходящий из экстремальных свойств термодинамических потенциалов, подобно реализациям [1, 8, 9] для гетерофазных плазмохимических систем сводится к решению балансных по фазам (2) и независимым компонентам (3) нелинейных уравнений, в которых искомым компонентный состав системы $\{n_i\}$ выражен (4) через химические потенциалы $\{\lambda_j\}$ независимых j -х компонентов, в нашем случае элементов (атомов).

$$\sum_i n_i a_{if} - \bar{n}_f = 0, \quad f = 1 \dots f_0; \quad (1)$$

$$\sum_i n_i a_{ij} - b_j = 0, \quad j = 1 \dots j_0; \quad (2)$$

$$\sum_i n_i a_{il} - b_l = 0, \quad l = 1 \dots l_0; \quad (3)$$

$$n_i = \bar{n}_f \exp \left(\sum_j a_{ij} \lambda_j + \sum_l a_{il} \lambda_l - g_i \right). \quad (4)$$

Исходной информацией для системы уравнений (1)–(4) является брутто-состав системы, в относительной (безразмерной) форме задаваемый элементными или атомными долями $0 < b_j \leq 1$. Набор возможных химических соединений ($1 \leq i \leq i_0$) из $1 \leq j \leq j_0$ атомов детерминирован матрицей стехиометрических коэффициентов a_{ij} содержания j -го атома в i -м соединении. Распределение i_0 компонентов по f_0 фазам определяется уравнением (1), где $a_{if} = \{0, 1\}$ – коэффициенты принадлежности i -го соединения фазе f . При относительной характеристике элементного брутто-состава системы компонентный состав n_i , а вслед за ним и компонентное содержание в фазе f n_f также характеризуется безразмерными единицами моль/моль-атом. Наконец, индивидуальная характеристика каждого компонента заключена в приведенной энергии Гиббса g_i , определенной формулами (6)–(8).

Представленная формулировка (1)–(4) экстремальной задачи посредством l_0 уравнений (3) при заданных b_l и коэффициентах a_{il} устанавливает дополнительные, в том числе экспериментально установленные, взаимосвязи по составу компонентов или их энергетике. По аналогии с работами [10–12] такой прием расширяет метод возможностями анализа так называемых условно-равновесных состояний. Необходимое для плазмы условие на общий, в частности нулевой, заряд входит в число таких добавочных уравнений.

Многотемпературные функции газообразных компонентов НТП. Статистическое выражение энтропии и энтальпии газообразных компонентов, представляемое соответствующими вкладками по степеням свободы с учетом их отдельной термодинамической характеристики, имеет вид:

$$\bar{S}_{T_v, T_e}(T) = \bar{S}_{t-r}(T) + \bar{S}_{T_v} + \bar{S}_{T_e}, \quad (5)$$

$$\bar{H}_{T_v, T_e}(T) = \bar{H}(0) + \bar{H}_{t-r}(T) + \bar{H}_{T_v} + \bar{H}_{T_e}. \quad (6)$$

Поступательно-вращательные составляющие энтропии и энтальпии в классическом высокотемпературном приближении при температуре T рассчитываются на основе числа вращательных степеней свободы $r = 0$ и 2 соответственно для атомов и линейных молекул, $r = 3$ для многоатомных (нелинейных) молекул соответствующих вращательных моментов I . Верхний индекс a в скобках отмечает использование относительных атомных единиц массы и атомных единиц межатомных длин связей. Значения фундаментальных констант k_B и \hbar вместе с переводными коэффициентами из системы СИ в указанные единицы определяют значения вещественных констант, входящих в энтропию

$$\bar{S}_{t-r}(T) = R \left(\frac{5+r}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M^{(a)} - 1.164856 + \ln \left(\frac{g_0}{\sigma} \right) + \frac{r}{2} \left(\frac{2}{3} \left(\frac{r}{2} - 1 \right) \ln \pi - 3.46145 \right) + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^r \ln I_l^{(a)} - \ln \bar{P} \right), \quad (7)$$

$$\bar{H}_{t-r}(T) = \frac{5+r}{2} RT. \quad (8)$$

Отметим также, что во вращательную энтропию сомножителем к вырожденности нижнего электронного состояния g_0 входит вырожденность ядерных спиновых состояний $g_{яд}$, однако ввиду неизменности последней при химических превращениях по договоренности [13] ее принято не учитывать (\bar{P} – давление в атм).

Необходимый учет ангармонизма высокоэнергетических колебаний активно диссоциирующих молекул в плазме выполнен на основе аппроксимационно расширенного метода вычисления статсуммы [14], использующего больцмановское распределение по колебательным уровням при температуре T_v . Выражения для колебательных энтропии и энтальпии представ-

лены в виде соответствующих сумм по внутримолекулярным колебаниям:

$$\bar{S}_{T_v} = R \sum_k \left[\frac{B_k u_{\alpha k} + \ln(1 + B_k) + \frac{(1 + B_k) n u_{\alpha k} - 1}{A_k^{-1} + 1} + \ln(1 + A_k)}{A_k^{-1} + 1} \right], \quad (9)$$

$$\bar{H}_{T_v} = R \sum_k \left[\frac{-\frac{\alpha_k \theta_k}{4} + B_k (1 - \alpha_k) \theta_k + \frac{(1 + B_k) n (1 - \alpha_k) \theta_k - T_v}{A_k^{-1} + 1} + \ln(1 + A_k)}{A_k^{-1} + 1} \right], \quad (10)$$

где $u_k = \frac{\theta_k}{T_v}$, θ_k – характеристическая температура (частоты $\nu_k = \frac{k_B \theta_k}{h}$) внутримолекулярных колебаний; $u_{\alpha k} = (1 - \alpha_k) u_k$ соответствует уменьшению ангармонических частот по отношению к гармоническим. Параметры ангармоничности, исходя из известного соотношения $\alpha_k = \frac{h \nu_k}{4D}$, оценивались по усредненной энергии

диссоциации на связь. Среди оставшихся обозначений в формулах (9) и (10) $B_k = \frac{1}{\exp(u_{\alpha k}) - 1}$ –

Бозе-функция, $A_k = 2\alpha_k u_k B_k^n$. Значение дополнительного параметра $n = 4$ получено из сопоставления с точным численным решением задачи ангармонических колебаний для двухатомной молекулы с потенциалом Морзе.

Распределение атомов и молекул по электроновозбужденным состояниям, аппроксимированное распределением Больцмана с температурой T_e , определяет соответствующие составляющие энтропии и энтальпии

$$\bar{S}_{T_e} = R \ln(1 + \Sigma_e) + \frac{\bar{H}_e}{T_e}, \quad (11)$$

$$\bar{H}_{T_e} = \frac{E_e}{1 + \Sigma_e}, \quad (12)$$

где $\Sigma_e = \sum_i g_{i/0} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_e}\right)$,

$$E_e = \sum_i g_{i/0} E_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT_e}\right),$$

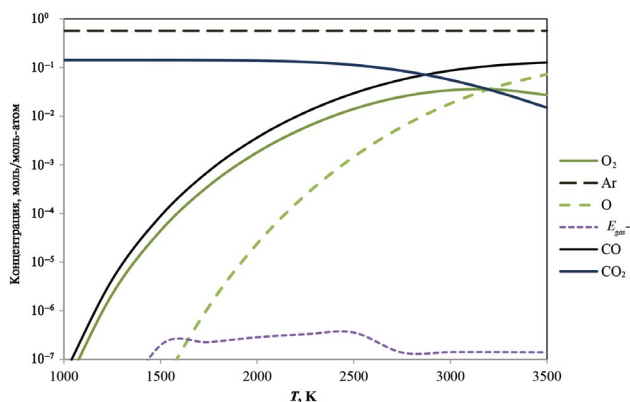


Рис. 1. Температурные зависимости равновесного состава продуктов термического воздействия на систему $\text{CO}_2 + 4\text{Ar}$ ($P = 1$ атм).

$$g_{i/0} = \frac{g_i}{g_0} \text{ — вырожденность } i\text{-го возбужденного}$$

электронного уровня с энергией E_i относительно основного с вырожденностью g_0 . Отметим, что содержащее g_0 энтропийное слагаемое, объединенное с молекулярным числом симметрии σ , вынесено в поступательно-вращательную составляющую.

Наконец, только поступательные составляющие ($r = 0$) электронного газа определяют его энтропийные и энтальпийные характеристики, которые при температуре T_e могут быть вычислены по формулам (7), (8).

В температурной зависимости энергии Гиббса стационарно-неравновесного состояния колебательная (T_v) и электронная (T_e) температуры играют роль параметров, определяемых балансом электромагнитного возбуждения электронной подсистемы и релаксации с изменением геометрии молекулы, что сопровождается увеличением колебательной энергии

$$\bar{G}_{T_v, T_e}(T) = \bar{H}_{T_v, T_e}(T) - T\bar{S}_{T_v, T_e}(T). \quad (13)$$

Для используемой в расчетах приведенной безразмерной энергии Гиббса $\bar{g} = \frac{\bar{G}}{RT} = -\bar{\phi}$ или противоположной ей по знаку функции Планка конкретизирован поступательно-вращательный вклад, являющийся комбинацией функций (7), (8). Остальные составляющие представлены функциями (9)–(12)

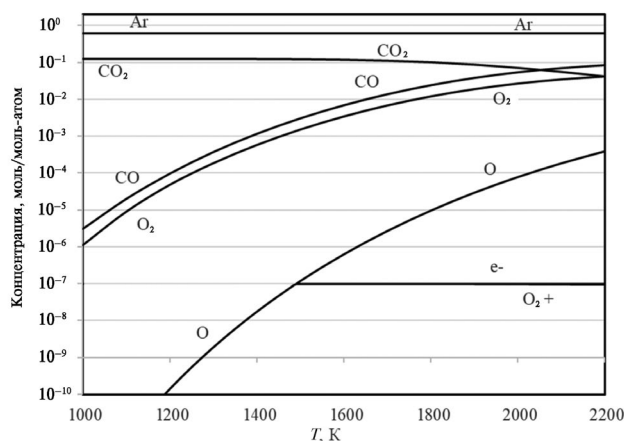


Рис. 2. Температурные зависимости состава стационарно-неравновесной плазмы исходного состава $\text{CO}_2 + 5\text{Ar}$ ($P = 1$ атм, электронная температура $T_e = 0.7$ эВ, колебательный параметр $\nu = T_v/(T_e)^{0.5} = 1.513$).

$$\begin{aligned} \bar{g} = & \frac{\bar{H}(0)}{RT} - \left(\frac{5+r}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M^{(a)} - 3.664856 + \right. \\ & \left. + \ln \left(\frac{g_0}{\sigma} \right) + \frac{1}{2} \sum_{l=1}^r \ln I_l^{(a)} + \frac{r}{2} \left(\frac{2}{3} \left(\frac{r}{2} - 1 \right) \ln \pi - \right) \right) + \quad (14) \\ & + \ln \tilde{P} + \frac{\bar{H}_{T_v}}{RT} - \frac{\bar{S}_{T_v}}{RT} + \frac{\bar{H}_{T_e}}{RT} - \frac{\bar{S}_{T_e}}{RT} \end{aligned}$$

По принятым соглашениям представления стандартных термодинамических функций [10] энергия “нулевых” колебаний $\frac{R}{2} \sum_k \theta_k$ считается включенной в $\bar{H}(0)$, которая при наличии стандартной энтальпии образования газообразного компонента $\Delta_f H^\circ(298.15)$ равна

$$\bar{H}(0) = \Delta_f H^\circ(298.15) - \Delta H(0-298.15), \quad (15)$$

где энтальпия нагревания $\Delta H(0-298.15)$ на указанном интервале температур рассчитывается по формулам (8), (10).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химические расчеты энергии, геометрических характеристик и колебательных частот газообразных компонентов, включая их ионные формы (O^+ , O^- , O_2 , O_2^+ , O_2^- , O_3 , Ar , Ar^+ , C , C_2 , CO , CO^+ , CO_2^+ , CO_2 , C_2O), необходимые для определения термодинамических функций по формулам (5)–(14), выполнены по методу

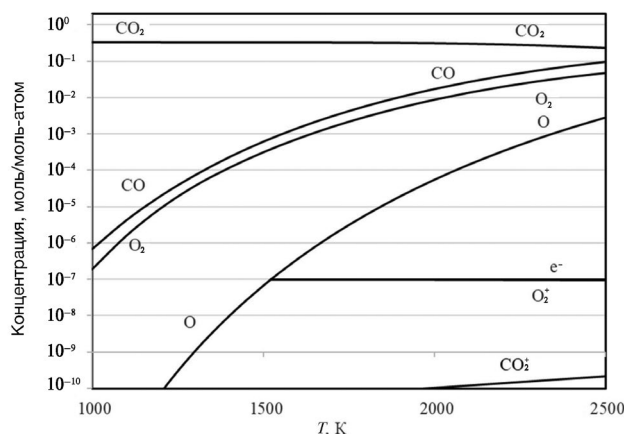


Рис. 3. Температурные зависимости состава стационарно-неравновесной плазмы исходного состава CO_2 ($P = 1$ атм, электронная температура $T_e = 0.6$ эВ, колебательный параметр $\nu = T_e/(T T_e)^{0.5} = 1.304$).

функционала плотности DFT со смешанным потенциалом BHandHLYP. Термодинамические функции электронного газа представлены в [15]. Электроновозбужденные состояния рассчитаны по времязависимому (time-dependent) методу функционала плотности TD DFT с потенциалом и базисами, примененными для расчета молекул в основном электронном состоянии.

Анализу стационарно-неравновесных плазмохимических состояний предшествовал расчет равновесного состава продуктов термической конверсии CO_2 в среде аргона при давлении $P = 1$ атм (рис. 1). Приближающееся к количественному разложению CO_2 в условиях термической плазмы достигается при температурах около 3000 К. Заметим, что в число учитываемых компонентов исследуемой НТП входит конденсированный углерод.

Моделирование плазмы СВЧ-разряда атмосферного давления [16] в смеси $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ требует дополнительной, с учетом конструктивных особенностей ее реализации, экспериментальной информации об электронной температуре T_e , а также выраженной через параметр ν колебательной температуре $T_\nu = \nu(T T_e)^{0.5}$ при определенном уровне “электронной накачки”. Заметим, что при равенствах $T_e = T$ и $\nu = 1$ “многотемпературные” функции Планка превращаются в обычные, обеспечивая расчет термически равновесной плазмы (см. рис 1). Представленные на рис. 1 температурные зависимости равновесного состава в сопоставлении с расчетами для стационарно-неравновесной плазмы на рис. 2 показывают, что экспериментально достигнутая степень конверсии в 30% соответ-

ствует наблюдаемой с расчетной температурой ~ 1900 К при экспериментальной оценке $T_e \sim 0.7$ эВ (~ 8100 К). Таким образом, неравновесная гиротронная плазма в сравнении с термической приблизительно на 700 К снижает температуру разложения CO_2 . Вместе с тем, в отсутствие плазмообразующего Ar (рис. 3) для образования плазмы требуется повышенная мощность гиротронного воздействия. При этом заметная ее часть с плазмохимического разложения CO_2 переходит на термическое с возрастающей долей нагревания аппарата. По расчетам (рис. 3) уменьшение параметров электронной ($T_e = 0.6$ эВ) и колебательной ($\nu = 1.304$) активации приближает плазму к равновесной, на практике позволяя достичь лишь степень конверсии $\sim 12\%$ при 2200 К. Степень конверсии CO_2 определена выражением:

$$K(\text{CO}_2) = \frac{([\text{CO}_2]_{in} - [\text{CO}_2]_{out})/[\text{CO}_2]_{in}}{1 - [\text{CO}_2]_{out}/[\text{CO}_2]_{in}},$$

где индексы *in* и *out* отмечают входные и выходные концентрации CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В отсутствие практически действенных теоретических моделей НТП [4, 7] представленный термодинамический подход отвечает потребностям стремительно развивающихся приложений [4] НТП к разработке новых способов синтеза новых наноматериалов и покрытий. Распространение метода минимизации энергии Гиббса на анализ и прогнозирование характеристик неравновесной НТП, взаимосвязанных с условиями выделения из плазмы конденсированных фаз, использует массив термодинамических функций обо всех компонентах системы из банков данных и опирается на дополнительный эксперимент по определению электронной и колебательной температур T_e и T_ν , характеризующих степень неравновесности НТП. Заметим, что T_e находится по измерениям концентрации электронного газа, взаимосвязанной с T_e , а T_ν оценивается по колебательным спектрам излучения плазмы.

Результаты успешного моделирования конверсии $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ с использованием экспериментального значения температуры $T_e = 0.7$ эВ (8120 К) прогнозируют достигнутую на практике степень конверсии CO_2 на уровне 30% при температуре 1900 К, что в сравнении с термической плазмой приблизительно на 700 К снижает температуру разложения CO_2 в плазме гиротронно-го излучения.

Расчеты условий разложения CO_2 в отсутствие плазмообразующего газа Ag при уменьшении электронной температуры ($T_e = 0.6$ эВ) и колебательного параметра ($\nu = 1.304$) приближают плазму к равновесной, на практике позволяя достичь лишь степень конверсии на уровне 12% при температуре 2200 К. (см. рис. 2, 3 и подписи к ним).

Неизотермическое по вкладам с температурами T_e , T_ν и T статистическое представление стандартных термодинамических функций газообразных компонентов в рамках метода минимизации энергии Гиббса с привлечением эксперимента, определяющего T_e и T_ν , формирует метод прогнозирования состава НТП совместно с условиями образования из нее конденсированных веществ и материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят академика М.Ф. Чурбанова за полезное и конструктивное обсуждение работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 21-12-00376).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том. Книга 1. М.: Наука, 2000. 585 с.
2. Kozák T., Bogaerts A. Evaluation of the Energy Efficiency of CO_2 Conversion in Microwave Discharges Using a Reaction Kinetics Model // Plasma Sources Sci. Technol. 2015. № 24 P. 015024. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015024>
3. Kozák T., Bogaerts A. Splitting of CO_2 by Vibrational Excitation in Non-Equilibrium Plasmas: A Reaction Kinetics Model // Plasma Sources Sci. Technol. 2014. № 23. P. 045004. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/4/045004>
4. Adamovich I., Agarwal S., Ahedo E., Alves L.L., Baalrud S., Babaeva N., Bogaerts A., Bourdon A., Bruggeman P.J., Canal C., Choi E.H., Coulombe S., Donkó Z., Graves D.B., Hamaguchi S., Hegemann D., Hori M., Kim H-H., Kroesen G.M.W., Kushner M.J., Laricchiuta A., Li X., Magin T.E., Mededovic Thagard S., Miller V., Murphy A.B., Oehrlein G.S., Puac N., Sankaran R.M., Samukawa S., Shiratani M., Šimek M., Tarasenko N., Terashima K., Thomas Jr E., Trieschmann J., Tsikata S., Turner M.M., van der Walt I.J., van de Sanden M.C.M., von Woedtke T. The 2022 Plasma Roadmap: Low Temperature Plasma Science and Technology // J. Phys. D: Appl. Phys. 2022. № 55. P. 373001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac5e1c>
5. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Науч. мир, 2002. 181 с.
6. Кутьин А.М., Кацнельсон К.М., Медвецкая В.Ю. Метод расчета равновесных и условно-равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем // Тез. докл. VI Всес. школы-семинара “Применение мат. методов для описания и изучения физ.-хим. равновесий”. Новосибирск, 1989. С. 65–66.
7. Shi Nguyen-Kuok. Theory of Low-Temperature Plasma Physics // Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. 2017. V. 95. P. 495. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43721-7>
8. Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 263 с.
9. Иорши В.С., Белов Г.В., Юнгман В.С. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладном термодинамическом анализе: Препринт ОИВТАН № 8 – 415. М. 1998. 56 с.
10. Oppermann H., Stöver G., Wolf E. Die Sublimation und Thermische Zersetzung von TeJ_4 und die Existenz von TeI_2 in der Gasphase // Z. Anorg. Allg. Chem. 1976. V. 419. P. 200–212. <https://doi.org/10.1002/zaac.19764190303>
11. Циглер Г. Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды. М.: Мир, 1966. 135 с.
12. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
13. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание: в 4 т. 3 изд. Т.1. Кн.1. М.: Наука, 1978. 496 с.
14. Кубо Р. Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
15. ИВТАНТЕРМО для WINDOWS термодинамическая база данных и программное обеспечение для ПК, версия 3.0. М.: ТЕРМОЦЕНТР РАН, 1992–2005.
16. Mansfeld D., Sintsov S., Chekmarev N., Vodopyanov A. Conversion of Carbon Dioxide in Microwave Plasma Torch Sustained by Gyrotron Radiation at Frequency of 24 GHz at Atmospheric Pressure // J. CO_2 Util. 2020. V. 40. P. 101197. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101197>