

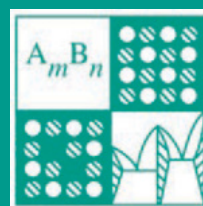
Том 60, Номер 6

ISSN 0002-337X

Июнь 2024



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 6, 2024

Исследование влияния концентрации носителей заряда и дефектов структуры на спектры комбинационного рассеяния в монокристаллах GaAs, полученных методом Чохральского	
А. Д. Максимов, Ю. И. Тарасов, Н. А. Санжаровский, К. А. Чусовская	661
Размер экситонов в полупроводниковых сульфидах MS (M = Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb)	
С. И. Садовников, А. И. Гусев	667
Синтез методом твердофазных реакций и исследование структурных особенностей соединения Cu ₃ NaS ₂	
Р. Ф. Альмухаметов, А. Д. Давлетишина, В. В. Астанин, Б. М. Ахметгалиев	673
Синтез ZnGa ₂ Se ₄ взаимодействием GaI ₃ и ZnI ₂ с селеном	
А. П. Вельмузов, Е. А. Тюрина, М. В. Суханов, А. И. Сучков	681
Получение контактов химическим осаждением Ni и Co на каталитически активной поверхности термоэлектрических материалов	
Е. П. Корчагин, Ю. И. Штерн, И. Н. Петухов, М. Ю. Штерн, М. С. Рогачев, А. А. Шерченков, А. О. Козлов, Р. М. Рязанов	689
Влияние кислотности среды осаждения на структуру и морфологию частиц порошков α-Al ₂ O ₃	
Т. С. Поздова, Д. А. Пермин, М. Д. Назмутдинов, М. С. Болдин, К. А. Рубцова, Р. С. Ковылин, А. А. Москвичев	698
Термохимический синтез карбида молибдена на основе системы (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ –NH ₄ NO ₃ –C ₆ H ₁₂ N ₄	
К. Б. Подболотов, Ю. А. Егорова, Л. В. Доготарь, С. В. Василевич, А. Н. Асадчий	705
Синтез и каталитические свойства наноразмерных ферритов цинка и никеля	
Е. В. Томина, А. А. Мещерякова, Нгуен Ань Тьен, С. А. Титов, Б. В. Сладкопевцев, А. А. Синельников	717
Зондовое мессбауэровское исследование магнитоупорядоченного манганита ScMn _{0.996} Fe _{0.004} O ₃	
Я. С. Соболева, С. Шандалов, А. В. Соболев, И. А. Пресняков	727
Синтез и исследование спектрально-люминесцентных свойств оксифторидных стекол системы BaF ₂ –BaO–SiO ₂ –B ₂ O ₃ –Bi ₂ O ₃ –ZnO–Y ₂ O ₃ , активированных оксидами Er ₂ O ₃ и Yb ₂ O ₃	
Н. М. Кожевникова	733
Предел растворимости и микроструктура редкоземельных элементов в монокристаллах и керамических твердых растворах (La _{1-x} R _x) ₃ Ga ₅ SiO ₁₄ (R = Gd–Ho)	
М. Е. Ворончихина, А. В. Матасов, В. Ю. Иванов, Л. Д. Исхакова, А. М. Кузьменко, М. А. Сысоев, А. А. Мухин	740
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез MAX-фазы Nb ₂ AlC из порошковой смеси Nb+Al+C+Mg+Mg(ClO ₄) ₂	
В. И. Вершинников, Д. Ю. Ковалев	750
Синтез, микроструктура и диэлектрические свойства модифицированной керамики на основе твердых растворов (K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ –SrZrO ₃	
Г. М. Калева, Е. Д. Политова, С. А. Иванов, А. В. Мосунов, С. Ю. Стефанович, Н. В. Садовская	756

Сечения фотоионизации основных и возбужденных валентных электронов лантаноидов для исследований электронного строения материалов методом РФЭС и расчет спектра кластера $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$

В. Г. Яржемский, Ю. А. Тетерин, М. В. Рыжков, А. Ю. Тетерин

765

Гистерезисные эффекты смачивания при росте нитевидных нанокристаллов по механизму пар $\rightarrow$ жидкость $\rightarrow$ кристалл

В. А. Небольсин, В. А. Юрьев, А. С. Самофалова

774

Равновесие пар–жидкость в системе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –примеси углеводородов C_5 – C_8 и хлоралканов $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n = 2$ –4)

Д. М. Зими́на, О. Ю. Трошин, А. Ю. Созин

781

УДК 621.315.592.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ НА СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ GaAs, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

© 2024 г. А. Д. Максимов¹*, Ю. И. Тарасов¹,
Н. А. Санжаровский¹, К. А. Чусовская¹

¹МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: maksimov_a@mirea.ru

Поступила в редакцию 10.03.2024 г.

После доработки 16.07.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света, полученные на кристаллическом арсениде галлия, выращенном методом Чохральского. Обнаружено, что частота связанной колебательной плазмон-фононной моды с ростом концентрации электронов n возрастает и приближается к частоте моды поперечных колебаний при $n \sim 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Установлено, что рост концентрации дырок приводит к уширению пика продольных колебаний. При увеличении степени разупорядоченности наблюдалось снижение относительной интенсивности поперечной моды.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, арсенид галлия, дефекты, плазмоны, комбинационное рассеяние света

DOI: 10.31857/S0002337X24060018, EDN: MSWYXD

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время арсенид галлия является основой для создания быстродействующих устройств микро-, опто- и наноэлектроники. Полученные методом Чохральского объемные монокристаллы GaAs применяются в качестве подложек при последующем эпитаксиальном росте приборных структур [1]. Так как при подобном росте эпитаксиальный слой “наследует” параметры подложки, итоговые характеристики изделий сильно зависят от качества исходного монокристаллического GaAs [2].

Рамановская спектроскопия является современным и экспрессным методом исследования веществ и структур [3]. Она позволяет получать информацию о структуре и свойствах материалов, основываясь на их спектрах испускания. Легирование донорными или акцепторными примесями, наличие внутренних напряжений, дефектов и деформаций оказывает значительное влияние на колебательные и электронные состояния [4]. В результате спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света представляет широкие возможности для исследования полупроводниковых материалов и структур [5].

Цель работы – исследование образцов арсенида галлия, полученных методом Чохральского при различных условиях, методом КР света.

GaAs кристаллизуется в структуре цинковой обманки (пр. гр. $F\bar{4}3m$). Эта структура включает два типа атомов в элементарной ячейке и, согласно теории групп, имеет три акустические (одна продольная TA и две поперечные LA) и три оптические (одна TO и 2 LO) колебательные моды. Однако правило отбора допускает в спектрах КР только продольные оптические (LO) фононные моды с поверхности (100), поперечные оптические (TO) фононные моды с поверхности (110), а с поверхности (111) – как LO -, так и TO -фононные моды [6]. Также частота рамановских фононных полос является функцией межатомных сил. Любое изменение длины связи (например, из-за напряжения/деформации, повреждения, аморфизации и т.д.) влияет на спектры КР света. Возрастающий уровень аморфизации приводит к смещению частоты мод LO -фононов в низкочастотную область, к уширению спектральных полос и, в пределе, к исчезновению LO -моды [7].

В полярных полупроводниках, таких как GaAs, LO -фононы сильно взаимодействуют с коллективными колебаниями системы свободных носителей заряда (плазмонов) [8]. Степень взаимодействия является наибольшей, когда две моды имеют сравнимые энергии и сильно зависит от концентрации свободных носителей заряда. Для n -GaAs это приводит к двум ветвям, связанным с LO -плазмон: L_+ (верхняя) и L_- (нижняя), при собственной плазменной частоте ω_p . Возникновение двух плазменных мод происходит из-за фотон-фононного взаимодействия и результирующего типичного расщепления дисперсионного соотношения в соответствии с правилом фон Неймана [9]. При низкой концентрации носителей заряда энергия плазмона зависит от концентрации носителей как квадратный корень. При более высокой концентрации носителей заряда, когда энергия плазмона приближается к энергии LO -фононов, образуется смешанное плазмон-фононное состояние с двумя ветвями, так что дисперсионные кривые фонона и плазмона не пересекаются. Частоты плазменных колебаний можно рассчитать по уравнению [10]:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2}(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2) \pm \sqrt{(\omega_{LO}^2 + \omega_p^2)^2 - 4\omega_p^2\omega_{TO}^2}. \quad (1)$$

В данной работе частоты нормальных LO - и TO -мод, ω_{LO} и ω_{TO} , получены из измерений спектров КР образца нелегированного GaAs, полученного вертикальной кристаллизацией, с низкой концентрацией дефектов. Плазменная частота ω_p рассчитывается как

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_{opt}\epsilon_0 m_n}},$$

где n — концентрация носителей заряда, e — эффективный заряд [11], ϵ_{opt} — оптическая диэлектрическая постоянная, ϵ_0 — электрическая постоянная, m_n — эффективная масса носителя заряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы GaAs, легированные донорными и акцепторными примесями, выращивались методом Чохральского в АО “Гиредмет”. Спектры КР измеряли на рамановском микроскопе Confotec DUO при комнатной температуре. Колебания возбуждались с помощью монохроматического лазера с длиной волны 532 нм. Концентрация носителей заряда и равномерность распределения примеси опреде-

лялись холловскими измерениями — изменение концентрации носителей заряда в разных точках образца незначительно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы с электронным типом проводимости.

На рис. 1 представлены спектры КР для образцов n -GaAs<Te> с разной концентрацией свободных электронов, легированных теллуром. Образцами сравнения выбраны нелегированный i -GaAs, полученный методом вертикальной кристаллизации, и образец Poly GaAs<Te>, легированный теллуром, спектр КР на котором измерен в разупорядоченной области. Определенная методом Холла концентрация носителей заряда и рассчитанные отношения $I_{LO} / (I_{TO} + I_{LO})$ для всех образцов также представлены на рис. 1.

Из результатов измерений видно, что в спектрах КР нелегированного образца i -GaAs, ориентированного в направлении (100), ярко выражена только продольная оптическая LO -мода. При этом связанные плазмон-фононные моды отсутствуют полностью в силу незначительности концентрации свободных носителей заряда ($\sim 10^7$ см⁻³). Для образцов n -GaAs<Te>, также ориентированных в направлении [100] и легированных теллуром, с ростом концентрации свободных электронов значительно уменьшается отношение интенсивностей продольной к поперечной мод $I_{LO} / (I_{TO} + I_{LO})$.

Это обусловлено ростом интенсивности связанной плазмон-фононной моды ω_- , зависящей от концентрации свободных электронов. При этом наблюдается сдвиг ее частоты к частоте TO -моды. На рис. 2 представлены рассчитанные по выражению (1) зависимости частот плазмонной моды ω_p и плазмон-фононных мод ω_- и ω_+ от концентрации носителей заряда. Также представлена экспериментальная зависимость относительной интенсивности мод $I_{LO} / (I_{TO} + I_{LO})$ от концентрации электронов.

Сопоставление результатов расчета и измеренных частот связанной плазмон-фононной моды ω_- (рис. 2) подтверждает наблюдаемый сдвиг ее рамановского пика. Он показан на рис. 1 пунктирной линией.

Из данных рис. 1 видно, что для образца Poly GaAs<Te> LO -мода практически отсутствует. Однако концентрация электронов сопоставима с концентрацией в образце i -GaAs<Te>. Катастрофическое снижение интенсивности продольной

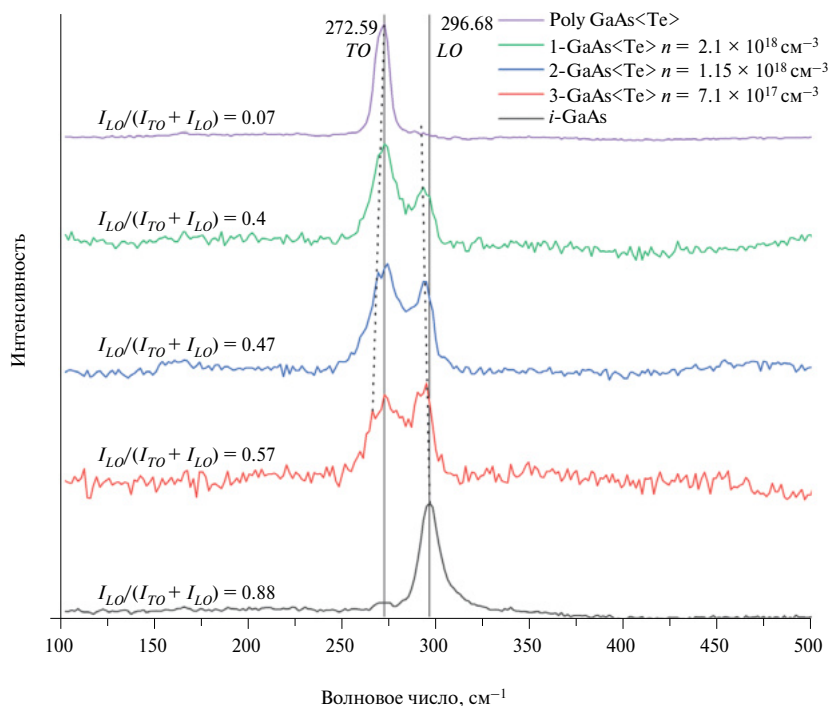


Рис. 1. Спектры КР образцов GaAs с разной концентрацией электронов: сплошными вертикальными линиями показаны положения пиков TO - и LO -мод, измеренных на референсном образце нелегированного GaAs; пунктиром показаны сдвиги максимума связанной плазмон-фононной ω_- (слева) и LO -мод (справа).

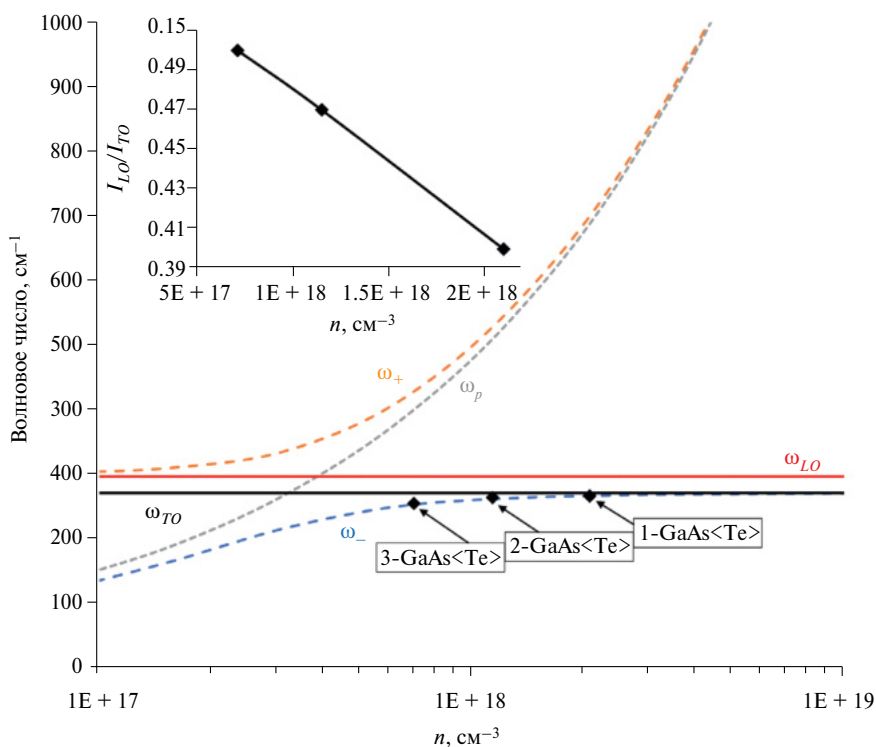


Рис. 2. Зависимости частот плазмонной моды ω_p и плазмон-фононных мод ω_- и ω_+ от концентрации носителей заряда.

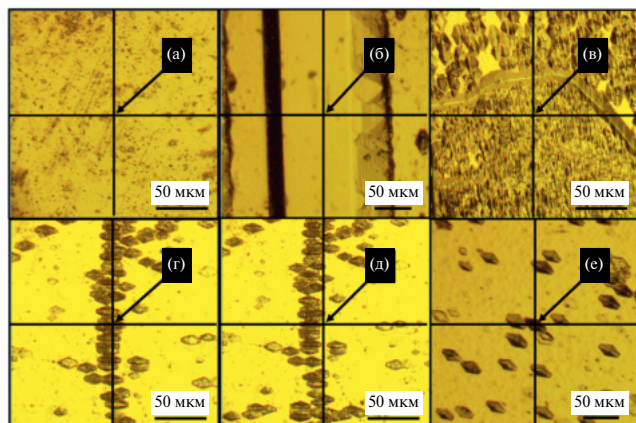


Рис. 3. Микрофотографии поверхности образца GaAs<Te> (отмечены места съемки спектров КР): а – поликристаллическая область, б – центр ламели, в – скопление дислокаций, г – малоугловая граница, д – край малоугловой границы, е – дислокация.

оптической моды связано, по-видимому, с разупорядоченностью кристаллической структуры. Авторы [12] провели исследование влияния неоднородностей в образцах GaAs, полученных молекулярно-лучевой эпитаксией. Показано, что неоднородности в слое приводят к снижению LO -моды вплоть до полного исчезновения. Следуя их результатам, мы измерили спектры КР образца GaAs, легированного теллуром и ориентированного в направлении (100), с разными типами дефектов структуры (рис. 3).

Разные типы дефектов можно характеризовать разной степенью разупорядоченности кристаллической структуры в месте съемки спектров КР. Из полученных спектров КР (рис. 4) видно, что при переходе к более неупорядоченной структуре отношение $I_{LO} / (I_{TO} + I_{LO})$ снижается до значений порядка 0.1. Здесь следует учитывать, что под I_{TO} мы понимаем суммарную интенсивность поперечной моды и связанной плазмон-фононной моды ω_- , так как частоты этих мод практи-

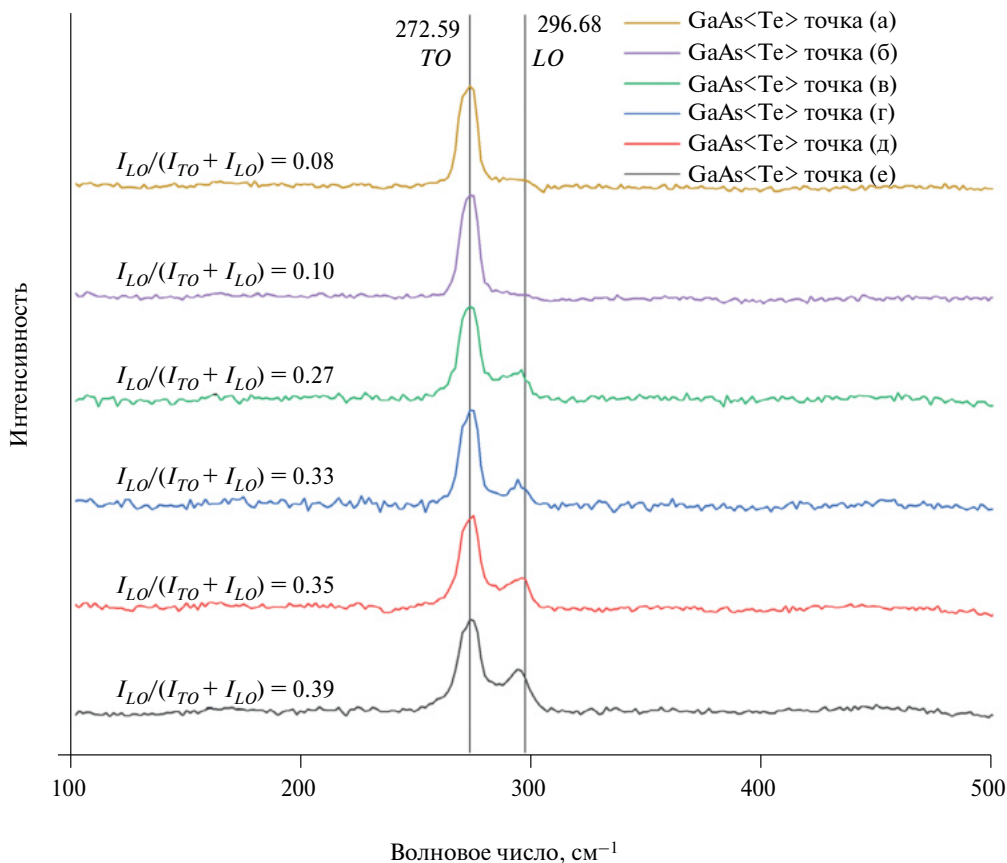


Рис. 4. Спектры КР образцов GaAs<Te>, полученные в точках с разными типами дефектов на поверхности (см. рис. 3).

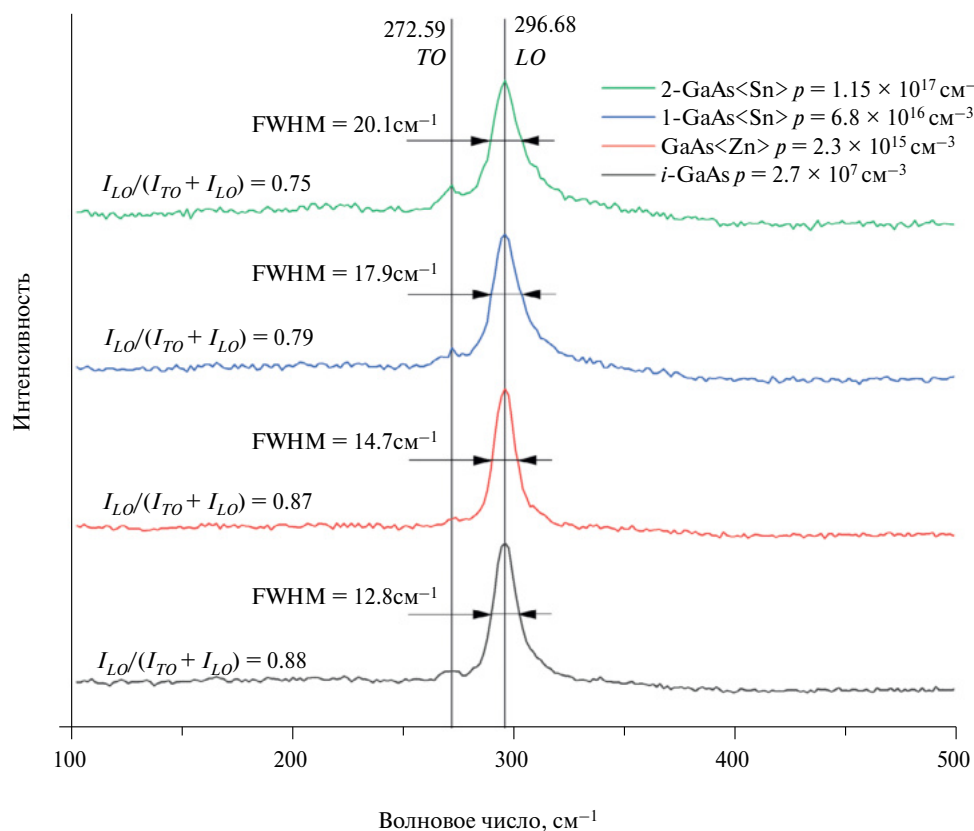


Рис. 5. Спектры КР образцов *p*-GaAs.

чески совпадают при концентрации электронов $\sim 3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Уменьшение интенсивности продольной моды и снижение ее частоты связаны с увеличением доли разупорядоченной области по отношению к кристаллической и ориентированной в направлении [100] в месте съемки спектров КР. Это согласуется с результатами [13].

Образцы с дырочным типом проводимости. На рис. 5 представлены спектры КР образцов *p*-GaAs, легированных акцепторными примесями. Все образцы ориентированы в направлении [100] и имеют концентрацию дырок не больше $1.5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

В спектрах КР всех образцов отсутствуют пики, соответствующие связанным плазмон-фононным модам. Это обусловлено тем, что эффективная масса дырки на порядок больше эффективной массы электрона, поэтому при сопоставимых концентрациях носителей заряда плазменная частота ω_p будет модулироваться при меньших частотах. Соответственно, интенсивность связанной плазмон-фононной моды должна быть значительно меньше. Однако из данных рис. 5 видно, что с ростом concentra-

ции дырок наблюдается снижение интенсивности *LO*-моды и ее уширение, характеризующееся рассчитанной полушириной пика (FWHM). Оба эти фактора, по-видимому, связаны с ухудшением кристаллического совершенства GaAs в результате легирования. Эти выводы хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы спектры КР света, полученные на образцах GaAs с разным типом проводимости и разной концентрацией носителей заряда. Рассчитанные частоты связанных плазмон-фононных мод хорошо согласуются с результатами проведенных экспериментов. Показана возможность применения рамановской спектроскопии для идентификации дефектной структуры GaAs.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nguyen P. T., Dinh N. T., Ho K. H.* Effects of Electric Field and Device Size on the Electron Velocity in p-i-n GaAs Semiconductor // *Phys. Lett. A*. 2023. V. 490. P. 129174. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2023.129174>
2. *Lackner D., Urban T., Lang R., Pellegrino C., Ohlmann J., Dudek V.* Ultrafast GaAs MOVPE Growth for Power Electronics // *J. Cryst. Growth*. 2023. V. 613. P. 127201. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127201>
3. *Smith E., Dent G.* Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. 2nd Ed. N.Y.:Wiley, 2019.
4. *Desnica U.V., Wagner J., Haynes T.E., Holland O.W.* Raman and Ion Channeling Analysis of Damage in Ion-Implanted GaAs: Dependence on Ion Dose and Dose Rate // *J. Appl. Phys.* 1992. V. 71. № 6. P. 2591–2595. <https://doi.org/10.1063/1.351077>
5. *De Biasio M. et al.* Raman Spectroscopy for Thermal Characterization of Semiconductor Devices // *Next-Generation Spectroscopic Technologies XV*. 2023. V. 12516. P. 212–218. <https://doi.org/10.1117/12.2682223>
6. *Burns G., Dacol F.H., Wie C.R., Bursteint E., Cardona M.* Phonon Shifts in Ion Bombarded GaAs: Raman Measurements // *Solid State Commun.* 1987. V. 62. № 7. P. 449–454. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(87\)91096-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(87)91096-9)
7. *Brodsky M. H.* Raman Scattering in Amorphous Semiconductors // *Light Scattering in Solids I. Topics in Applied Physics*/Ed. Cardona M. V. 8. Berlin, Heidelberg: Springer, 1983.
8. *Olson C. G., Lynch D. W.* Longitudinal-Optical-Phonon-Plasmon Coupling in GaAs // *Phys. Rev.* 1969. V. 177. № 3. P. 1231. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.177.1231>
9. *Yu P., Cardona M.* Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
10. *Böer K.W., Pohl U.W.* Properties and Growth of Semiconductors // *Semiconductor Physics*. Cham: Springer, 2014.
11. *Adachi S.* GaAs, AlAs, and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: Material Parameters for Use in Research and Device Applications // *J. Appl. Phys.* 1985. V. 58. № 3. P. 1–29. <https://doi.org/10.1063/1.336070>
12. *Dobal P. S., Bist H. D., Mehta S. K., Jain R. K.* Inhomogeneities in MBE-Grown GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: A Micro-Raman Study // *Semicond. Sci. Technol.* 1996. V. 11. № 3. P. 315–322. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/11/3/008>
13. *Steele J. A., Lewis R. A., Henini M., Lemine O. M., Fan D., Mazur Yu. I., Dorogan V. G., Grant P. C., Yu S.-Q., Salamo G. J.* Raman Scattering Reveals Strong LO-phonon-hole-plasmon Coupling in Nominally Undoped GaAsBi: Optical Determination of Carrier Concentration // *Opt. Express*. 2014. V. 22. P. 11680–11689. <https://doi.org/10.1364/OE.22.011680>
14. *Takeuchi H., Sumioka T., Nakayama M.* Longitudinal Optical Phonon-Plasmon Coupled Mode in Undoped GaAs/n-Type GaAs Epitaxial Structures Observed by Raman Scattering and Terahertz Time-Domain Spectroscopic Measurements: Difference in Observed Modes and Initial Polarization Effects // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2017. V. 7. № 2. P. 124–130. <https://doi.org/10.1109/TTHZ.2017.2650220>
15. *Duan J., Wang C., Vines L., Rebohle L., Helm M., Zeng Y., Zhou S., Prucna S.* Increased Dephasing Length in Heavily Doped GaAs // *New J. Phys.* 2021. V. 23. P. 083034. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ac1a98>

УДК 621.315.592.3: 549.32

РАЗМЕР ЭКСИТОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДАХ MS (M = Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb)

© 2024 г. С. И. Садовников*, А. И. Гусев

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

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

Поступила в редакцию 07.03.2024 г.

После доработки 17.04.2024 г.

Принята к публикации 18.04.2024 г.

С использованием данных об эффективных массах носителей заряда и диэлектрической проницаемости обобщены сведения о размерах экситонов в крупнокристаллических сульфидах меди, серебра, цинка, кадмия, ртути, олова и свинца. С учетом размеров экситонов рассмотрена возможность влияния размерных эффектов на электронные (оптические) свойства указанных сульфидов в наноразмерном (нанокристаллическом) состоянии.

Ключевые слова: полупроводниковый сульфид, размер экситона, наночастицы, квантовые точки, размерный эффект

DOI: 10.31857/S0002337X24060024, **EDN:** MSUAVE

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые сульфиды MS: CuS, Cu₂S, Ag₂S, ZnS, CdS, HgS, SnS, PbS используются в разных областях современной техники как устройства для преобразования и хранения энергии (топливные элементы, фотоэлектрохимические ячейки, накопители энергии), находят широкое применение в микро- и оптоэлектронике для изготовления элементов различных оптических устройств, для создания инфракрасных датчиков и фотодетекторов, лазеров, переключателей сопротивления, энергонезависимых устройств памяти, термоэлектрических преобразователей, оптических переключателей. В последние годы особый интерес вызывают синтез, строение и свойства указанных сульфидов в наноразмерном состоянии [1–4], включая квантовые точки [5–9].

Для понимания особенностей свойств наноразмерных полупроводниковых сульфидов нужно знать характеристики электронной структуры соответствующих крупнокристаллических полупроводников. Важным свойством полупроводников является ширина запрещенной зоны E_g . Сведения по величине E_g крупнокристаллических бинарных полупроводников обобщены в работе [10]. В последние годы измерения и оценки ширины запрещенной зоны проводили в основном на наноструктурированных полупроводниковых соединениях.

Уменьшение размера частиц до нанометрового масштаба заметно сказывается на свойствах веществ [11–13]. В физическом смысле наноматериалами являются не все вещества с размером частиц в нанометровом диапазоне от 1 до 100 нм, а лишь те, в которых проявляются размерные эффекты и чьи свойства существенно отличаются от свойств крупнокристаллических (bulk) веществ. В общем случае размерные эффекты объединяет комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие непосредственного изменения размера и морфологии частиц; большой развитости и протяженности межзеренных границ раздела, которые при размере зерен от 100 до 10 нм содержат от 10 до 50% атомов нанокристаллического твердого тела и вносят вклад в свойства системы; соизмеримости размера частиц с физическими параметрами, имеющими размерность длины [11–13]. Если размеры частиц (зерен, кристаллитов) твердого тела по одному, двум или трем направлениям соизмеримы с некоторыми характерными физическими параметрами, имеющими размерность длины (размер магнитных доменов, длина свободного пробега электрона, дебройлевская длина волны, диаметр экситона), то на соответствующие свойства будут влиять размерные эффекты. В полупроводниковых соединениях от соотношения размеров частиц и размера экситона зависит, будут ли на свойства влиять размерные эффекты. Иначе говоря, при

уменьшении размеров частиц до размеров, сравнимых с размером экситона и меньше, полупроводниковое кристаллическое вещество переходит в нанокристаллическое состояние.

Размер экситона в полупроводниках составляет до десятков нанометров и превышает размеры элементарной ячейки. Это открывает возможность создания полупроводниковых сульфидных наноматериалов, свойства которых меняются с помощью регулирования размеров составляющих их частиц.

Экситон в полупроводнике есть связанное состояние электрона и дырки, занимающих разные узлы кристаллической решетки. Экситон можно считать самостоятельной элементарной частицей, когда энергия взаимодействия электрона и дырки имеет тот же порядок, что и энергия их движения, а энергия взаимодействия между двумя экситонами мала в сравнении с энергией каждого из них. Экситон есть связанное состояние электрона проводимости и дырки, расположенных на расстоянии, превышающем межатомное.

Характерный размер экситона (или боровский радиус экситона) в макроскопическом полупроводниковом кристалле равен $R_{ex} \approx n^2 \hbar^2 \epsilon / \mu_{ex} e^2 = (n^2 \epsilon m_0 / \mu_{ex}) \alpha_B$, где ϵ — диэлектрическая постоянная (проницаемость); $\mu_{ex} = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приве-

денная масса экситона; m_e и m_h — эффективные массы электрона и дырки, выраженные через массу покоя свободного электрона $m_0 = 9.109 \times 10^{-31}$ кг; $a_B = \hbar^2 / m_0 e^2 = 0.0529$ нм — радиус Бора; $\hbar = h / 2\pi = 1.055 \times 10^{-27}$ г см² / с — постоянная Планка; $e = 4.8032 \times 10^{-10}$ см^{3/2} г^{1/2} / с — элементарный заряд.

Если размер частиц наноструктурированного сульфида меньше размера экситона, то на электронных свойствах сульфида, включая ширину запрещенной зоны E_g , будут сказываться размерные эффекты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки размера экситона нужны данные об эффективных массах m_e и m_h носителей заряда (электрона и дырки) и диэлектрической постоянной ϵ сульфида MS. Такие сведения о сульфидах Cu₂S, Ag₂S, ZnS, CdS, HgS, SnS, PbS представлены во многих экспериментальных работах, выполненных в 1960–2010 годах. Обобщенные параметры крупнокристаллических полупроводниковых сульфидов, необходимые для оценки размера экситона, даны в табл. 1.

Размер экситона пропорционален величине диэлектрической постоянной ϵ , которая заметно растет в рядах Cu₂S → Ag₂S, ZnS → CdS → HgS и SnS → PbS, а также при переходе от сульфидов металлов первой В-подгруппы (Cu, Ag) к сульфидам

Таблица 1. Некоторые характеристики электронной структуры крупнокристаллических (bulk) полупроводниковых сульфидов при 300 К и радиусы экситонов

Сульфид	Эффективные массы электрона и дырки		Масса экситона μ_{ex}/m_0	Диэлектрическая постоянная ϵ	Ширина запрещенной зоны E_g , эВ	Ссылки	Радиус экситона R_{ex} , нм
	m_e/m_0^*	m_h/m_0					
Cu ₂ S	0.30–0.37	0.8	0.21–0.25	4.79	1.05–1.30,** 1.3–1.9***	[14–16]	~1.0–1.2
α-Ag ₂ S	0.286	1.096	0.227	~6.0–8.8	0.9–1.1	[2, 17, 18]	1.4–2.1
α-Ag ₂ S	0.42	0.81	0.277	~6.0–8.8	0.914	[18, 19]	1.1–1.7
β-ZnS	0.28	0.49	0.18	8.10–8.76	3.74–3.91	[20–22]	2.4–2.6
α-ZnS	–“–	–“–	–“–	8.9	3.54–3.76	[21, 22]	2.6
β-CdS	0.19–0.21	0.80–0.81	0.16	9.0	2.42–2.49	[3, 23, 24]	3.0
β-HgS	0.032	0.041	0.018	11.36–12.90	от –0.2 до 0.5	[25, 26]	33.4–37.9
α-SnS	0.24	0.34	0.14	12.3, 19.5	2.1–2.2,** 1.3–1.6***	[27, 28]	~4.6–7.4
PbS	0.105	0.105	0.0525	16.4–18.0	0.41–0.42	[3, 29, 30]	17–18

* $m_0 = 9.1 \times 10^{-31}$ кг — масса покоя свободного электрона.

** Ширина запрещенной зоны для непрямых переходов.

*** Ширина запрещенной зоны для прямых переходов.

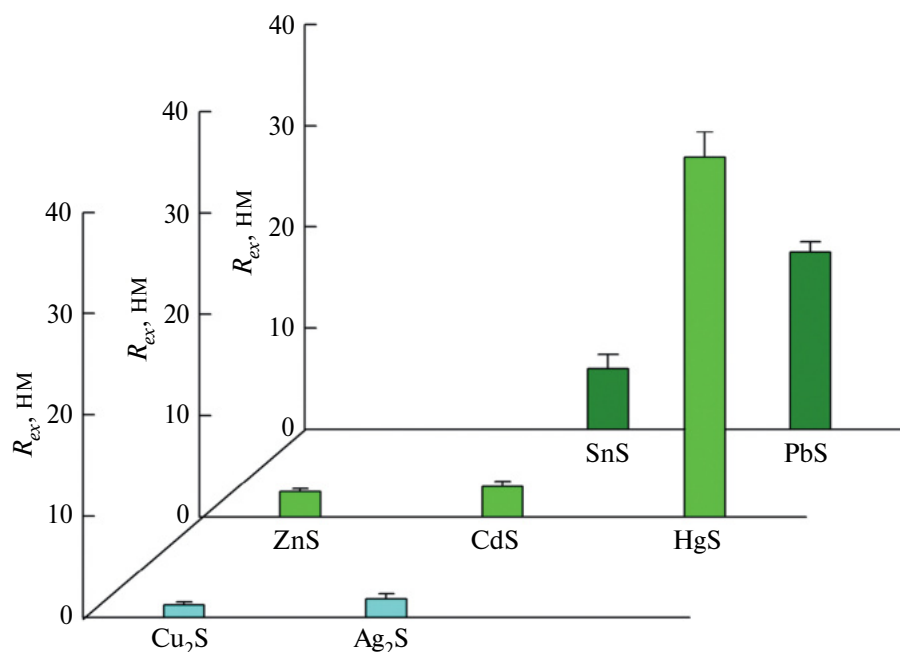


Рис. 1. Изменение размера экситонов R_{ex} в рядах сульфидов $Cu_2S \rightarrow Ag_2S$, $ZnS \rightarrow CdS \rightarrow HgS$ и $SnS \rightarrow PbS$.

металлов второй В-подгруппы (Zn, Cd, Hg) и к сульфидам металлов четвертой А-подгруппы (Sn, Pb). Массы экситона рассмотренных сульфидов меняются гораздо слабее, поэтому размер экситона, как и величина ϵ , тоже растет в рядах $Cu_2S \rightarrow Ag_2S$, $ZnS \rightarrow CdS \rightarrow HgS$, $SnS \rightarrow PbS$, а также при переходе от сульфидов металлов группы меди к сульфидам металлов группы цинка и далее к сульфидам металлов группы олова (рис. 1).

С учетом размеров экситонов влияние на электронные свойства рассмотренных сульфидов можно наблюдать на достаточно крупных (≤ 15 нм) наночастицах PbS и существенно меньших наночастицах ($\leq 3-4$ и $\leq 1.5-2$ нм) сульфидов цинка и кадмия или меди и серебра соответственно, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, обобщенными в [1–5]. Если исключить влияние морфологии и протяженности межзеренных границ, то наиболее значимо размерные эффекты проявляются на квантовых точках, диспергированных в жидкой среде, стекле или полимерных матрицах [2, 3, 31–35].

Однако имеются публикации по полупроводниковым наноструктурированным сульфидам, в которых размерные эффекты наблюдали на наночастицах, чей размер превышает размер экситона. В этих публикациях, как правило, отсутствует логичное объяснение полученных результатов, которые затем не подтверждаются экспериментально.

Упомянем некоторые из таких публикаций.

По данным [36], радиус экситона в $Cu_{2-x}S$ составляет от 3.5 до 5 нм. По более точной оценке, максимальный радиус экситона равен ~ 3.8 нм (см. табл. 1), а диаметр экситона в сульфиде Cu_2S не превышает 8 нм, поэтому реальные, а не надуманные квантовые размерные эффекты в Cu_2S могут наблюдаться для частиц размером 8 нм и менее. В литературе сведений о получении и оптических свойствах наноструктурированного сульфида Cu_2S ($Cu_{2-x}S$) с наночастицами такого размера нет. Согласно [36], размер нанокристаллов, синтезированных соноэлектрохимическим методом, составляет от ~ 5 до ~ 15 нм, диаметры наночастиц, полученных гидротермальным методом, равны $\sim 20-25$ нм, а диаметры наночастиц, полученных термолизом, достигают ~ 30 нм. На всех измеренных UV-Vis-спектрах поглощения синтезированных нанокристаллов сульфида меди наблюдался широкий пик около 400–600 нм, причем для более мелких нанокристаллов, полученных соноэлектрохимическим и гидротермальным методами, положение пика несколько смещено в коротковолновую область, что, по мнению авторов [36], можно рассматривать как синий сдвиг. Но количественная обработка UV-Vis-спектров поглощения и оценка ширины запрещенной зоны в работе [36] отсутствуют. В работе [37] для наночастиц гексагонального CuS размером $\sim 17-19$ нм на UV-Vis-спектрах поглощения обнаружен значительный синий сдвиг, рассчитанная энергия запрещенной зоны составила ~ 4.3 эВ. Учитывая

большой размер наночастиц CuS (много больше диаметра экситона), результаты и выводы [36, 37] вызывают большие сомнения.

Оцененный радиус экситона в сульфиде β -ZnS равен ~ 2.5 нм (см. табл. 1); такая же величина R_{ex} для ZnS приведена в работе [38]. Вследствие малого размера экситона влияние размерных эффектов на электронные свойства ZnS может наблюдаться на квантовых точках диаметром 5 нм и менее, которые достаточно трудно синтезировать. Оцененный радиус экситона в кубическом сульфиде ртути β -HgS равен 34–38 нм (см. табл. 1). При такой большой величине R_{ex} размерные эффекты на электронных свойствах сульфида β -HgS могут наблюдаться для довольно крупных частиц размером менее 70 нм. Но работ по изучению квантового размерного эффекта в сульфиде ртути мало. В частности, в работе [39] были синтезированы наночастицы тригонального сульфида β -HgS размером ~ 8 –9 нм. При измерении спектров оптического поглощения авторы обнаружили синий сдвиг края полосы поглощения и увеличение ширины запрещенной зоны на 0.1–0.2 эВ относительно E_g крупнокристаллического (bulk) сульфида β -HgS.

Диаметр экситона в сульфиде олова β -SnS составляет ~ 9 –15 нм (см. табл. 1), поэтому явные размерные эффекты на электронных свойствах могут наблюдаться для наночастиц сульфида олова размером менее 10–15 нм.

Небольшое увеличение E_g до 1.6–1.7 эВ пленок сульфида олова с размером частиц ~ 45 нм по сравнению с шириной запрещенной зоны ~ 1.5 эВ крупнокристаллического SnS, обнаруженное в работах [40, 41], обусловлено, скорее всего, не размерным эффектом, поскольку частицы сульфида олова в несколько раз больше размера экситона. Наиболее вероятной причиной небольшого увеличения E_g [40, 41] может быть изменение фазового состава пленок от SnS до Sn_2S_3 .

Регулирование ширины запрещенной зоны полупроводниковых сульфидов позволяет существенно расширить их применение, и основным способом такого регулирования является уменьшение размера сульфидных наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Размер экситона является характерным параметром электронной структуры, который можно оценивать по наблюдаемым изменениям свойств наноразмерных сульфидов, соотнося их с размером наночастиц. Масса экситона сульфидов меди, серебра, цинка, кадмия и олова составляет ~ 0.15 – $0.25m_0$, тогда как в сульфидах ртути и свинца масса экситона заметно меньше и равна ~ 0.02 – $0.05m_0$.

Вследствие малой массы экситона и большой диэлектрической постоянной сульфида ртути и свинца имеют самые большие экситоны диаметром от ~ 35 до ~ 75 нм. Это позволяет легко регулировать электронные свойства наноструктурированных сульфидов ртути и свинца уменьшением размера наночастиц до 40–70 нм и менее.

Диаметр экситона в сульфидах меди, серебра, цинка, кадмия и олова составляет менее 8–10 нм, и размерные квантовые эффекты в этих соединениях экспериментально могут наблюдаться и наблюдаются для наночастиц близкого и меньшего размера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания МОН РФ FUWF-2024-0010 в Институте химии твердого тела УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang X., Zhai T., Gautam U.K., Li L., Wu L., Bando Y., Golberg D. ZnS Nanostructures: From Synthesis to Applications // *Progr. Mater. Sci.* 2011. V. 56. № 2. P. 175–287.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>
2. Sadovnikov S.I., Gusev A.I. Recent Progress in Nanostructured Silver Sulfide Ag_2S : From Synthesis and Nonstoichiometry to Properties // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 34. P. 17676–17704.
<https://doi.org/10.1039/C7TA04949H>
3. Sadovnikov S.I., Rempel A.A., Gusev A.I. Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties. Heidelberg: Springer, 2018. 317 p.
4. Nasir J.A., Rehman Z., Shah S.N.A., Khan A., Butler I.S., Catlow C.R.A. Recent Developments and Perspectives in CdS-based Photocatalysts for Water Splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2020. V. 8. № 40. P. 20752–20780.
<https://doi.org/10.1039/d0ta05834c>
5. Шуклов И.А., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки халькогенидов свинца для фотоэлектрических устройств // *Успехи химии*. 2020. Т. 89. № 3. С. 379–391.
<https://doi.org/10.1070/RCR4917?locatt=label:RUSSIAN>
6. Li R., Tang L., Zhao Q., Teng K.S., Lau S.P. Facile Synthesis of ZnS Quantum Dots at Room Temperature for Ultra-Violet Photodetector Applications // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 742. P. 137127. 6 p.
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137127>

7. *Thang B.V., Tung H.T., Phuc D.H., Nguyen T.P., Man T.V., Vinh L.Q.* High-efficiency Quantum Dot Sensitized Solar Cells Based on Flexible rGO-Cu₂S Electrodes Compared with PbS, CuS, Cu₂S/CeS // *Solar Energ. Mater. Solar Cells*. 2023. V. 250. P. 112042. 9 p.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112042>
8. *Singh R., Singh R.R.* Optical Properties of ZnS Quantum Dots: Applications in Solar Cells and Biomedicine // *Biointerf. Res. Appl. Chem.* 2022. V. 13. № 2. P. 158. 9 p.
<https://doi.org/10.33263/BRIAC132.158>
9. *Luo X., He Z., Meng R., Zhang C., Chen M., Lu H., Yang Y.* SnS Quantum Dots with Different Sizes in Active Layer for Enhancing the Performance of Perovskite Solar Cells // *Appl. Phys. A*. 2021. V. 127. № 5. P. 317. 11 p.
<https://doi.org/10.1007/s00339-021-04474-0>
10. *Strehlow W.H., Cook E.L.* Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators // *J. Phys. Chem. Refer. Data*. 1973. V. 2. № 1. P. 163–200.
<https://doi.org/10.1063/1.3253115>
11. *Gusev A.I., Rempel A.A.* Nanocrystalline Materials. Cambridge: Cambridge Intern. Science, 2004. 351 p.
12. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 3-е М.: Физматлит, 2009. 416 с.
13. *Schaefer H.-E.* *Nanoscience. The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine.* Heidelberg-Dordrecht: Springer, 2010. 772 p.
14. *Lukashev P., Lambrecht W.R.L., Kotani T., van Schilfgaarde M.* Electronic and Crystal Structure of Cu_{2-x}S: Full-potential Electronic Structure Calculations // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 76. № 19. P. 195202. 15 p.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195202>
15. *Saadeldin M., Soliman H.S., Ali H.A.M., Sawaby K.* Optical and Electrical Characterizations of Nanoparticle Cu₂S Thin Films // *Chin. Phys. B*. 2014. V. 23. № 4. P. 046803. 6 p.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/4/046803>
16. *He Y., Kriegseis W., Bläsing J., Polity A., Krämer T., Hasselkamp D., Meyer B.K., Hardt M., Krost A.* (001)-textured Cu₂S Thin Films Deposited by RF Reactive Sputtering // *Japan. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. № 7R. P. 4630–4634.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.41.4635>
17. *Junod P., Hediger H., Kilchör B., Wulfschlegel J.* Metal-non-metal Transition in Silver Chalcogenides // *Philos. Mag.* 1977. V. 36. № 4. P. 941–958.
<http://dx.doi.org/10.1080/14786437708239769>
18. *Lalanne P., Hugonin J.* Interaction between Optical Nano-objects at Metallo-dielectric Interfaces // *Nature Phys.* 2006. V. 2. № 8. P. 511–556.
<https://doi.org/10.1038/nphys364>
19. *Lin S., Feng Y., Wen X., Zhang P., Woo S., Shrestha S., Conibeer G., Huang S.* Theoretical and Experimental Investigation of the Electronic Structure and Quantum Confinement of Wet-chemistry Synthesized Ag₂S Nanocrystals // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. № 1. P. 867–872.
<http://dx.doi.org/10.1080/1478643770823976910.1021/jp511054g>
20. *Даньков И.А., Кобяков И.Б., Давыдов С.Ю.* Упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства сульфида цинка в зависимости от фазового состава вюрцит/сфалерит // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 12. С. 3613–3620.
21. *Cardona M., Harbeke G.* Optical Properties and Band Structure of Wurtzite-type Crystals and Rutile // *Phys. Rev.* 1965. V. 137. № 5A. P. A1467–1476.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A1467>
22. *Садовников С.И.* Синтез, свойства и применение полупроводникового наноструктурированного сульфида цинка // *Успехи химии*. 2019. Т. 88. № 6. С. 571–593.
<http://dx.doi.org/10.1070/RCR4867?locatt=label:RUSSIAN>
23. *Екимов А.И., Онущенко А.А.* Размерное квантование энергетического спектра электронов в микрокристаллах полупроводников // *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 40. № 8. С. 337–340.
24. *Pässler R.* Alternative Analytical Descriptions of the Temperature Dependence of the Energy Gap in Cadmium Sulfide // *Phys. Status Solidi B*. 1996. V. 193. № 1. P. 135–144.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221930114>
25. *Zallen R., Lucovsky G., Taylor W., Pinczuk A., Burstein E.* Lattice Vibrations in Trigonal HgS // *Phys. Rev. B*. 1970. V. 1. № 10. P. 4058–4070.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.4058>
26. *Wichiansee W., Nordin M.N., Green M., Curry R.J.* Synthesis and Optical Characterization of Infra-Red Emitting Mercury Sulfide (HgS) Quantum Dots // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. № 20. P. 7331–7336.
<https://doi.org/10.1039/c1jm10363f>
27. *Tritsaris G.A., Malone B.D., Kaxiras E.* Optoelectronic Properties of Single-Layer, Double-Layer, and Bulk Tin Sulfide: A Theoretical Study // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 113. № 23. P. 233507. 8 p.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4811455>
28. *Reddy N.K., Devika M., Gopal E.S.R.* Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2015. V. 40. № 6. P. 359–398.
<https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1053601>
29. *Schoolar R.B., Dixon J.R.* Optical Constants of Lead Sulfide in the Fundamental Absorption Edge Region // *Phys. Rev.* 1965. V. 137. № 2A. P. A667–A670.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A667>

30. Zhang Yi, Ke X., Chen C., Yang J., Kent P.R.C. Thermodynamic Properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles Study // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. № 2. P. 024304. 12 p.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024304>
31. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки: синтез, свойства и применение // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. № 12. С. 1297–1312.
<http://dx.doi.org/10.1070/RCR4656?locatt=label:RUSSIAN>
32. Popov I.D., Kuznetsova Yu.V., Rempel S.V., Rempel A.A. Tuning of Optical Properties of CdS Nanoparticles Synthesized in a Glass Matrix // *J. Nanopart. Res.* 2018. V. 20. № 3. P. 78. 11 p.
<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4171-0>
33. Qian X.-F., Yin J., Huang J.-C., Yang Y.-F., Guo X.-X., Zhu Z.-K. The Preparation and Characterization of PVA/Ag₂S Nanocomposite // *Mater. Chem. Phys.* 2001. V. 68. № 1–3. P. 95–97.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00288-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00288-1)
34. Hmar J.J.L., Majumder T., Mondal S.P. Growth and Characteristics of PbS / Polyvinyl Alcohol Nanocomposites for Flexible High Dielectric Thin Film Applications // *Thin Solid Films*. 2016. V. 598. P. 243–251.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.032>
35. Sadovnikov S.I. Preparing and Properties of Films with Ag₂S Quantum Dots in a Polyvinyl Alcohol Matrix // *Opt. Mater.* 2023. V. 141. P. 113928. 10 p.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.113928>
36. Zhao Y., Pan H., Lou Y., Qiu X., Zhu J.-J., Burda C. Plasmonic Cu_{2-x}S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-deficient Copper(I) Sulfides // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. № 12. P. 4253–4261.
<https://doi.org/10.1021/ja805655b>
37. Ajibade P.A., Botha N.L. Synthesis and Structural Studies of Copper Sulfide Nanocrystals // *Results Phys.* 2016. V. 6. P. 581–589.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2016.08.001>
38. Bhattacharjee B., Ganguli D., Iakoubovskii K., Stesmans A., Chaudhuri S. Synthesis and Characterization of Sol-Gel Derived ZnS: Mn²⁺ Nanocrystallites Embedded in a Silica Matrix // *Bull. Mater. Sci.* 2002. V. 25. № 3. P. 175–180.
<https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/025/03/0175-0180>
39. Mahapatra A.K., Dash A.K. α -HgS Nanocrystals: Synthesis, Structure and Optical Properties // *Phys. E*. 2006. V. 35. № 1. P. 9–15.
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2006.03.164>
40. Mukherjee A., Mitra P. Structural and Optical Characteristics of SnS Thin Film Prepared by SILAR // *Mater. Sci.-Poland*. 2015. V. 33. № 4. P. 847–851.
<https://doi.org/10.1515/msp-2015-0118>
41. Park H.K., Jo J., Hong H.K., Song G.Y., Heo J. Structural, Optical, and Electrical Properties of Tin Sulfide Thin Films Grown with Electron-Beam Evaporation // *Curr. Appl. Phys.* 2015. V. 15. № 9. P. 964–969.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2015.05.007>

УДК 621.355.9

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СОЕДИНЕНИЯ Cu_3NaS_2

© 2024 г. Р. Ф. Альмухаметов*, А. Д. Давлетшина, В. В. Астанин,
Б. М. Ахметгалиев

Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450032 Россия

*e-mail: rfalmukhametov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 18.06.2024 г.

Принята к публикации 19.06.2024 г.

Методом твердофазных реакций синтезировано соединение Cu_3NaS_2 из сульфидов меди Cu_2S и натрия Na_2S . Показано, что соединение Cu_3NaS_2 имеет гексагональную структуру с параметрами решетки $a = 13.9398 \pm 23 \text{ \AA}$, $c = 21.4637 \pm 74 \text{ \AA}$. При комнатной температуре в соединении Cu_3NaS_2 через 6 месяцев после синтеза самопроизвольно происходит переход из гексагональной в ГЦК-фазу. Для ГЦК-фазы размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), определенные по уширению дифракционных линий, варьируют от ~25 нм при комнатной температуре до ~110 нм при 500 °С. На ДСК-кривых наблюдаются аномалии при температурах 108 и 436 °С, соответствующие эндотермическим обратимым переходам без изменения типа кристаллической решетки. По мнению авторов, эти аномалии связаны с перераспределением катионов меди и натрия по возможным кристаллографическим позициям.

Ключевые слова: медно-натриевый сульфид, электродный материал, источник тока, термоэлектрический преобразователь

DOI: 10.31857/S0002337X24060031, EDN: MSTRMH

ВВЕДЕНИЕ

Сульфиды меди представляют большой интерес в качестве материалов для электродов источников тока [1, 2], солнечных элементов [3], наноразмерных выключателей [4], оптических устройств [5], датчиков [6], термоэлектрических преобразователей [7, 8]. Интерес к сульфидам меди в качестве термоэлектрических материалов связан с их высокой термоэлектрической добротностью. Эффективность термоэлектрического преобразователя тем выше, чем больше термо-э.д.с. и чем ниже потери за счет теплопроводности и на омическом сопротивлении материала [9].

Исследования последних лет по улучшению термоэлектрической добротности материалов направлены на оптимизацию концентрации носителей, ширины запрещенной зоны, химического состава [9–13], наноструктурирование материала [14]. Эффективным методом повышения термоэлектрической добротности является снижение решеточной теплопроводности за счет создания источников рассеяния фононов, таких как точечные дефекты [15, 16], примесные атомы [17, 18], наноразмерные поры [19, 20], дислокации [21], наноразмерные неоднородности [22, 23].

В ряде сульфидов меди наблюдается высокая ионная проводимость. В соединениях с ионной проводимостью на подвижных ионах наблюдается дополнительное рассеяние фононов, что способствует уменьшению теплопроводности и повышению добротности термоэлектрического преобразователя [24]. В работе [8] сообщается об образовании наноразмерных пор в соединениях $\text{Na}_x\text{Cu}_3\text{S}_5$ ($x = 0–0.15$), которые служат центрами рассеяния фононов. Причиной образования наноразмерных пор является введение атомов Na в сульфид меди. Несмотря на большое количество публикаций по электродным материалам, мало работ, посвященных синтезу тройных соединений в системе Na–Cu–S и изучению их свойств [25–28]. Это, по-видимому, объясняется трудностями получения однофазных образцов. В то же время тройные соединения Na–Cu–S перспективны для термоэлектрических преобразователей. Ионные радиусы натрия и меди по Белову и Бокию близки [29]: $R(\text{Na}^+) = 0.98 \text{ \AA}$, $R(\text{Cu}^+) = 0.96 \text{ \AA}$. Поэтому на основе Cu_2S должны образоваться твердые растворы замещения меди натрием.

Целью данной работы является синтез соединения Cu_3NaS_2 путем замещения ионов Cu^+ ионами

Na^+ в дисульфиде меди, изучение возможности получения однофазного образца методом твердофазных реакций, а также структурных особенностей полученного соединения и фазовых превращений при изменении температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы Cu_3NaS_2 синтезировали методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах из порошков безводного сульфида натрия Na_2S и сульфида меди Cu_2S . Сульфид меди Cu_2S синтезировали из металлической меди чистотой 99.99% и серы квалификации “ос.ч.” в откачанных до 10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст. кварцевых ампулах при температуре 400°C . Очистку меди от оксидов проводили путем отжига в потоке осушенного водорода. Для синтеза безводного Na_2S в качестве исходного материала использовали 9-водный сульфид натрия квалификации “ч.д.а.” $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Моносульфид натрия Na_2S получали путем обезвоживания $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в вакууме, плавно повышая температуру до стабилизации массы образцов и остаточного давления в ампуле. Содержание кристаллизационной воды контролировали по весу образцов. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-7 в CoK_α -излучении. Высокотемпературные исследования проводили с помощью приставки УВД-2000 в вакууме на модернизированном дифрактометре ДРОН-3. Микроструктуру изучали на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA. ДСК-исследования проводили с помощью калориметра NETZSCH STA 409 PC в потоке аргона.



Рис. 1. Изображение кристаллов обезвоженного моносulfида натрия Na_2S .

Для получения нужного состава Cu_3NaS_2 сульфиды Na_2S и Cu_2S в соответствующих пропорциях перемешивали, затем прессовали в прямоугольные формы размерами порядка $25 \times 5 \times 5$ мм в стальной пресс-форме. Полученные образцы помещали в кварцевые ампулы, откачивали до остаточного давления порядка 10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст. и запаивали. Для удаления остатков кристаллизационной воды и следов водяных паров перед запаиванием в процессе откачки ампулы нагревали до температуры 120 – 150°C до стабилизации давления.

Синтез образцов Cu_3NaS_2 проводили при температуре 400°C в течение недели. Затем образцы охлаждали вместе с печью, растирали, прессовали в прямоугольные формы и гомогенизировали в запаиваемых кварцевых ампулах при температуре 400°C в течение недели, далее охлаждали до комнатной температуры также в течение одной недели.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли методом аппроксимаций [30]. В качестве эталона для определения инструментального уширения b использовали отожженный порошок меди. Физическое уширение линий определяли по формуле $\beta = B - b$, где B – общее уширение линий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные кристаллы безводного Na_2S имеют правильную форму октаэдра с размерами 1 – 3 мм (рис. 1). Электронно-микроскопическое изображение поверхности кристаллов показывает пористую структуру (рис. 2). На воздухе полученные кристаллы относительно устойчивы, при измельчении в ступке появляется характерный запах се-

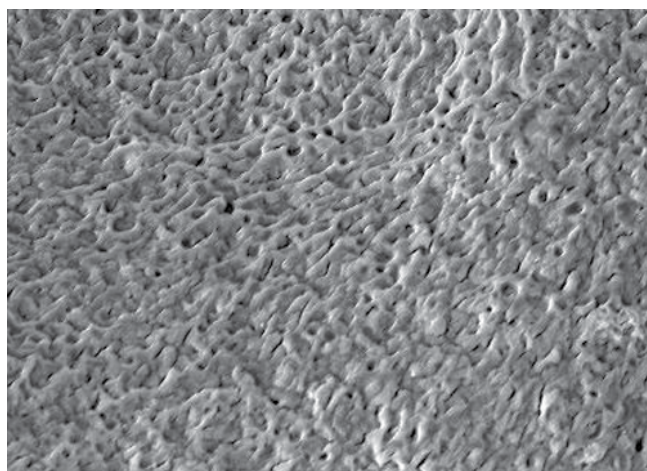


Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности кристаллов безводного сульфида натрия Na_2S .

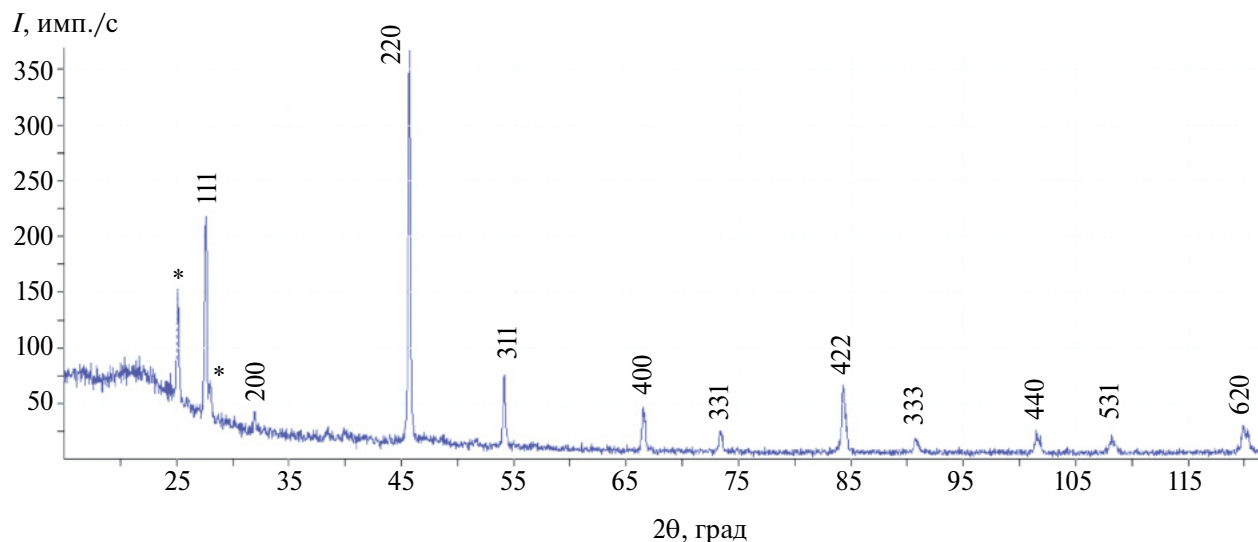


Рис. 3. Дифрактограмма сульфида натрия после дегидрирования в вакууме при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$ (звездочкой обозначены линии от вазелина).

роводорода, что свидетельствует о взаимодействии образцов с компонентами атмосферы. По этой причине при съемке дифрактограмм на воздухе образцы не растирали, съемку проводили с вращением образца. С целью предотвращения поглощения образцом Na_2S влаги и углекислого газа из атмосферы при съемке для закрепления образца в кювете дифрактометра использовали обезвоженный медицинский вазелин.

После удаления кристаллизационной воды дифрактограмма исследуемого образца состоит только из линий моносульфида натрия (рис. 3). Результаты индирования дифрактограмм показали, что исследуемый образец имеет ГЦК-

структуру с параметром решетки $a = 6.5295 \pm 10 \text{ \AA}$. Полученные нами рентгеновские данные хорошо согласуются с литературными [31].

Полученные образцы Cu_3NaS_2 являются однофазными. На дифрактограмме соединения Cu_3NaS_2 наблюдаются узкие рефлексy (рис. 4), что свидетельствует о высокой кристалличности образцов и больших размерах ОКР [30]. Согласно результатам электронно-микроскопических исследований размеры кристаллитов составляют 1–10 мкм.

Индирование дифрактограмм показало, что соединение Cu_3NaS_2 при комнатной температуре имеет гексагональную структуру с параметрами

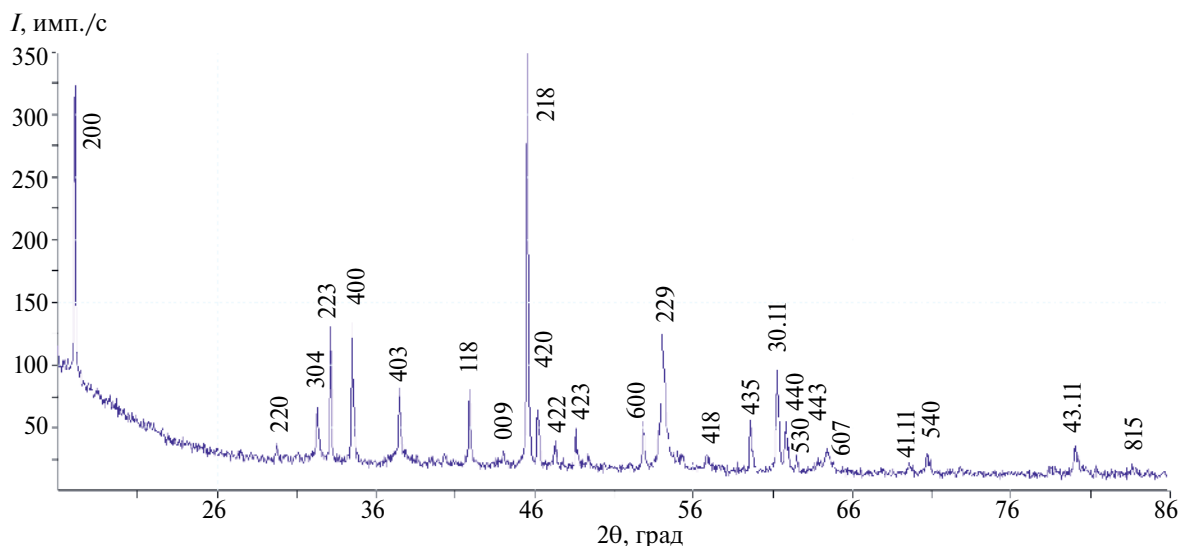


Рис. 4. Дифрактограмма соединения Cu_3NaS_2 при комнатной температуре.

решетки $a = 13.9398 \pm 23 \text{ \AA}$, $c = 21.4637 \pm 74 \text{ \AA}$. Расчетные и экспериментальные межплоскостные расстояния хорошо согласуются в пределах погрешности эксперимента (табл. 1).

Примерно через 6 месяцев после синтеза в исследуемых образцах при комнатной температуре происходит самопроизвольный переход в фазу с ГЦК-структурой (рис. 5). В интервале от комнатной температуры до 500°C эти образцы сохраняют ГЦК-структуру, параметр решетки в зависимости от температуры меняется линейно (рис. 6). Коэффициент термического расширения составляет $7.53 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Из рис. 5 видно, что дифрактограммы ГЦК-фазы имеют широкие рефлексы. Мы полагаем, что уширение линий связано с малым размером ОКР новой ГЦК-фазы [30].

Для выяснения природы структурных превращений в исследуемых соединениях были изучены температурные зависимости ширины дифракционных линий. Из рис. 7 видно, что полуширина линий уменьшается с повышением температуры до $\sim 200^\circ\text{C}$, затем меняется незначительно. Мы полагаем, что уменьшение ширины дифракционных линий обусловлено ростом ОКР вследствие рекристаллизации образцов, уменьшением дефектности и внутренних деформаций [30].

Из рис. 8 видно, что ОКР имеют небольшие размеры. Это подтверждает наши предположения о причинах уширения линий. Малый размер ОКР исследуемых образцов мы связываем с влиянием на процесс кристаллизации фазового перехода. Данный вопрос требует дополнительного изучения.

С целью уточнения особенностей структурных превращений были также изучены интегральные интенсивности дифракционных линий (рис. 9). Известно, что при отсутствии структурных превращений интенсивность дифракционных линий падает с повышением температуры вследствие тепловых колебаний атомов [30]. Однако, как видно из рис. 9, до температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$ наблюдается заметный рост интегральных интенсивностей линий. Данный температурный интервал хорошо согласуется с интервалом быстрого роста размеров ОКР и уменьшения ширины дифракционных линий. Поэтому мы полагаем, что рост интенсивности линий в этом температурном интервале связан с рекристаллизацией образцов, увеличением размеров ОКР и совершенствованием кристаллической структуры в результате отжига. Данный вклад в интегральную интенсивность в этом температурном интервале превышает вклад от темпера-

Таблица 1. Структурные данные для соединения Cu_3NaS_2

$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{расч}}, \text{ \AA}$	$I, \%$	hkl
6.0377	6.0361	61.4	200
3.4836	3.4849	3.4	220
3.2148	3.2194	10.5	304
3.1356	3.1330	33.4	223
3.0163	3.0181	33.7	400
2.7862	2.7808	15.6	403
2.5035	2.5039	19.0	118
2.3846	2.3848	3.1	009
2.3118	2.3128	100.0	218
2.2797	2.2814	14.5	420
2.2295	2.2316	6.7	422
2.1737	2.1736	9.1	423
2.0098	2.0103	9.6	600
1.9703	1.9681	24.8	229
1.8800	1.8797	3.4	418
1.8007	1.8014	13.0	435
1.7557	1.7557	27.5	30 11
1.7413	1.7414	14.6	440
1.7251	1.7246	4.9	530
1.6938	1.6930	2.1	443
1.6799	1.6822	4.7	607
1.5680	1.5680	3.0	41 11
1.5465	1.5457	4.9	540
1.3914	1.3914	6.7	43 11
1.3430	1.3421	2.2	815
1.3165	0.3167	1.4	734

туры. При температурах выше $\sim 300^\circ\text{C}$ процессы рекристаллизации в основном завершаются и уменьшение интенсивности линий обусловлено только вкладом температурного фактора.

Для подтверждения фазовых превращений в исследуемых образцах были проведены ДСК-исследования. При нагреве на ДСК-кривых наблюдаются два высоких пика: при $t_1 = 108^\circ\text{C}$ и $t_2 = 436^\circ\text{C}$, соответствующих эндотермическим превращениям (рис. 10). Эти превращения происходят без изменения типа кристаллической решетки, являются обратимыми и

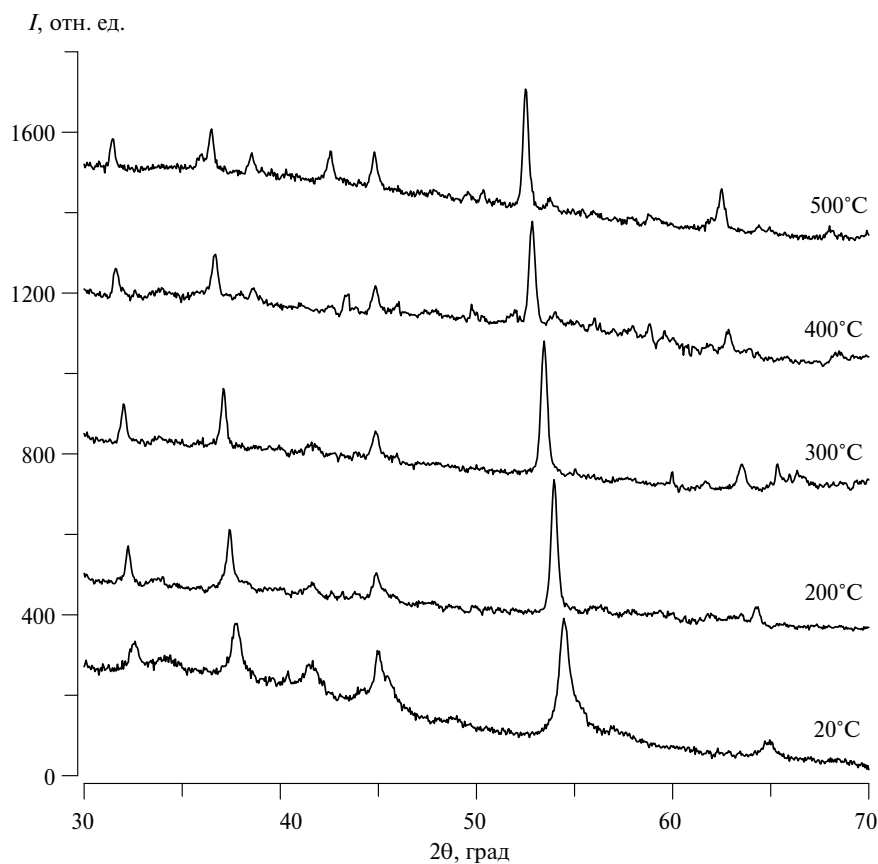


Рис. 5. Дифрактограммы соединения Cu_3NaS_2 при разных температурах.

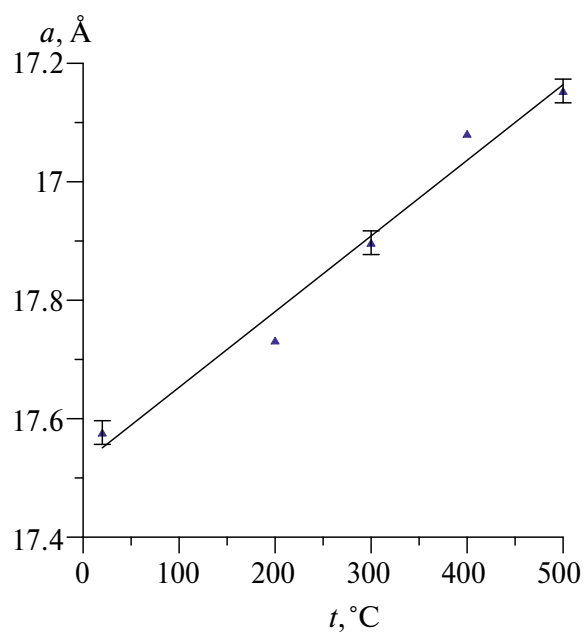


Рис. 6. Зависимость параметра решетки соединения Cu_3NaS_2 от температуры.

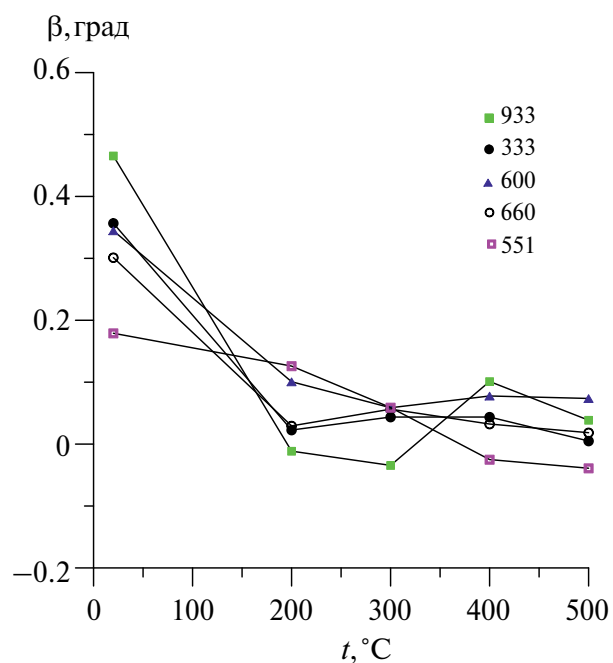


Рис. 7. Зависимости полуширины ряда дифракционных линий от температуры для образца Cu_3NaS_2 .

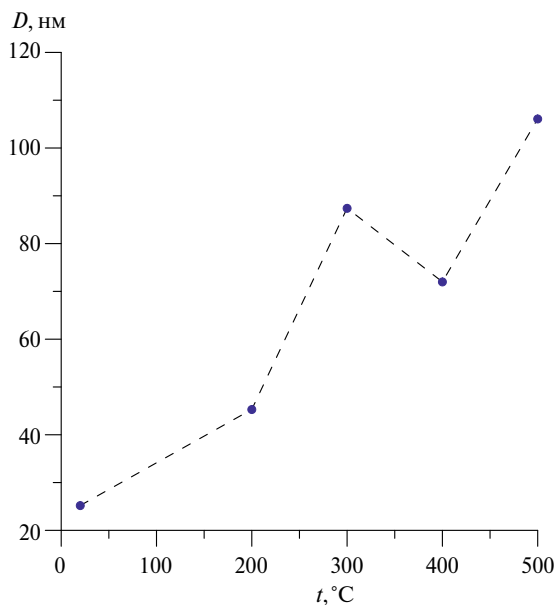


Рис. 8. Зависимость размеров ОКР от температуры.

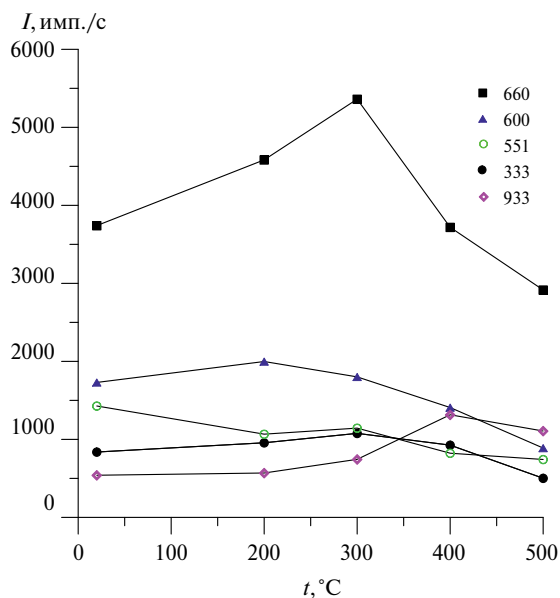


Рис. 9. Зависимости интегральных интенсивностей ряда линий от температуры для образца Cu_3NaS_2 .

повторяются при охлаждении в области более низких температур. Из рис. 10 видно, что первое превращение начинается примерно при $\sim 70^\circ\text{C}$ и завершается при $\sim 250^\circ\text{C}$. Этот температурный интервал также хорошо согласуется с интервалом, в котором наблюдаются сужение дифракционных линий, рост размеров ОКР и интенсивности линий.

Мы полагаем, что наблюдаемые структурные превращения связаны с перераспределением катионов меди и натрия по возможным кристаллографическим позициям. Данный вопрос требует проведения дополнительных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций синтезировано соединение Cu_3NaS_2 из сульфидов Cu_2S и Na_2S . Установлено, что соединение Cu_3NaS_2 имеет гексагональную структуру. Через 6 месяцев после синтеза в соединении Cu_3NaS_2 происходит самопроизвольный переход из гексагональной в ГЦК-фазу. ГЦК-модификация соединения Cu_3NaS_2 имеет широкие рентгеновские линии, что связано с малым размером ОКР. Показано, что при 108 и 436°C наблюдаются эндотермические обратимые превращения без изменения типа кристаллической решетки. Эти превращения, по нашему мнению, связаны с перераспределением катионов меди и натрия по возможным кристаллографическим позициям.

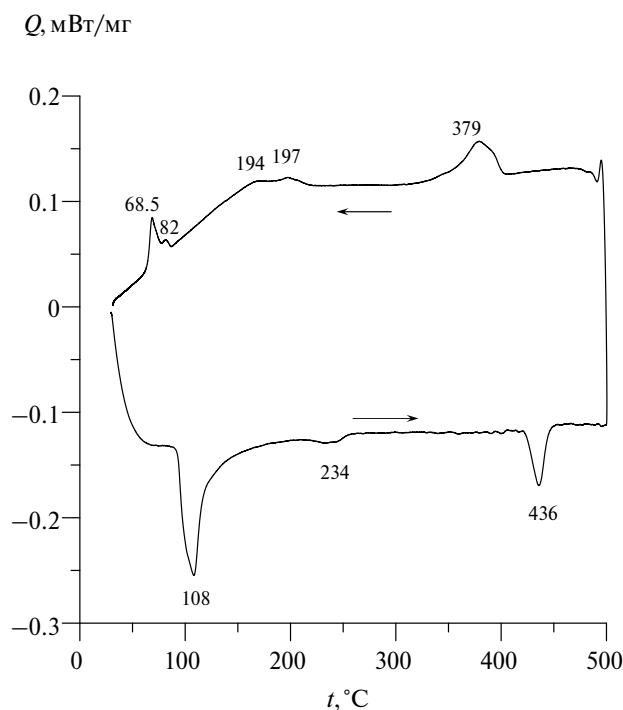


Рис. 10. ДСК-кривые для образца Cu_3NaS_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линник Д.С., Полищук Т.Б., Глазунова В.А., Жеребицов Д.А., Винник Д.А., Могила Т.Н., Алешкина Д.В. Натриевые химические источники тока с катодами на основе сульфидов меди // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2019. Т. 11. № 4. С. 85–92.
<https://doi.org/10.14529/chem190410>
2. Klein F., Jache B., Bhide A., Adelhelm P. Conversion Reactions for Sodium-ion Batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. P. 15876.
<https://doi.org/10.1039/c3cp52125g>
3. Wu Y., Wadia C., Ma W., Sadtler B., Alivisatos A.P. Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals // Nano Lett. 2008. V. 8. № 8. P. 2551–2555. <https://doi.org/10.1021/nl801817d>
4. Tamura T., Hasegawa T., Terabe K., Nakayama T., Sakamoto T., Sunamura H., Aono M. Material Dependence of Switching Speed of Atomic Switches Made from Silver Sulfide and from Copper Sulfide // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 61. № 1. P. 1157–1161. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/61/1/229>
5. Quintana-Ramirez P.V., Arenas-Arrocena Ma. C., Santos-Cruz J., Vega-González M., Martínez-Alvarez O., Castaño-Meneses V.M., Acosta-Torres L.S., de la Fuente-Hernández. Growth Evolution and Phase Transition from Chalcocite to Digenite in Nanocrystalline Copper Sulfide: Morphological, Optical and Electrical Properties // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. P. 1542–1452. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.166>
6. Muradov M.B., Nuriev M.A., Eivazova G.M. Sensitivity of Composites Based on Gelatin and Nanoparticles Cu₂S and CdS to Vapors of Some Organic Compounds // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2007. V. 43. P. 512–515. <https://doi.org/10.3103/S1068375507060208>
7. Tang Y. Q., Ge Z. H., Feng J. Synthesis and Thermoelectric Properties of Copper Sulfides via Solution Phase Methods and Spark Plasma Sintering // Crystals. 2017. V. 7. № 5. P. 141.
<https://doi.org/10.3390/cryst7050141>
8. Ge Z.H., Liu X., Feng D., Lin J., He J. High-Performance Thermoelectricity in Nanostructured Earth-Abundant Copper Sulfides Bulk Materials // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 16. P. 1600607.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201600607>
9. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 80. № 8. С. 821–838.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0180.201008b.0821>
10. Gelbstein Y., Dashevsky Z., Dariel M.P. High Performance n-type PbTe-based Materials for Thermoelectric Applications // Physica B. 2005. V. 363. P. 196–205.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.03.022>
11. Mahan G.D. Figure of Merit for Thermoelectrics // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. P. 1578–1583.
<https://doi.org/10.1063/1.342976>
12. Sofo J.O., Mahan G.D. Optimum Band Gap of a Thermoelectric Material // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 7. P. 4565.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.4565-4570>
13. Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G.J. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States // Science. 2008. V. 321. P. 554.
<https://doi.org/10.1126/science.1159725>
14. Li J., Liu W., Zhao Li., Zhou M. High-performance Nanostructured Thermoelectric Materials // NPG Asia Mater. 2010. V. 2. № 4. P. 152–158.
<https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.138>
15. Chen Y.X., Zhang B.P., Ge Z.H., Shang P.P. Preparation and Thermoelectric Properties of Ternary Superionic Conductor CuCrS₂ // J. Solid State Chem. 2012. V. 186. P. 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.040>
16. Zhang Y. X., Ma Z., Ge Z. H., Qin P., Zheng F., Feng J. Highly Enhanced Thermoelectric Properties of Cu_{1.8}S by Introducing PbS // J. Alloys Compd. 2018. V. 764. P. 738–744.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.116>
17. Ure Jr. R.W. Effect of Impurity Scattering on the Figure of Merit of Thermoelectric Materials // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. P. 1922–1924.
<https://doi.org/10.1063/1.1735090>
18. Гурьева Е.А., Константинов П.П., Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Федоров М.И. Термоэлектрическая эффективность твердых растворов с рассеянием фононов на нецентральных примесях // ФТП. 2003. Т. 37. № 3. С. 292–298.
19. Du B.L., Li H., Xu J.J., Tang X.F., Uher C. Enhanced Thermoelectric Performance and Novel Nanopores in AgSbTe₂ Prepared by Melt Spinning // J. Solid State Chem. 2011. V. 184 P. 109–114.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.036>
20. Zhu Z., Zhang Y., Song H., Li X. High Thermoelectric Performance and Low Thermal Conductivity in Cu_{2-x}Na_xSe Bulk Materials with Micro-pores // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. P. 572.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2870-8>
21. Tretiakov O. A., Abanov A., Murakami S., Sinova J. Large Thermoelectric Figure of Merit for Three-dimensional Topological Anderson Insulators via Line Dislocation Engineering // App. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 073108.
<https://doi.org/10.1063/1.3481382>

22. Vineis C.J., Shakouri A., Majumdar A., Kanatzidis M.G. Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 3970–3980.
23. Lan Y.C., Minnich A.J., Chen G., Ren Z.F. Enhancement of Thermoelectric Figure-of-merit by a Bulk Nanostructuring Approach // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 357–376.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200901512>
24. Liu, H., Shi, X., Xu, F., Zhang, L., Zhang, W., Chen, L., Snyder, G. J. Copper Ion Liquid-like Thermoelectrics // *Nature Mater.* 2012. V. 11. № 5. P. 422–425.
<https://doi.org/10.1038/NMAT3273>
25. Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kuterbekov K. A., Kubenova M. M., Almukhametov R. F., Yakshibaev R. A. Transport Phenomena in Superionic $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2$) Compounds // *Ionics*. 2018. V. 24. № 5. P. 1349–1356.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2299-z>
26. Zhang X., Kanatzidis M. G., Hogan T., Kannewurf C. R. NaCu_4S_4 , a Simple New Low-Dimensional, Metallic Copper Polychalcogenide, Structurally Related to CuS // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 3. P. 693–694.
<https://doi.org/10.1021/ja952982r>
27. Savelsberg G., Schäfer H. Zur Kenntnis von $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ und KCu_3Te_2 // *Mater. Res. Bull.* 1981. V. 16. № 10. P. 1291–1297.
28. Yong W., She Y., Qing F., Ao W. Hydrothermal Synthesis of K, Na Doped Cu-S Nanocrystalline and Effect of Doping on Crystal Structure and Performance // *Acta Phys. Sin.* 2013. V. 62. № 17. P. 178102.
<https://doi.org/10.7498/aps.62.178102>
29. Горюновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наук. думка, 1987. 829 с.
30. Русаков А. А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 482 с.
<http://doi.org/database.iem.ac.ru/mincryst/>

УДК 546.05:546.23/546.681+546.47]

СИНТЕЗ ZnGa_2Se_4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ GaI_3 И ZnI_2 С СЕЛЕНОМ

© 2024 г. А. П. Вельмузов*, Е. А. Тюрина, М. В. Суханов,

А. И. Сучков

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук,
ГСП-75, ул. Тropicина, 49, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: velmuzhov.ichps@mail.ru

Поступила в редакцию 22.03.2024 г.

После доработки 26.04.2024 г.

Принята к публикации 26.04.2024 г.

Проведено термодинамическое моделирование систем $\text{GaI}_3\text{--Se}$ и $\text{ZnI}_2\text{--Se}$ методом констант равновесия в температурном интервале 200–500°C. Показано, что равновесная степень превращения йодидов в Ga_2Se_3 и ZnSe составляет 21 и 0.7% соответственно. Основным компонентом паровой фазы в обеих системах является молекулярный йод. Разработан способ получения Ga_2Se_3 , ZnSe , ZnGa_2Se_4 взаимодействием GaI_3 и ZnI_2 с селеном в вакуумированном кварцевом реакторе с двумя температурными зонами. Селективное выведение йода из реакционного расплава позволило достичь практического выхода селенидов на уровне 86–90% при температуре 450°C. Остаточное содержание йода в полученных соединениях составило 0.2–1 ат.%.

Ключевые слова: селенид галлия(III), селенид цинка(II), селенид галлия–цинка, термодинамическое моделирование, синтез, йодиды

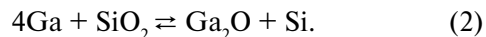
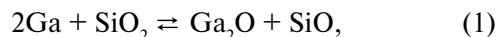
DOI: 10.31857/S0002337X24060042, EDN: MSTCRA

ВВЕДЕНИЕ

Соединения типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ ($\text{A} = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Hg}$; $\text{B} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{C} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) со структурой халькопирита являются перспективными материалами для инфракрасной оптики, оптоэлектроники и полупроводниковой техники [1]. Они характеризуются высокой фоточувствительностью, обладают интенсивной люминесценцией в видимом диапазоне, значительной шириной запрещенной зоны, выраженной нелинейностью оптических свойств [2, 3]. Среди большого числа представителей этой группы соединений особо перспективным для применений в ИК-оптике является ZnGa_2Se_4 . Селенид галлия–цинка имеет широкую область прозрачности (0.6–18 мкм), относительно невысокое термическое расширение ($8.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), хорошую теплопроводность и устойчивость к термоудару [4]. Способность растворять редкоземельные элементы и переходные металлы позволяет использовать легированный ZnGa_2Se_4 в качестве источника люминесцентного и лазерного излучения в ближней ИК-области [5–7]. Существование твердых растворов в системе $\text{ZnSe--Ga}_2\text{Se}_3$ с кубической сингонией элементарной ячейки [8] делает

перспективным использование добавки ZnGa_2Se_4 в стеклах системы Ga--Ge--Se для получения оптической ИК-стеклокерамики с улучшенными механическими свойствами [9, 10].

Традиционный синтез ZnGa_2Se_4 заключается в сплавлении простых веществ в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при температуре 1100–1200°C ($t_{\text{пл}}(\text{ZnGa}_2\text{Se}_4) = 1132^\circ\text{C}$ [8]) в течение 12–24 ч. Для снижения вероятности разрыва ампулы из-за давления пара селена синтез в некоторых случаях проводят в двухзонной печи [4]. Высокие температуры и продолжительность процесса способствуют проявлению загрязняющего действия материала аппаратуры. Одно из таких проявлений заключается в химическом взаимодействии галлия с кварцевым стеклом по реакциям



Указанные реакции являются типичными для высокотемпературных синтезов галлийсодержащих соединений в кварцевых ампулах, например при получении арсенида галлия [11]. Другой механизм загрязнения заключается в поступлении

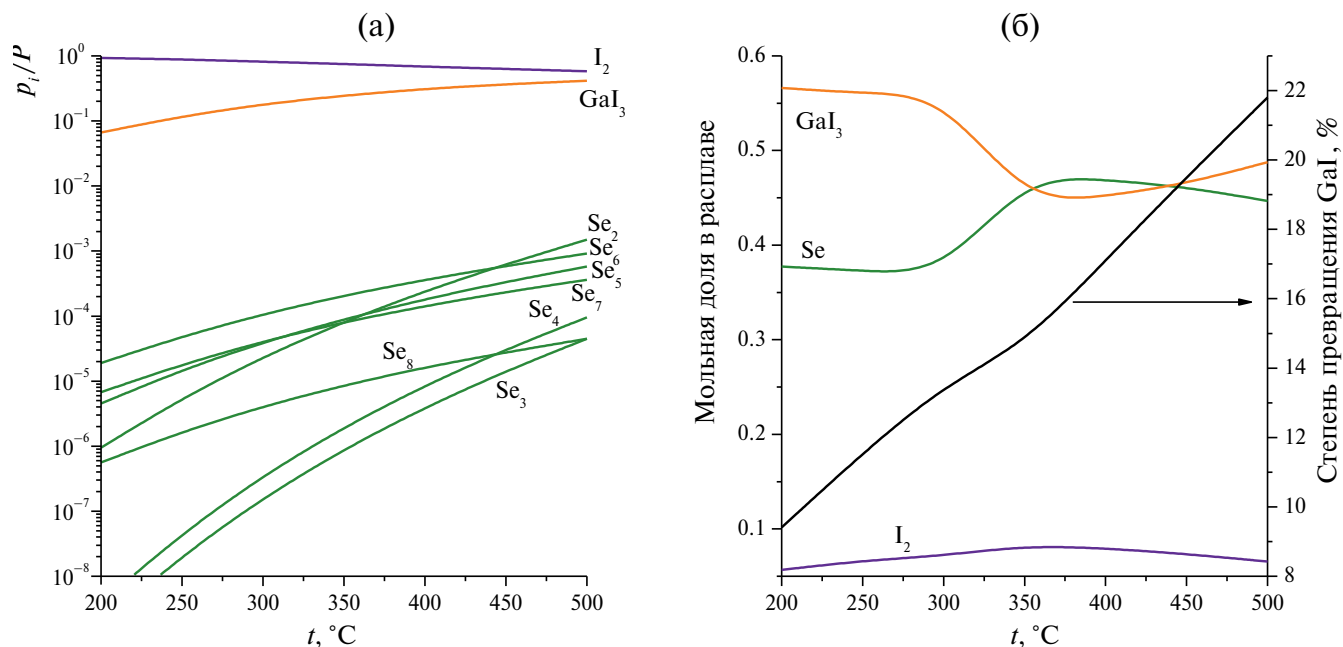


Рис. 1. Термодинамически обусловленный состав паровой (а), конденсированной (б) фаз и равновесная степень превращения GaI_3 в Ga_2Se_3 в системе GaI_3 -Se.

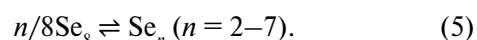
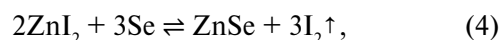
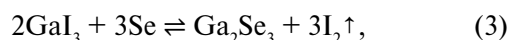
примеси ОН-групп и металлов из стенок кварцевого реактора в реакционный расплав [12, 13]. В дополнение к этому при повышенных температурах кварцевое стекло становится проницаемым для кислорода и водорода [14, 15], что приводит к поступлению этих газов внутрь реактора из окружающей атмосферы. Примеси оксидов галлия, кремния, ОН-групп и переходных металлов имеют селективные полосы поглощения в области прозрачности $ZnGa_2Se_4$ [16, 17]. Присутствие примесей оксидов в виде гетерогенных включений снижает прозрачность халькогенидных оптических материалов за счет рассеяния излучения [18]. Негативное влияние указанных примесей на оптические свойства требует разработки нового подхода к получению $ZnGa_2Se_4$ при пониженных температурах, когда загрязняющее действие материала аппаратуры будет несущественным.

Целью исследования было разработать способ получения $ZnGa_2Se_4$ взаимодействием йодида галлия(III) и йодида цинка(II) с селеном при пониженных температурах в вакуумируемом реакторе из кварцевого стекла. Перспективность такого подхода показана авторами ранее при синтезе $ZnGa_2S_4$ [19].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для оценки возможности синтеза селенида галлия(III) и селенида цинка(II) взаимодействием

соответствующих йодидов с селеном было проведено термодинамическое моделирование систем GaI_3 -Se и ZnI_2 -Se методом констант равновесия. Для расчетов использовали термодинамические функции веществ [20, 21]. Ввиду отсутствия необходимых данных о термодинамических функциях $ZnGa_2Se_4$ образование этого компонента при моделировании не учитывали. Основными реакциями, определяющими химический состав систем, были



Подробное описание физической и математической модели приведено в работе [19] для систем GaI_3 -S и ZnI_2 -S.

Результаты моделирования в виде температурных зависимостей химического состава фаз и степени превращения йодидов в соответствующие селениды приведены на рис. 1 и 2. Из полученных результатов следует, что при увеличении температуры от 200 до 500°C степень превращения GaI_3 в Ga_2Se_3 возрастает от 8 до 21.5%, ZnI_2 в $ZnSe$ — от 0.1 до 0.7%. В целом выход селенидов галлия и цинка ниже, чем сульфидов [19]. Это связано с их меньшей термодинамической устойчивостью. Паровая фаза в исследованных системах преимущественно состоит из йода. Повышенная летучесть этого

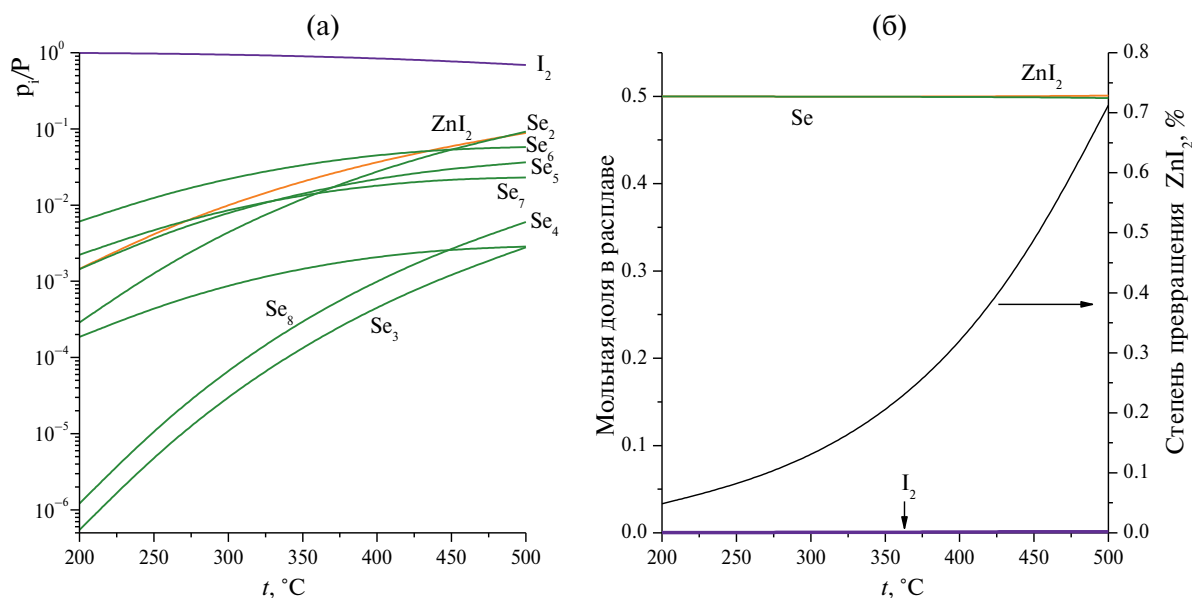


Рис. 2. Термодинамически обусловленный состав паровой (а), конденсированной (б) фаз и равновесная степень превращения ZnI_2 в ZnSe в системе ZnI_2 – Se .

компонента по сравнению с йодидами и селеном позволяет выводить его из реакционной системы, что, согласно принципу Ле-Шателье, будет смещать равновесия реакций (3), (4) в сторону образования селенидов. Технически это возможно при проведении синтеза в вертикальном реакторе с двумя температурными зонами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез селенидов. Для синтеза селенидов использовали галлий марки 7N, цинк 4N, селен ОСЧ 17–3 и йод квалификации “ч.”. Йод дополнительно очищали многократной вакуумной сублимацией, что позволило достичь содержания основного вещества уровня 99.999 по примесям металлов. Йодиды галлия и цинка синтезировали пропусканием паров йода над соответствующим простым веществом в трехсекционном вакуумированном реакторе из кварцевого стекла. Далее йодиды подвергали вакуумной дистилляции, которая завершалась разгрузкой по ампулам с разбиваемыми перегородками во избежание контакта с атмосферой на последующих этапах. Селен дополнительно очищали дистилляцией по методу [22].

Синтез бинарных селенидов и ZnGa_2Se_4 проводили на установке, изображенной на рис. 3. Компоненты последовательно загружали испарением в реактор 9, смыкали отводную трубку 8 в пламени горелки и отпаивали установку по перетяжкам А и Б (этап 1). Реактор помещали в вертикальную печь

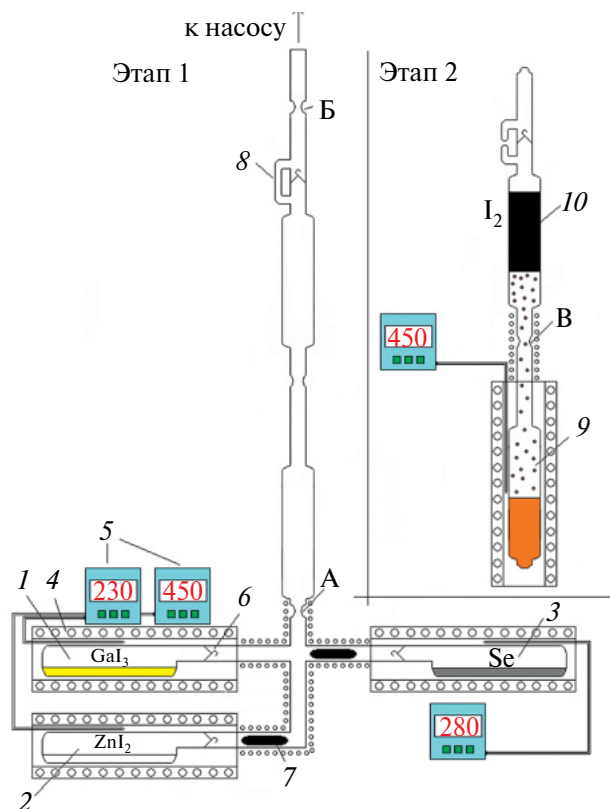
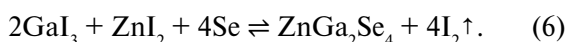


Рис. 3. Установка для загрузки компонентов в реактор (этап 1) и синтеза Ga_2Se_3 , ZnSe и ZnGa_2Se_4 (этап 2): 1, 2, 3 – ампулы с реагентами; 4 – трубчатые печи; 5 – программируемые терморегуляторы; 6 – разбиваемые перегородки; 7 – магнитные бойки; 8 – отводная трубка; 9 – реактор; 10 – приемник йода; А, Б, В – перетяжки.

и нагревали до температуры 450°C (этап 2). При повышении температуры наблюдали выделение паров йода, которые конденсировались в необогреваемом приемнике. Это свидетельствовало о начале протекания реакции, которую упрощенно можно записать в виде



Часть йода оставалась в приемнике в виде кристаллов, остальное количество возвращалось в жидком состоянии в реактор. Это обеспечивало пониженную температуру ликвидуса расплава и эффективное перемешивание его компонентов. Продолжительность синтеза при максимальной температуре в различных экспериментах составляла 1 (образец ZnGa_2Se_4 -1), 2 (образец ZnGa_2Se_4 -2) или 3 (образец ZnGa_2Se_4 -3) ч. Далее реактор отпаивали от приемника йода по перетяжке В. Получали селениды в форме высокодисперсных порошков.

Рентгеноспектральный микроанализ. Химический состав полученных веществ определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с применением растрового электронного микроскопа SEM-515 (Philips), оснащенного энергодисперсионным анализатором EDAX-9900 (EDAX). Для измерений порошки прессовали в таблетки диаметром 5 мм и толщиной 2–3 мм. Неопределенность результатов анализа составляла $\pm(5-10)\%$ от среднего значения по 15–20 измерениям.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав полученных веществ устанавливали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне значений $2\theta = 10^\circ-60^\circ$. Индицирование рефлексов проводили с использованием базы данных PDF-2 [23]. Расчет параметров элементарной ячейки проводили методом наименьших квадратов с использованием функции Фойгта для аппроксимации профилей рефлексов. Уровень соответствия между экспериментальными и расчетными рентгенограммами

оценивали с помощью взвешенного профильного фактора R_{wp} [24].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав полученных соединений приведен в табл. 1. Отклонения для бинарных селенидов находились в пределах погрешности анализа. Состав селенида галлия–цинка приближался к стехиометрическому со стороны селенида галлия(III) при увеличении времени синтеза. Для образца, полученного в течение 3 ч, отклонения не превышали погрешности измерений. Остаточное содержание йода в полученных селенидах составляло от 0.2 до 1 ат. % и уменьшалось с увеличением времени синтеза. Выход селенидов рассчитывали как отношение количества вещества, извлеченного из реактора, к теоретически максимальному значению исходя из уравнений (3), (4) и (6). Существенно больший выход селенидов по сравнению с термодинамически обусловленным свидетельствует о высокой эффективности предложенного способа выведения йода из реакционной зоны. Основными причинами неполного выхода селенидов является унос части вещества с потоком паров йода и за счет химического транспорта. Об этом свидетельствует присутствие селенидов в приемнике йода после синтеза, массу которых не учитывали при расчете выхода. Постепенное увеличение доли галлия в продуктах совместного взаимодействия GaI_3 и ZnI_2 с селеном при возрастании времени синтеза свидетельствует о том, что селенид цинка(II) в указанной системе образуется легче, чем селенид галлия(III). По-видимому, это обусловлено тем, что ввиду меньшей летучести ZnI_2 преимущественно остается в расплаве и более эффективно, чем GaI_3 , взаимодействует с селеном.

Ранее на примере ZnGa_2S_4 было показано, что для полного удаления йода необходимо прокалывание полученных соединений при

Таблица 1. Химический состав полученных селенидов и содержание элементов в стехиометрическом ZnGa_2Se_4

Образец	Содержание, ат. %				Условия синтеза		Выход, %
	Zn	Ga	Se	I	t, °C	τ , ч	
Ga_2Se_3	—	41 ± 3	58 ± 3	1 ± 1	450	2	86
ZnSe	51 ± 3	—	48 ± 3	0.8 ± 1	450	2	90
ZnGa_2Se_4 -1	39 ± 4	10 ± 1	50 ± 3	1 ± 1	450	1	88
ZnGa_2Se_4 -2	27 ± 2	20 ± 2	52 ± 3	0.6 ± 1	450	2	88
ZnGa_2Se_4 -3	14 ± 2	28 ± 2	57 ± 3	0.2 ± 0.5	450	3	90
ZnGa_2Se_4	14.3	28.6	57.1	—	—	—	—

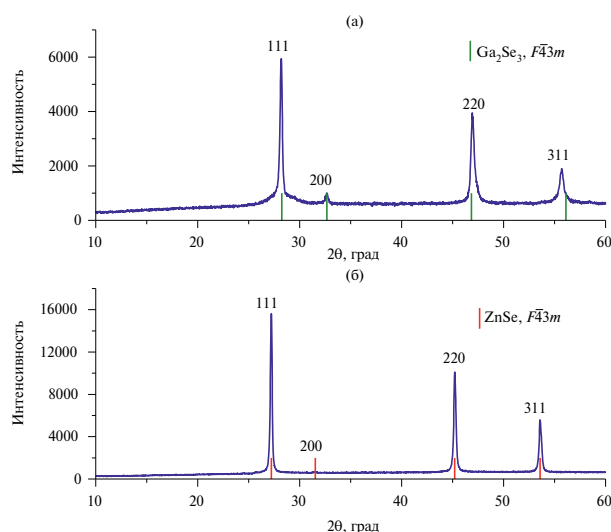


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов взаимодействия йодида галлия(III) (а) и йодида цинка(II) (б) с селеном (штрихи соответствуют положению рефлексов Ga_2Se_3 (05-0724) и ZnSe (80-0021) [23]).

температуре 650°C [19]. Однако найденные количества йода в селенидах не оказывают существенного негативного влияния на их оптические свойства. Более того, химический транспорт с использованием йода в качестве транспортирующего агента является одним из основных способов выращивания небольших монокристаллов бинарных и сложных селенидов галлия и цинка [25, 26]. Присутствие йода в полученных соединениях позволяет выращивать монокристаллы непосредственно в реакторе синтеза селенидов. Это исключает необходимость стадии введения транспортирующего агента, вносящей дополнительные загрязнения.

На рис. 4 и 5 приведены рентгенограммы синтезированных веществ. В табл. 2 представлены рассчитанные параметры элементарных ячеек в сравнении с литературными данными. Полученные селениды галлия и цинка имели кубическую сингонию элементарной ячейки и структуру типа сфалерита (пр. гр. $F\bar{4}3m$). Параметр a элементарной ячейки соединений совпадает с литературными данными в пределах расхождения между значениями, полученными в разных работах на образцах, синтезированных из простых веществ [27–33]. Наблюдаемые расхождения обусловлены чувствительностью параметров элементарной ячейки к химическому составу и структурным дефектам, которые в свою очередь определяются условиями синтеза и термической обработки кристаллов [34–36]. При увеличении времени синтеза ZnGa_2Se_4 с 1 до 2 ч параметр a

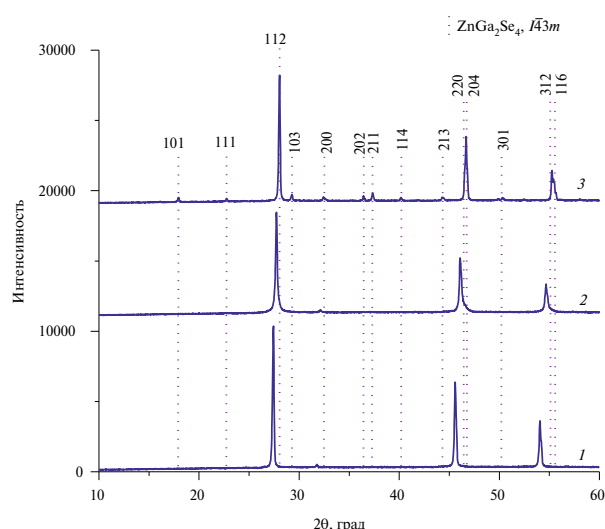
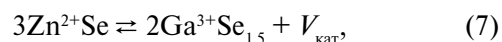


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов совместного взаимодействия йодида галлия(III) и йодида цинка(II) с селеном при 450°C в течение 1 (1), 2 (2) и 3 (3) ч (пунктирные линии соответствуют положению рефлексов ZnGa_2Se_4 (PDF 47-1590) [23]).

кубической элементарной ячейки возрастает. Синтез в течение 3 ч приводит к образованию продукта с гексагональной элементарной ячейкой. Сопоставляя результаты РФА, РСМА и литературные данные [4, 8], можно сделать вывод, что образцы ZnGa_2Se_4 -1 и ZnGa_2Se_4 -2 представляют собой твердые растворы на основе селенида цинка(II) с кубической элементарной ячейкой, образующиеся по схеме



где $V_{\text{кат}}$ — катионная вакансия. По мере протекания реакции (6) степень замещения Zn^{2+} катионами Ga^{3+} возрастает, и при содержании галлия ≈ 28.6 ат. % происходит морфотропное превращение с образованием соединения ZnGa_2Se_4 с тетрагональной элементарной ячейкой. Возможность синтеза твердых растворов с кубической структурой в системе $\text{ZnSe}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ делает предложенный йодидный метод перспективным для получения халькогенидной оптической стеклокерамики [9, 10].

Вопрос о форме присутствия йода в полученных селенидах остается дискуссионным. Несмотря на относительную близость ионных радиусов и электроотрицательностей по Полингу Se^{2-} ($r_i = 1.98 \text{ \AA}$, $\chi = 2.55$) и I^- ($r_i = 2.2 \text{ \AA}$, $\chi = 2.66$) [37, 38], данные о существовании твердых растворов халькогенидов и йодидов со структурой сфалерита отсутствуют. Возможность эффективного удаления йода при нагревании в вакууме может свидетельствовать о том, что этот элемент находится в слабосвязанном с селенидами состоянии (адсор-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки полученных селенидов

Образец	Параметры элементарной ячейки			R_{wp}	Пр. гр.
	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$		
Ga_2Se_3	5.4656(6) 5.45 [27] 5.445 [28]	—	163.28(3)	7.7	$F\bar{4}3m$
ZnSe	5.6694(2) 5.6692 [29] 5.6688 [30] 5.618 [31]	—	182.224(8)	4.7	$F\bar{4}3m$
ZnGa_2Se_4 -1	5.6174(2)	—	177.254(8)	6.3	$F\bar{4}3m$
ZnGa_2Se_4 -2	5.5771(5)	—	173.47(3)	11.2	$F\bar{4}3m$
ZnGa_2Se_4 -3	5.5507(2) 5.532 [32] 5.512(3) [33]	10.9526(4) 10.914 [32] 10.963(6) [33]	332.22(2)	6.8	$\bar{I}2m$

бированный молекулярный I_2 или остаточные количества непрореагировавших йодидов).

На основании полученных результатов можно выделить следующие основные преимущества разработанного способа получения селенидов галлия, цинка и ZnGa_2Se_4 :

1. Высокая летучесть GaI_3 позволяет проводить его дистилляционную очистку при 230–240°C. Давление насыщенного пара галлия в форме простого вещества достигает приемлемых для дистилляции значений при температурах выше 1250°C [39]. Дистилляционную очистку йодида цинка можно проводить при температуре на 150–200°C ниже по сравнению с простым веществом.

2. Использование йодида галлия(III) вместо простого вещества позволяет проводить вакуумную загрузку в реактор всех компонентов реакционной смеси. Такой способ загрузки является предпочтительным при получении особо чистых веществ, т.к. позволяет избежать загрязняющего действия атмосферы (поступление примеси воды, газов, пыли).

3. Высокая реакционная способность йодидов галлия и цинка снижает температуру синтеза бинарных и сложных селенидов на 500–600°C и продолжительность в 5–6 раз по сравнению с традиционным способом из простых веществ. Это уменьшает загрязняющее действие кварцевого реактора и снижает энергозатраты.

4. Отсутствие металлического галлия на всех этапах синтеза решает важнейшую задачу, характерную для большинства высокотемпературных

синтезов галлийсодержащих соединений — исключение взаимодействия галлия со стенками кварцевого реактора.

5. В отличие от методов синтеза, в которых используются оксиды галлия и гидриды халькогенов [40], разработанный способ является практически безотходным. Отобранный в процессе синтеза йод далее подвергается сублимационной очистке и может быть использован для получения исходных йодидов галлия и цинка.

Основными недостатками способа являются возможные отклонения от стехиометрического состава и остаточное содержание йода в селенидах. Однако для выращивания монокристаллов химическим транспортом эти недостатки несущественны. Полученные результаты являются фундаментальной основой для разработки способа получения высокочистого ZnGa_2Se_4 заданного химического состава с предельно низким содержанием примесей для применений в ИК-оптике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие йодидов галлия(III) и цинка(II) с селеном является перспективным способом для получения особо чистых Ga_2Se_3 , ZnSe и ZnGa_2Se_4 , а также твердых растворов на их основе. Согласно результатам термодинамического моделирования систем $\text{GaI}_3\text{--Se}$ и $\text{ZnI}_2\text{--Se}$, необходимым условием проведения такого синтеза является селективное выведение йода из реакционной смеси. Это может быть реализовано в вертикальном реакторе с двумя температурными зонами. Практический выход селенидов при температуре в зоне с реагентами

450°C составил 86–90%. Остаточное содержание йода составило 0.2–1 ат. %.

Разработанный способ позволяет проводить очистку и вакуумную загрузку в реактор всех компонентов реакционной смеси и существенно снизить температуру и продолжительность синтеза по сравнению с традиционным получением селенидов из простых веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта “Наука и университеты” в рамках созданной лаборатории “Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона”, государственное задание FFSR-2024-0001 и НОЦ Нижегородской области в рамках проекта “Техноплатформа 2035”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shay J. L., Wernick J. H.* Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications. N.Y: Pergamon, 1975. 244 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-02602-3>
2. *Георгобиани А.Н., Радауцан С.И., Тигиняну И.М.* Широкозонные полупроводники АПВ III 2 C VI 4: оптические и фотоэлектрические свойства и перспективы применения (Обзор) // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. Вып. 2. С. 193–212.
3. *Isaenko L. I., Yelissev A. P.* Recent Studies of Nonlinear Chalcogenide Crystals for the Mid-IR // *Semicond. Sci. Technol.* 2016. V. 31. P. 123001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/12/123001>
4. *Tabouret V., Viana B., Petit J.* ZnGa_2Se_4 , a Nonlinear Material with Wide Mid Infrared Transparency and Good Thermomechanical Properties // *Opt. Mater.: X.* 2019. V. 1. P. 100007. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100007>
5. *Georgobiani A.N., Tagiev B.G., Guseinov G.G., Kerimova T.G., Tagiev O.B., Asadullaeva S.G.* Structure and Photoluminescence of $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}^{2+}$ // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. № 5. P. 456–459. <https://doi.org/10.1134/S0020168510050031>
6. *Kim Y.-G., Lee C.* Optical Absorption of Vanadium Doped ZnGa_2Se_4 Single Crystals // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 83. № 12. P. 8068–8070. <https://doi.org/10.1063/1.367902>
7. *Kim W., Jin M., Hyeon S.* Optical Absorption of $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4:\text{Cr}^{2+}$ Single Crystals // *Solid State Commun.* 1990. V. 74. № 2. P. 123–125. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(90\)90618-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(90)90618-1)
8. *Parasyuk O.V., Olekseyuk I.D., Mazurets I.I., Piskach L.V.* Phase Equilibria in the Quasi-ternary $\text{ZnSe} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{SnSe}_2$ System // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 379. P. 143–147. <https://doi.org/10.1002/chin.200448020>
9. *Lin C., Rüssel C., Dai S.* Chalcogenide Glass-Ceramics: Functional Design and Crystallization Mechanism // *Progr. Mater. Sci.* 2018. V. 93. P. 1–44. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.11.001>
10. *Calvez L.* Transparent Chalcogenide Glass-ceramics // *Adam J.-L., Zhang X.* Chalcogenide Glasses. Preparation, Properties and Applications. Woodhead, 2014. P. 310–346
11. *Kobayashi T., Osaka J.* Gallium Arsenide Growth by Synthesis, Solute Diffusion Method // *J. Cryst. Growth.* 1984. V. 67. P. 319–323. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90191-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90191-X)
12. *Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф.* Высокочистые халькогены. Н. Новгород: ННГУ, 1997. 244 с.
13. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Churbanov M.F., Kotereva T.V., Shabarova L.V., Kirillov Yu.P.* Behavior of Hydroxyl Groups in Quartz Glass during Heat Treatment in the Range 750–950°C // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 9. P. 925–930. <https://doi.org/10.1134/S0020168518090169>
14. *Norton F.J.* Permeation of Gaseous Oxygen through Vitreous Silica // *Nature.* 1961. V. 191. 701 p. <https://doi.org/10.1038/191701a0>
15. *Shelby J.E.* Reaction of Hydrogen with Hydroxyl-free Vitreous Silica // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. № 5. P. 25889–2593. <https://doi.org/10.1063/1.327986>
16. *He Y., Wang X., Nie Q., Xu Y., Wang G., Xu T., Dai S.* Optical Properties of Ge – Te – Ga Doping Al and AlCl_3 Far Infrared Transmitting Chalcogenide Glasses // *Infrared Phys. Technol.* 2013. V. 58. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.12.038>
17. *Snopatin G.E., Shiryaev V.S., Plotnichenko V.G., Dianov E.M., Churbanov M.F.* High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // *Inorg. Mater.* 2009. V. 45. № 13. P. 1439–1460. <https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>
18. *Ketkova L.A., Churbanov M.F.* Heterophase Inclusions as a Source of Non-selective Optical Losses in Highpurity Chalcogenide and Tellurite Glasses for Fiber Optics // *J. Non-Cryst. Solids.* 2017. V. 480. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.018>
19. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Suchkov A.I., Churbanov M.F., Tyurina E.A.* Preparation of ZnGa_2Se_4 by Reacting GaI_3 and ZnI_2 with Sulfur // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 7. P. 650–654. <https://doi.org/10.1134/S0020168516070141>

20. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. N.Y. 1995. 1885 p.
21. *Binnewies M.* Thermochemical Data of Elements and Compounds. Second revised. Weinheim: Wiley, 2002. <https://doi.org/10.1002/9783527618347.fmatter>
22. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Zernova N.S., Shiryaev V.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E.* Preparation of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ Glasses with Low Hydrogen and Oxygen Impurities Content for Middle IR Fiber Optics // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. V. 521. № 4. P. 119505. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119505>
23. PCPDFWIN – a Windows Retrieval/Display Program for accessing the ICDD PDF-2 database, JSPDS – International Center for Diffraction Data. 1998.
24. *Brian H. Toby.* R factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough? // *Powder Diffraction*. 2006. V. 21. № 1. P. 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>
25. *Шеффер Г.* Химические транспортные реакции (транспорт неорганических веществ через газовую фазу и его применение). М.: Мир, 1964. 194 с.
26. *Li H., Gu Z., Zhang H., Li W.* Thermodynamic Analysis and Growth of ZnSe Single Crystals in Zn – Se – I_2 System // *J. Cryst. Growth*. 2015. V. 415. P. 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.09.002>
27. *Ho C.-H.* Ga_2Se_3 Defect Semiconductors: The Study of Direct Band Edge and Optical Properties // *ACS Omega*. 2020. V. 5. № 29. P. 18527–18534. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02623>
28. *Suzuki H., Mori R.* Phase Study on Binary System Ga – Se // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1974. V. 13. № 3. 417 p. <https://doi.org/10.1143/JJAP.13.417>
29. *Singh H.P., Dayal B.* X-Ray Determination of the Thermal Expansion of Zinc Selenide // *Phys. Status Solidi*. 1967. V. 23. № 1. P. 93–95. <https://doi.org/10.1002/pssb.19670230166>
30. *McMurdie H.F., Morris M.C., Evans El.H., Paretzkin B., Wong-Ng W., Zhang Y., Hubbard C.R.* Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from the JCPDS Research Associateship // *Powder Diffraction*. 1986. V. 1. № 4. P. 334–345. <https://doi.org/10.1017/S0885715600012045>
31. *Yeh C.-Y., Lu Z.W., Froyen S., Zunger A.* Zinc-Blende–Wurtzite Polytypism in Semiconductors // *Phys. Rev.* 1992. V. 46. P. 10086. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.10086>
32. *Morocoima M., Quintero M., Guerrero E., Tovar R., Conflant P.* Temperature Variation of Lattice Parameters and Thermal Expansion Coefficients of the Compound ZnGa_2Se_4 // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 58. № 3. P. 503–547. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00048-0)
33. *Errandonea D., Kumar R.S., Manjón F.J., Ursaki V.V., Tiginyanu I.M.* High-pressure X-ray Diffraction Study on the Structure and Phase Transitions of the Defect-stannite ZnGa_2Se_4 and Defect-chalcopyrite CdGa_2S_4 // *J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. P. 063524. <https://doi.org/10.1063/1.2981089>
34. *Willis J.R., Bitlough R., Stoneham A.M.* The Effect of Dislocation Loops on the Lattice Parameter, Determined by X-ray Diffraction // *Philos. Mag. A*. 1983. V. 48. № 1. P. 95–107. <https://doi.org/10.1080/01418618308234889>
35. *Chen N., Wang Y., He H., Lin L.* Effects of Point Defects on Lattice Parameters of Semiconductors // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. P. 8516. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.8516>
36. *Rohloff M., Cosgun S., Massué C., Lunkenbein T., Senyshyn A., Lerch M., Fischer A., Behrens M.* The Role of Synthesis Conditions for Structural Defects and Lattice Strain in β -TaON and Their Effect on Photo- and Photoelectrocatalysis // *Z. Naturforsch. B*. 2019. V. 74. № 1. P. 71–83. <https://doi.org/10.1515/znb-2018-0171>
37. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
38. *Tantardini C., Oganov A.R.* Thermochemical Electronegativities of the Elements // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. P. 2087. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22429-0>
39. *Cochran C.N., Foster L.M.* Vapor Pressure of Gallium, Stability of Gallium Suboxide Vapor, and Equilibria of Some Reactions Producing Gallium Suboxide Vapor // *J. Electrochem. Soc.* 1962. V. 109. P. 144–148. <https://doi.org/10.1149/1.2425347>
40. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry.* Edited by G. Brauer. N.Y.: Academic, 1963. 1859 p.

УДК 621.793.3

ПОЛУЧЕНИЕ КОНТАКТОВ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ Ni И Co НА КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Е. П. Корчагин¹, Ю. И. Штерн¹, И. Н. Петухов¹,
М. Ю. Штерн¹, М. С. Рогачев^{1,*}, А. А. Шерченков¹, А. О. Козлов¹,
Р. М. Рязанов²

¹Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

²Научно-производственный комплекс “Технологический центр”,
пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

*e-mail: m.s.rogachev88@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 23.05.2024 г.

Определена структура и разработан способ получения контактов к наноструктурированным термоэлектрическим материалам. Контакты формировали на каталитически активной поверхности химическим осаждением Ni или Co в щелочных растворах с использованием в качестве восстановителей гипофосфит-анионов. Сформированные химическим осаждением пленки Ni и Co толщиной от 5 до 8 мкм образуют сплошное равномерное покрытие, содержащее не менее 82 мас. % металлов и от 7.4 до 9.1 мас. % фосфора. Присутствие фосфора увеличивает барьерные свойства контактов. Удельное сопротивление пленок Co и Ni составило 10×10^{-8} и 12×10^{-8} Ом м соответственно. Контакты обладали высокой адгезионной прочностью (до 20 МПа) и низким удельным контактным сопротивлением (порядка 10^{-9} Ом м²), а также термической стабильностью до 600 К.

Ключевые слова: контакты, термоэлектрические материалы, химическое осаждение металлов, контактное сопротивление, адгезия, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S0002337X24060054, EDN: MSRGSQ

ВВЕДЕНИЕ

В альтернативной энергетике важное место занимает термоэлектрическое преобразование энергии. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) используются для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Широкое применение ТЭГ сдерживается их низкой эффективностью, которую в основном определяют термоэлементы (ТЭ). В свою очередь, эффективность ТЭ зависит от свойств термоэлектрических материалов (ТЭМ), из которых они изготавливаются, а также от конструкции ТЭ [1–3]. Значимыми элементами конструкции ТЭ являются контакты, качество которых влияет на КПД [4–6]. Контакты выполняют следующие функции: обеспечивают коммутацию в структуре ТЭ, омический контакт и необходимую адгезию к ТЭМ; предотвращают взаимную диффузию соединяемых материалов.

Одна из основных проблем коммутации в ТЭ — создание контактов, обладающих барьерными свой-

ствами, то есть предотвращающими взаимную диффузию компонентов ТЭМ на поверхность контактного слоя и компонентов материала контакта в ТЭМ. В первом случае увеличивается электрическое сопротивление контакта, во втором происходит изменение электрофизических свойств ТЭМ. Создание контактов, обладающих барьерными свойствами, особенно актуально в ТЭ при повышенных температурах. Для увеличения барьерных свойств металлических контактов предлагается использовать контактные слои с содержанием фосфора [7–9].

С целью формирования контактов к ТЭМ используется несколько способов: вакуумное напыление, химическое и электрохимическое осаждение металлов. Часто контакты формируются с использованием совокупности этих способов [5, 10, 11]. Для увеличения барьерных и коммутационных свойств необходимо получение толстопленочных контактов. Как правило, для этого используются способы химического и электрохимического осаж-

дения металлов [5, 7–9, 12]. Однако осаждение металлов на поверхность ТЭМ является сложной задачей, требующей индивидуального решения для определенных составов материалов [13].

Важным параметром, в значительной степени определяющим механическую прочность ТЭ, является адгезия контактов, которая должна превышать 8 МПа [2, 4, 6].

При разработке и формировании контактов необходимо обеспечить низкое контактное сопротивление (менее 10^{-8} Ом м²) [2, 4, 14]. При этих значениях его влияние на КПД ТЭ незначительно [2].

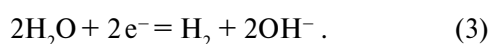
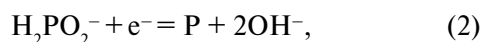
Целью настоящей работы являлось создание контактов к ТЭМ химическим осаждением Ni и Co, обладающих высокими адгезионными и барьерными свойствами, низким контактным сопротивлением, а также определение факторов, влияющих на состав и основные параметры контактов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Как указано выше, наличие в составе контакта фосфора увеличивает его барьерные свойства, поэтому химическое осаждение Ni и Co на ТЭМ проводили из щелочных растворов, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит-анион [15]. Непосредственно на ТЭМ осаждение металлов не проводили, так как ТЭМ не обладают активирующими свойствами для химического процесса восстановления катионов Ni и Co. В качестве катализатора целесообразно использовать такие материалы, как Ni, Co, Pd, Ag, Pt [15]. При осаждении металлов с помощью гипофосфита натрия на каталитически активной поверхности происходит генерация электронов:



Кроме осаждения Ni (или Co), возможно протекание побочных процессов, в частности восстановление фосфора и водорода



Наличие катализатора инициирует протекание окислительно-восстановительной реакции. Происходят процессы окисления гипофосфит-анионов H_2PO_2^- и восстановления катионов Ni^{2+} или Co^{2+} . При этих условиях процесс восстановления идет на поверхности катализатора. Восстановленные атомы Ni или Co также выступают в роли катализато-

ра химического процесса. Таким образом, происходит самоподдерживающаяся автокаталитическая реакция на поверхности ТЭМ.

Для оценки возможных химических реакций в области контакта с образованием соединений компонентов ТЭМ с Ni и Co проведен расчет энергии Гиббса (табл. 1). Расчет проводили на основе данных [16–18], используя второе приближения Улиха:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p(T - 298) - T\Delta S_{298}^0 - T\Delta C_p \ln \frac{T}{298}, \quad (4)$$

где ΔG_T — изменение свободной энергии Гиббса при температуре T , ΔH_{298}^0 — энтальпия образования, ΔS_{298}^0 — стандартная энтропия, ΔC_p — изменение изобарной теплоемкости реакции, T — температура.

Расчет показал возможность образования в области контакта теллуридов и антимонидов Ni или Co при отсутствии фосфора. Образование аналогичных продуктов невозможно при использовании контактных слоев с фосфидами Ni или Co. Таким образом, наличие в области контакта фосфора блокирует образование химических соединений Ni и Co с компонентами ТЭМ, что улучшает барьерные свойства контакта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов ТЭМ. Формирование контактов проводили на образцах наноструктурированных ТЭМ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (0.16 мас. % CuBr) *n*-типа и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (0.14 мас. % PbCl_2 и 1.80 мас. % Te) *p*-типа проводимости, полученных методом искрового плазменного спекания нанодисперсных порошков на установке SPS 511S (SPS Syntex, Япония). Данные ТЭМ имеют высокую термоэлектрическую добротность $ZT \sim 1.4$ и используются для изготовления ТЭ с рабочими температурами до 600 К. Образцы ТЭМ разрезали на диски диаметром 20, толщиной 2 мм. Затем по технологии [19] проводили механическую обработку поверхности образцов ТЭМ до шероховатости 300 и 700 нм.

Магнетронное напыление Ni и Co проводили с использованием высоковакуумной системы EvoVac 34 (Angstrom, Канада). Перед химическим осаждением Pd поверхность ТЭМ обрабатывали в 20%-ной HNO_3 в течение 30 с и промывали в дистиллированной воде. Для активации поверхности образцов ТЭМ проводили обработку в растворе сенсибилизатора (5 г/л SnCl_2) и затем наносили Pd в растворе активатора (1 г/л PdCl_2 , 10 мл/л 37%-ной HCl), в котором проис-

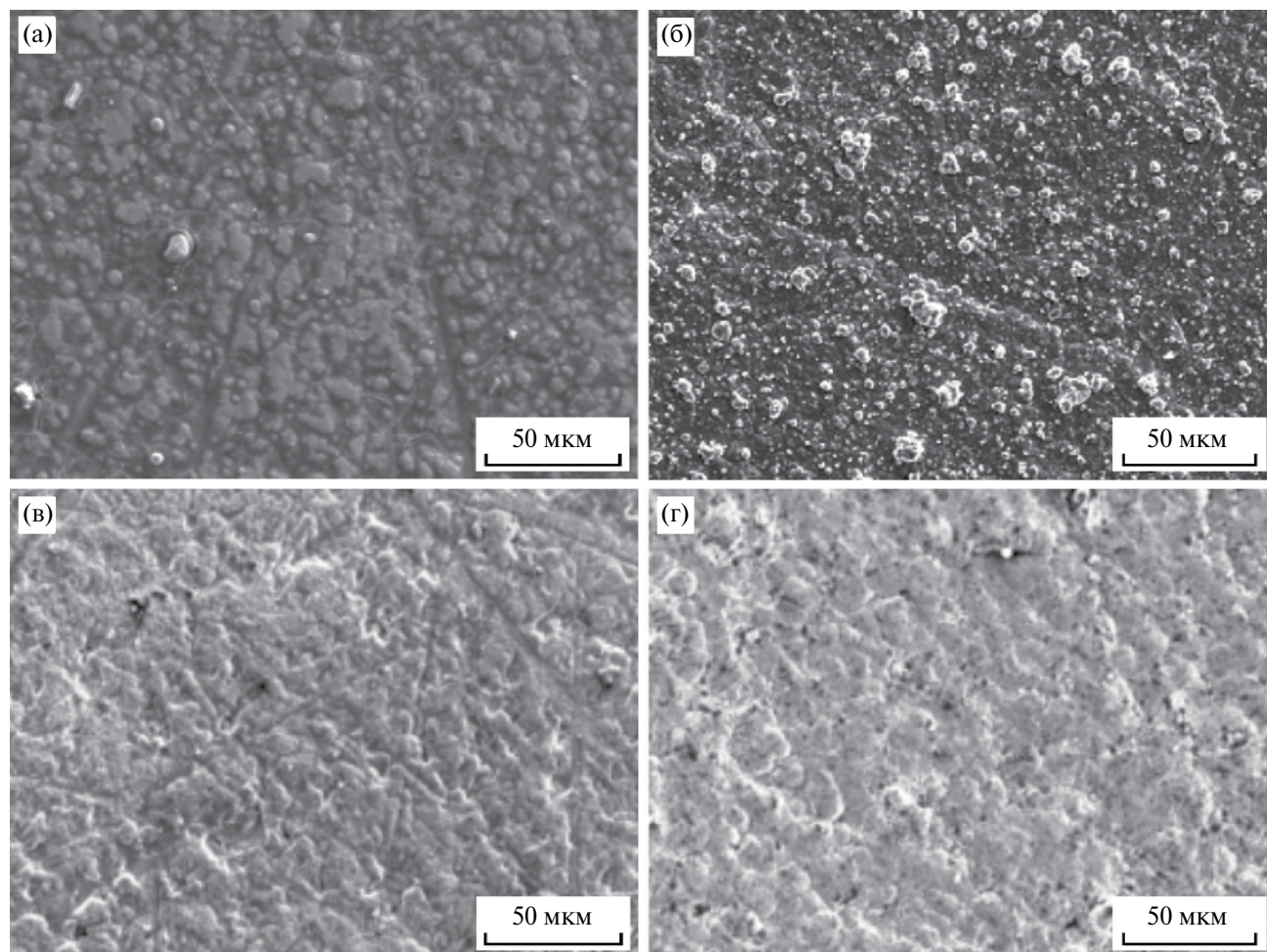


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности пленок Ni (а, б) и Co (в, г) с использованием в качестве катализатора напыленных Ni (а), Co (в), химически осажденного Pd (б, г).

ходило восстановление катионов Pd на поверхности ТЭМ за счет окисления ионов олова [20]. Далее образец промывали и проводили химическое осаждение Ni или Co в растворах при условиях, представленных в табл. 2. Значения pH раствора поддерживали, используя 25%-ный раствор аммиака.

Методы исследования. Для измерения шероховатости поверхности образцов ТЭМ и толщины пленок использовали профилометр Р-7 (KLA-Tencor, США). Морфологию поверхности и элементный состав пленок исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM 6480LV (JEOL, Япония), снабженном приставкой для энергодисперсионной спектроскопии INCA ENERGY Dry Cool. Также проводили картирование элементов по РЭМ-изображению сколов образцов с контактами и определяли толщину контактных слоев. Адгезионную прочность

пленок изучали методом прямого отрыва на установке Force Gauge PCE-FM50 (PCE, Великобритания). Для определения удельного контактного сопротивления использовали методику [21]. Поверхностное сопротивление пленок исследовали четырехзондовым методом на установке model RM3000 (Jandel, Великобритания). По полученным данным, с учетом толщины, определяли удельное сопротивление материалов пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения поверхности пленок Ni и Co, полученных химическим осаждением на образцах ТЭМ с использованием различных катализаторов. Для исследований получали пленки толщиной от 5 до 8 мкм. Согласно РЭМ-изображениям, пленки образуют сплошное покрытие. Морфология поверхности пленок не зависела от используемых катализаторов. Пленки

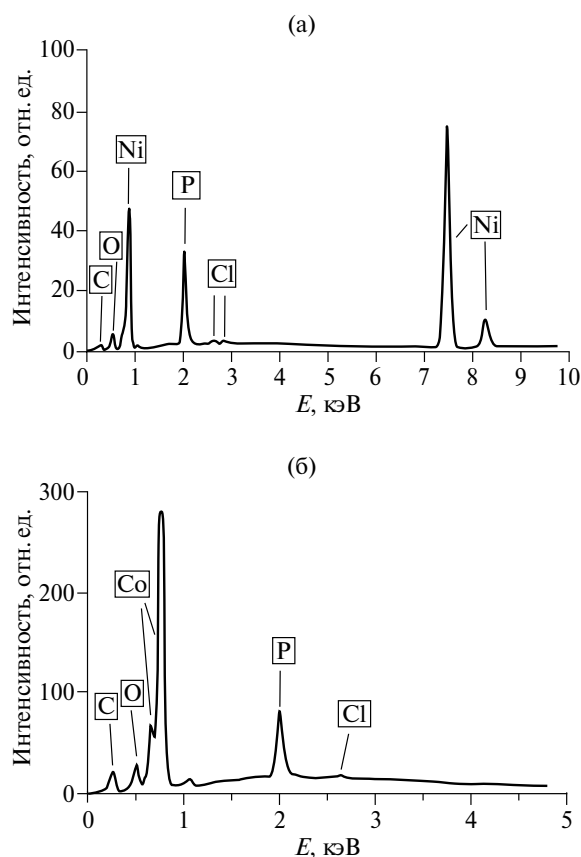


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры пленок с использованием катализатора: Ni с напыленным Ni (а); Co с Pd (б).

Со имели поверхность с меньшей шероховатостью, что определяется низкой интенсивностью выделения водорода при осаждении Со и обусловлено более высоким, по сравнению с Ni, потенциалом перенапряжения выделения водорода.

Состав пленок, полученных химическим осаждением, определяли по энергодисперсионным диаграммам, которые представлены на рис. 2. Состав пленок представлен в табл. 3 и 4. Установлено, что при использовании в качестве катализаторов напыленных пленок в химически осажденных пленках содержится не менее 85 мас. % основного металла (Ni или Co). Содержание Р составляет порядка 7–8 мас. %. При использовании Pd содержание основного металла несколько ниже, не менее 82 мас. %. При этом содержание Р больше, порядка 9 мас. %.

Исследовали влияние катализаторов и шероховатости поверхности образцов ТЭМ (R_a) на свойства контактов. В табл. 5 представлены результаты измерений удельного сопротивления материала

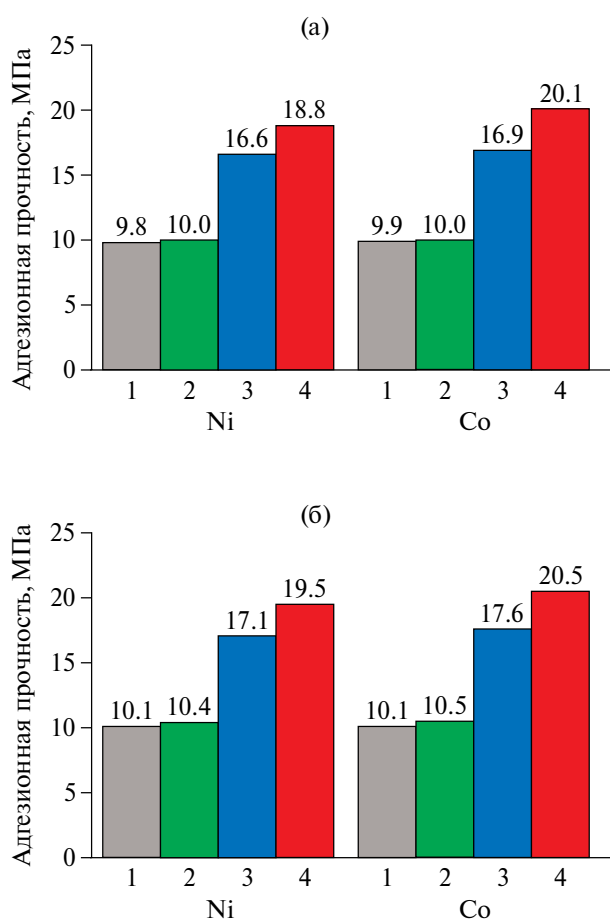


Рис. 3. Адгезионная прочность контактов из Ni и Co, сформированных на образцах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (а) и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (б).

пленок (ρ_0) и удельного контактного сопротивления (ρ_c). Как и следовало ожидать, ρ_0 не зависит от шероховатости поверхности и материала каталитического слоя.

Удельное сопротивление пленок Со несколько ниже, чем у Ni, что соответствует значению этого параметра в объемных материалах [18]. Различия значения ρ_0 у пленок и объемных металлов обусловлено наличием фосфора в составе пленок (табл. 3, 4). При этом значения ρ_0 порядка 12×10^{-8} Ом м у Ni и 10×10^{-8} Ом м у Со приемлемы для формирования контактов в ТЭ и коррелируют с данными [3, 4, 18].

Низкие значения ρ_c (табл. 5), порядка 10^{-9} Ом м², соответствуют лучшим данным, полученным в ряде работ при формировании толстопленочных контактов к ТЭМ методами химического и электрохимического осаждения металлов [2, 3, 14, 22–24]. Контактные сопротивления пленок Ni и Со имеют близкие значения. У пленок, сформированных на поверхностях с большей шероховатостью, ρ_c мень-

Таблица 1. Результаты расчета термодинамических потенциалов возможных реакций в области контакта металл (Ni или Co)/ТЭМ

Химическая реакция	ΔG_{298} , кДж/моль	ΔG_{500} , кДж/моль
$3\text{Ni} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 = 3\text{NiTe} + 2\text{Sb}$	–49.1	–48.1
$5\text{Ni} + \text{Sb}_2\text{Te}_3 = 2\text{NiSb} + 3\text{NiTe}$	–218.2	–218.4
$3\text{Ni} + 2\text{BiTe}_3 = 3\text{NiTe}_2 + 4\text{Bi}$	–100.0	–95.7
$3\text{Ni} + 2\text{BiSe} = 3\text{NiSe}_2 + 4\text{Bi}$	71.7	78.0
$5\text{Ni}_2\text{P} + 2\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 6\text{NiTe} + 5\text{P} + 4\text{NiSb}$	283.3	277.9
$5\text{Ni}_3\text{P} + 3\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 9\text{NiTe} + 5\text{P} + 6\text{NiSb}$	166.3	109.9
$3\text{Co} + 2\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 3\text{CoTe}_2 + 4\text{Sb}$	–117.6	–108.0
$7\text{Co} + 2\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 4\text{CoSb} + 3\text{CoTe}_2$	–279.7	–265.8
$3\text{Co} + 2\text{Bi}_2\text{Te}_3 = 3\text{CoTe}_2 + 4\text{Bi}$	–78.7	–72.7
$3\text{Co} + 2\text{Bi}_2\text{Se}_3 = 3\text{CoSe}_2 + 4\text{Bi}$	5.9	8.4
$7\text{CoP} + 2\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 3\text{CoTe}_2 + 7\text{P} + 4\text{CoSb}$	467.7	477.6
$7\text{Co}_2\text{P} + 4\text{Sb}_2\text{Te}_3 = 6\text{CoTe}_2 + 7\text{P} + 8\text{CoSb}$	473.4	492.8

Таблица 2. Составы растворов и условия химического осаждения Ni и Co

Раствор	№ 1 для осаждения Ni	№ 2 для осаждения Co
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	—	36 г/л
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23 г/л	—
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	35 г/л	36 г/л
NH_4Cl	50 г/л	30 г/л
25%-ный NH_4OH	50 мл/л	40 мл/л
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	96 г/л	70 г/л
NaNO_3	0.05 г/л	—
pH	9–11	9–11
Температура, К	360–365	360–365
Время осаждения, мин	60	60

ше, что связано с увеличенной площадью фактического контакта на границе пленка/ТЭМ. При использовании в качестве катализатора Pd ρ_c несколько выше.

На рис. 3 представлены результаты измерения адгезионной прочности контактов при использовании катализаторов: 1 — напыленные Ni или Co (шероховатость 300 нм); 2 — Pd (шероховатость 300 нм); 3 — напыленные Ni или Co (шероховатость 700 нм); 4 — Pd (шероховатость 700 нм). Максимальные значения адгезионной прочности

(18.8–19.5 МПа для Ni и 20.1–20.5 МПа для Co) получены при шероховатости поверхности 700 нм и использовании в качестве катализатора Pd. Полученные значения адгезионной прочности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к контактам в ТЭ [2, 4, 6, 14] и соответствуют лучшим значениям для толстопленочных контактов [23, 25–28].

Основной вклад в значения адгезии вносит механическая составляющая, определяемая шероховатостью поверхности и, соответственно, фактической площадью контакта. Поэтому увеличение

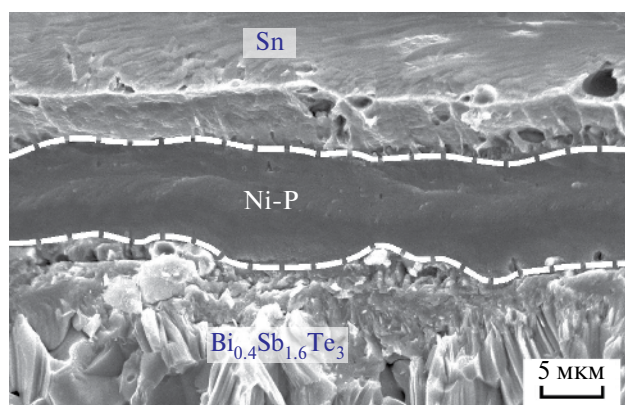


Рис. 4. РЭМ-изображение скола образца с Ni-контактом после отжига.

шероховатости от 300 до 700 нм способствует значительному повышению адгезии. Для различных катализаторов получены близкие значения адгезии с некоторым преимуществом при использовании Pd. Различия в адгезии контактов, сформированных на образцах ТЭМ *n*- и *p*-типов проводимости, незначительные.

Для исследований барьерных свойств на поверхность контактов наносили лужением слой Sn. Затем образцы отжигали 30 ч при температуре 600 К и исследовали взаимную диффузию материалов. Для этого на образцах ТЭМ делали скол и находили распределение фаз в области контакта с использованием картирования. В качестве примера на рис. 4 и 5 представлены РЭМ-изображения скола и результаты картирования образца ТЭМ с химически осажденной пленкой Ni.

Установлено отсутствие взаимной диффузии Sn, Ni и компонентов ТЭМ в области контакта после 30 ч отжига. Аналогичные результаты получены для контакта из Co. Таким образом, контакты, полученные химическим осаждением пленок Ni и Co, содержащих фосфор, хорошо выполняют барьерные функции и могут быть использованы при изготовлении ТЭ с рабочими температурами до 600 К. Эти данные соответствуют исследованиям [8, 9, 24], в которых также использовали фосфор для улучшения барьерных свойств контактов.

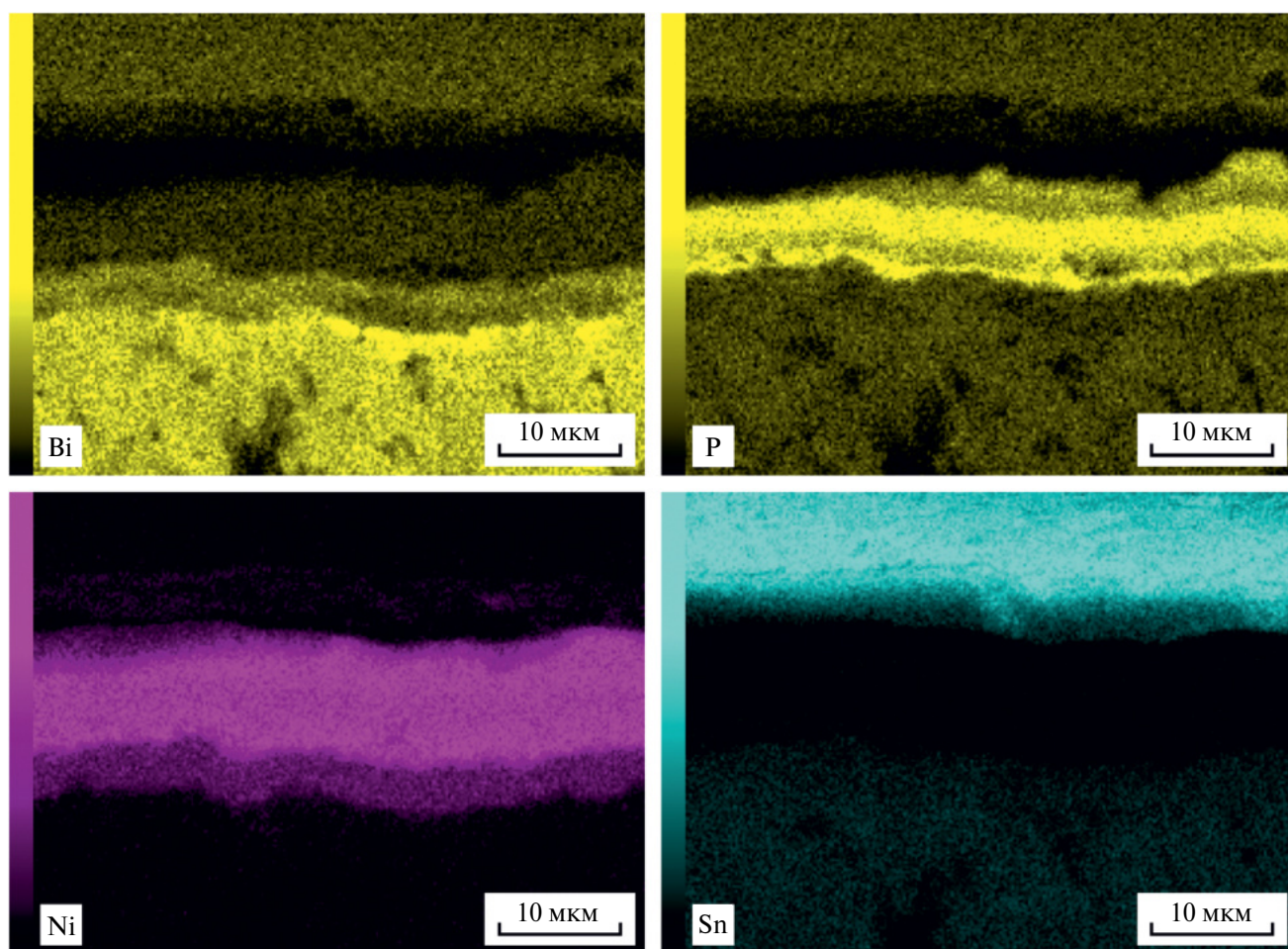


Рис. 5. Картирование скола образца с Ni-контактом после отжига.

Таблица 3. Элементный состав пленок Ni и Co при использовании в качестве катализатора напыленных Ni или Co соответственно

Пленки Ni			Пленки Co		
Элемент	C, мас. %	C, ат. %	Элемент	C, мас. %	C, ат. %
C	3.3	12.7	C	4.3	15.3
O	2.5	7.3	O	2.8	4.3
P	7.9	11.8	P	7.4	11.3
Ni	86.0	67.9	Co	85.4	69.0
Cl	0.3	0.3	Cl	0.1	0.1

Таблица 4. Элементный состав пленок Ni и Co при использовании в качестве катализатора Pd

Пленки Ni			Пленки Co		
Элемент	C, мас. %	C, ат. %	Элемент	C, мас. %	C, ат. %
C	5.9	21.2	C	5.9	21.3
O	1.5	4.1	O	1.8	4.8
P	9.1	12.7	P	9.2	12.7
Ni	82.7	61.0	Co	82.7	60.7
Cl	0.8	1.0	Cl	0.4	0.5

Таблица 5. Удельное сопротивление и удельное контактное сопротивление пленок Ni и Co, полученных химическим осаждением

Контакт	Катализатор	R_a , нм	$Bi_{2.4}Te_{2.4}Se_{0.6}$		$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	
			ρ_0 , Ом м	ρ_c , Ом м ²	ρ_0 , Ом м	ρ_c , Ом м ²
Ni	Ni	300	12.5×10^{-8}	2.4×10^{-9}	12.4×10^{-8}	2.5×10^{-9}
		700	12.6×10^{-8}	1.5×10^{-9}	12.6×10^{-8}	1.4×10^{-9}
	Pd	300	12.3×10^{-8}	4.0×10^{-9}	12.6×10^{-8}	4.1×10^{-9}
		700	12.7×10^{-8}	1.8×10^{-9}	12.8×10^{-8}	1.8×10^{-9}
Co	Co	300	9.6×10^{-8}	2.5×10^{-9}	9.8×10^{-8}	2.3×10^{-9}
		700	9.7×10^{-8}	1.3×10^{-9}	9.6×10^{-8}	1.2×10^{-9}
	Pd	300	10.2×10^{-8}	4.2×10^{-9}	10.1×10^{-8}	4.3×10^{-9}
		700	10.1×10^{-8}	2.1×10^{-9}	9.8×10^{-8}	2.0×10^{-9}

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения качественных контактов химическим осаждением Ni или Co на каталитически активную поверхность ТЭМ. В качестве катализаторов использовали Ni или Co, сформированные магнетронным напылением, или химически осажденный Pd. Химическое осаждение Ni и Co проводили из щелочных растворов, содержащих в качестве восстановителя гипофосфит-анионов. Установлено, что пленки Ni и Co образуют сплошное равномерное покрытие, содержащее не менее 82 мас. % металлов и от 7.4 до 9.1 мас. % фосфора. Удельное сопротивление пленок Co составило порядка 10×10^{-8} Ом м, пленок Ni – 12×10^{-8} Ом м. Удельные контактные сопротивления пленок имели

низкие значения, не превышающие 1.8×10^{-9} Ом м², и высокую адгезионную прочность до 20.5 МПа. При этом у пленок, сформированных на поверхностях с большей шероховатостью, значения этих параметров лучше, что связано с увеличенной площадью фактического контакта на границе пленка/ТЭМ. Согласно расчетам термодинамических потенциалов возможных реакций в области контакта металл/ТЭМ, наличие фосфора блокирует образование химических соединений Ni и Co с компонентами ТЭМ, что улучшает его барьерные свойства. Экспериментально подтверждено, что полученные контакты из Ni и Co, содержащие P, обладают хорошими барьерными свойствами и могут быть использованы в ТЭ с рабочими температурами до 600 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00494).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shittu S., Li G., Zhao X., Ma X. Review of Thermoelectric Geometry and Structure Optimization for Performance Enhancement // *Appl. Energy*. 2020. V. 268. P. 115075. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115075>
2. Shtern M.Y., Rogachev M.S., Shtern Y.I., Gromov D.G., Kozlov A.O., Karavaev I.S. Thin-Film Contact Systems for Thermocouples Operating in a Wide Temperature Range // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 852. P. 156889. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156889>
3. Joshi G., Mitchell D., Ruedin J., Hoover K., Guzman R., McAleer M., Wood L., Savoy S. Pulsed-Light Surface Annealing for Low Contact Resistance Interfaces between Metal Electrodes and Bismuth Telluride Thermoelectric Materials // *J. Mater. Chem. C*. 2019. V. 7. № 3. P. 479–483. <https://doi.org/10.1039/c8tc03147a>
4. Штерн М.Ю. Многосекционные термоэлементы, преимущества и проблемы их создания // *ФТП*. 2021. Т. 55. № 12. С. 1105–1114. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51690.02>
5. Korchagin E., Shtern M., Petukhov I., Shtern Y., Rogachev M., Kozlov A., Mustafiev B. Contacts to Thermoelectric Materials Obtained by Chemical and Electrochemical Deposition of Ni and Co // *J. Electron. Mater.* 2022. V. 51. P. 5744–5758. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09860-9>
6. Zhu X., Cao L., Zhu W., Deng Y. Enhanced Interfacial Adhesion and Thermal Stability in Bismuth Telluride/Nickel/Copper Multilayer Films with Low Electrical Contact Resistance // *Adv. Mater. Interfaces*. 2018. V. 5. № 23. P. 1801279. <https://doi.org/10.1002/admi.201801279>
7. Wu H.-j., Wu A.T., Wei P.-c., Chen S.-w. Interfacial Reactions in Thermoelectric Modules // *Mater. Res. Lett.* 2018. V. 6. № 4. P. 244–248. <https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1436092>
8. Li S., Yang D., Tan Q., Li L. Evaluation of Electroplated Co-P Film as Diffusion Barrier between In-48Sn Solder and SiC-Dispersed Bi₂Te₃ Thermoelectric Material // *J. Electron. Mater.* 2015. V. 44. P. 2007–2014. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3642-7>
9. Hsieh H.C., Wang C.H., Lin W.C., Chakroborty S., Lee T.H., Chu H.S., Wu A.T. Electroless Co-P Diffusion Barrier for n-PbTe Thermoelectric Material // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 728. P. 1023–1029. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.051>
10. Hsieh H.C., Wang C.H., Lan T.-W., Lee T.-H., Chen Y.-Y., Chu H.-S., Wu A.T. Joint Properties Enhancement for PbTe Thermoelectric Materials by Addition of Diffusion Barrier // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 246. P. 122848. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122848>
11. Liqun C., Deqing M., Yancheng W., Yang L. Ni Barrier in Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Modules for Reduced Contact Resistance and Enhanced Power Generation Properties // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 796. P. 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.293>
12. De Boor J., Droste D., Schneider C., Janek J., Mueller E. Thermal Stability of Magnesium Silicide/Nickel Contacts // *J. Electron. Mater.* 2016. V. 45. P. 5313–5320. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4716-x>
13. Liu W., Bai S. Thermoelectric Interface Materials: A Perspective to the Challenge of Thermoelectric Power Generation Module // *J. Materiomics*. 2019. V. 5. № 3. P. 321–336. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.04.004>
14. Gupta R.P., Xiong K., White J.B., Cho K., Alshareef H.N., Gnade B.E. Low Resistance Ohmic Contacts to Bi₂Te₃ Using Ni and Co Metallization // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. № 6. P. H666–H670. <https://doi.org/10.1149/1.3385154>
15. Гамбург Ю.Д. Химическое никелирование (получение никель-фосфорных покрытий путем электрокаталитического восстановления гипофосфитом). М.: РАН, 2020. 82 с.
16. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.: ВИНТИ, 1972. 367 с.
17. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. М.: Металлургия, 1975. 416 с.
18. Lide D.R. Handbook of Chemistry and Physics. 84th ed. Boca Raton: CRC, 2003. 1989 p.
19. Shtern M.Y., Karavaev I.S., Shtern Y.I., Kozlov A.O., Rogachev M.S. The Surface Preparation of Thermoelectric Materials for Deposition of Thin-film Contact Systems // *Semiconductors*. 2019. V. 53. P. 1848–1852. <https://doi.org/10.1134/S1063782619130177>
20. Ажогин Ф.Ф., Бельский М.А., Галль И.Е., Гарбер М.И. Гальванотехника. Справочник. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
21. Штерн М.Ю., Караваев И.С., Рогачев М.С., Штерн Ю.И., Мустафоев Б.Р., Корчагин Е.П., Козлов А.О. Методики исследования электрического контактного сопротивления в структуре металлическая пленка-полупроводник // *ФТП*. 2022. Т. 56. № 1. С. 31–37 <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51808.24>
22. Xu H., Zhang Q., Yi L., Huang S., Yang H., Li Y., Guo Z., Hu H., Sun P., Tan X., Liu G.-q., Song K., Jiang J. High Performance of Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Generator Owing to Pressure in Fabrication Process // *Appl. Energy*. 2022. V. 326. P. 119959. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119959>

23. *Nguyen Y.N., Kim S., Bae S.H., Son I.* Enhancement of Bonding Strength in BiTe-Based Thermoelectric Modules by Electroless Nickel, Electroless Palladium, and Immersion Gold Surface Modification // *Appl. Surf. Sci.* 2021. V. 545. P. 149005. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149005>
24. *Park J.M., Hyeon D.Y., Ma H.S., Kim S., Kim S.T., Nguyen Y.N., Son I., Yi S., Kim K.T., Park K.I.* Enhanced Output Power of Thermoelectric Modules with Reduced Contact Resistance by Adopting the Optimized Ni Diffusion Barrier Layer // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 884. P. 161119. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161119>
25. *Zhang J., Wei P., Zhang H., Li L., Zhu W., Nie X., Zhao W., Zhang Q.* Enhanced Contact Performance and Thermal Tolerance of Ni/Bi₂Te₃ Joints for Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Devices // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2023. V. 15. № 18. P. 22705–22713. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c01904>
26. *Nguyen Y.N., Son I.* Thermomechanical Stability of Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Modules Employing Variant Diffusion Barriers // *Intermetallics.* 2022. V. 140. P. 107404. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107404>
27. *Bae S.H., Kim S., Yi S.H., Son I., Kim K.T., Chung H.* Effect of Surface Roughness and Electroless Ni–P Plating on the Bonding Strength of Bi–Te-Based Thermoelectric Modules // *Coatings.* 2019. V. 9. № 3. P. 213. <https://doi.org/10.3390/coatings9030213>
28. *Tang H., Bai H., Yang X., Cao Y., Tang K., Zhang Z., Chen S., Yang D., Su X., Yan Y., Tang X.* Thermal Stability and Interfacial Structure Evolution of Bi₂Te₃-Based Micro Thermoelectric Devices // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. P. 163090. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163090>

УДК 546-482; 666.3-13; 546.05

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ЧАСТИЦ ПОРОШКОВ α - Al_2O_3

© 2024 г. Т. С. Поздова^{1,*}, Д. А. Пермин¹, М. Д. Назмутдинов¹, М. С. Болдин¹,
К. А. Рубцова¹, Р. С. Ковылин^{1,2}, А. А. Москвичев³

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

²Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
ул. Троицына, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

³Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук,
ул. Ульянова, 46, Нижний Новгород, 603155 Россия

*e-mail: pozdova@unn.ru

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.

После доработки 17.05.2024 г.

Принята к публикации 17.05.2024 г.

Исследовано влияние кислотности среды на фазовый состав и морфологию порошков оксида алюминия, синтезированных методом осаждения из раствора с использованием $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и NH_4HCO_3 . Показано, что для интервала pH 5–7 характерно формирование аморфного порошка-прекурсора, при pH 8–9 формируется кристаллическая фаза $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})$. Отжиг порошков, полученных осаждением в кислой среде, приводит к формированию 100% фазы α - Al_2O_3 , представленной агломерированными равноосными частицами размером ~100–200 нм. Отжиг порошков, синтезированных в нейтральной и щелочной средах, приводит к формированию дополнительных примесных фаз θ - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 , характеризующихся равноосными частицами размером ~20–25 нм.

Ключевые слова: оксид алюминия, осаждение из раствора, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, электронная микроскопия, адсорбционно-структурный анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24060067, EDN: MSQWMK

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе оксида алюминия имеют широкий спектр применений благодаря сочетанию высокой твердости, износо- и термостойкости [1–9]. Максимальные значения указанных свойств керамики достигаются при формировании однородной, высокоплотной, субмикронной микроструктуры [5, 6]. Определяющее влияние на процессы упаковки и спекания частиц [3] оказывают характеристики исходных порошков. Для достижения высокой плотности керамики при ограничении среднего размера зерен необходимо использовать высокодисперсные слабо агломерированные порошки сферической формы с узким распределением частиц по размерам.

Известно несколько методов синтеза высокодисперсных порошков оксида алюминия: осаждение из растворов [10–12], гидротермальный синтез [13–15], золь–гель [16, 17], алкоксотехнология [18, 19] и др.

Наиболее эффективным методом синтеза порошков α - Al_2O_3 представляется осаждение из растворов. Данный метод позволяет получить синтезируемый продукт высокой чистоты с однородным контролируемым распределением частиц по размеру. Он прост в реализации, не требует дорогого сырья и сложного оборудования.

На морфологию и фазовый состав осаждаемых порошков влияет большое число технологических параметров, таких как температура растворов, наличие затравки [11], вид осадителя, молярное соотношение компонентов [20], скорость смешивания компонентов [21], время старения осадка [22], кислотность среды [17, 22–25] и др.

В работе [10] показано, что форма и размер частиц напрямую зависят от скорости приливания осадителя и pH среды. В зависимости от скорости добавления осадителя образуются продукты различного состава. Авторами выделены три типа полученных прекурсоров: аморфная фаза (AlOOH), фаза

доусонита аммония (AACH , $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) и фаза неопределенного состава. В результате варьирования условий осаждения прекурсора были получены порошки оксида алюминия различной морфологии. В отличие от агломерированных порошков оксида алюминия, синтезированных прокаливанием псевдобемита, оптимальной формой обладали порошки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные из доусонита аммония.

Известно, что внесение затравки 5 мас. % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11] со средним диаметром частиц 100 нм оказывает значительное влияние на кинетику фазового превращения $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ на стадии прокаливания и позволяет снизить его температуру с 1050 до 850 °С.

Одним из основных и наиболее простых в варьировании параметров синтеза является кислотность среды. В литературе представлено несколько работ по изучению влияния величины рН на морфологию и фазовый состав порошков оксида алюминия [17, 23–25]. Большая часть из них относится к золь–гель методу [17, 24, 25].

Согласно данным [23], рН оказывает существенное влияние на размер кристаллитов оксида алюминия, полученных методом осаждения из раствора. С увеличением значения рН от 10 до 12 размер кристаллитов колеблется в интервале от 32 до 38 нм. Данные проведенных исследований показали, что частицы порошков были охарактеризованы как высокопористые, с высокой степенью агломерации и однородным распределением частиц по размерам с диапазоном размеров частиц от 93 до 189 нм.

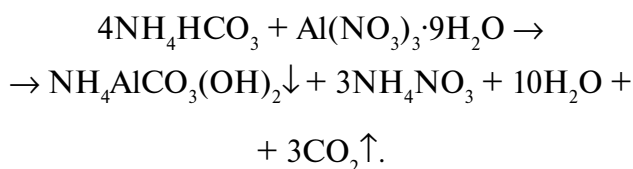
Целью данной работы являлось исследование особенностей формирования морфологии частиц прекурсоров и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных методом осаждения из раствора, в зависимости от кислотности среды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве исходных материалов были использованы кристаллогидрат нитрата алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”, “Вектон”), гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 (“ч.”, “Вектон”), 65%-ная азотная кислота HNO_3 (“ос.ч.”, “Вектон”), 25%-ный гидроксид аммония NH_4OH (“ос.ч.”, “НеваРеактив”), 99.8%-ный изопропиловый спирт (“ос.ч.”, “ЭКОС-1”).

Были приготовлены водные растворы нитрата алюминия с концентрацией 0.7 М и 2 М гидрокарбоната аммония соответственно. Прекурсо-

ры синтезированы методом обратного осаждения из раствора. Катионный раствор, содержащий 0.2 моля ионов алюминия, был добавлен по каплям со скоростью 2 мл/мин к раствору осадителя, содержащему 0.6 моля гидрокарбоната аммония, при постоянном перемешивании. Протекающие при этом процессы могут быть описаны следующим уравнением:



Для изучения влияния кислотности среды на фазовый состав и морфологию синтезируемых порошков путем добавления азотной кислоты и гидроксида аммония в растворах поддерживали следующие значения рН: 5, 6, 7, 8, 9. Образцы прекурсоров, полученные при данных рН, обозначены: А5, А6, А7, А8 и А9.

После добавления всего нитрата алюминия полученную суспензию выдерживали при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Затем полученный осадок отмывали в два этапа: 3 раза дистиллированной водой для удаления следовых количеств гидрокарбоната аммония, 3 раза безводным изопропиловым спиртом для удаления остатков воды. Далее суспензию сушили в вакуумном сушильном шкафу при 60 °С и давлении 600 бар в течение 8 ч. Полученный порошок прекурсора прокаливали в муфельной печи при $t = 1150^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, в результате чего происходило разложение прекурсора. Порошки оксида алюминия, полученные прокаливанием соответствующих прекурсоров, обозначены А5-1150–А9-1150.

Образцы прекурсоров и образцы, полученные после высокотемпературного обжига, исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и адсорбционно-структурного анализа по методу БЭТ. Использование данных методов позволило достоверно оценить важные характеристики порошка, такие как фазовый состав, дисперсность и степень агломерации.

Для определения фазового состава полученных порошков методом РФА был использован рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Япония). Исследования проводились в CuK_α -излучении ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ и временем экспозиции 1 с.

Качественный фазовый анализ проводился в программе DIFFRAC.EVA (Bruker, Германия) с использованием данных банка порошковой дифракции ICDD PDF-2 (2012).

Для определения температур фазовых превращений порошков-прекурсоров оксида алюминия был использован метод термогравиметрии и дифференциальной сканирующей колориметрии (ТГ/ДСК). Исследование проводилось на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449F1 в интервале температур 60–1200°C в потоке аргона со скоростью нагрева 10 К/мин.

Изучение морфологии и оценку размера частиц образцов порошков-прекурсоров и порошков, прокаленных при 1150°C, проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8100.

Площадь удельной поверхности порошков ($S_{\text{БЭТ}}$) оксида алюминия и его прекурсоров оценивали по методу БЭТ на приборе Sorbi®-М («МЕТА», Россия). Исходя из предположения о сферичности полученных частиц порошка, был рассчитан средний диаметр частиц $D_{\text{БЭТ}}$ по формуле

$$D_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho S_{\text{БЭТ}}}, \quad (1)$$

где ρ — теоретическая плотность (3.98 г/см³ для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [26], 2.03 г/см³ для ААСН [27]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов-прекурсоров. В порошках А8 и А9 обнаружена только фаза $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$

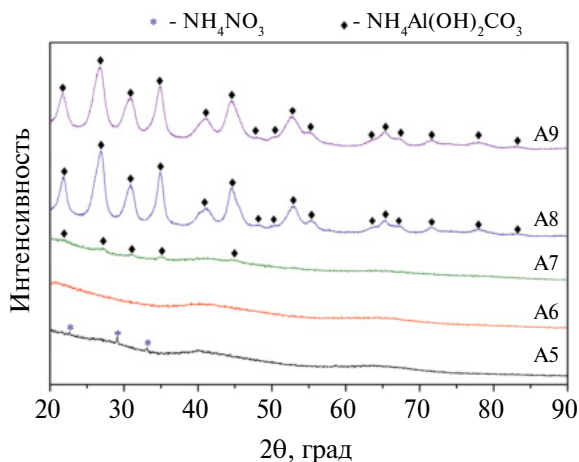


Рис. 1. Дифрактограммы образцов-прекурсоров оксида алюминия А5–А9, полученных осаждением при разном рН среды.

(PDF-2 № 01-071-1314). Уширение пиков свидетельствует о наличии в структуре частиц с размером менее 50 нм. На дифрактограммах образцов А5–А7 присутствуют два широких аморфных гало, что может свидетельствовать о нанокристалличности порошков. На дифрактограмме порошка А5 наблюдаются рефлексы, которые могут свидетельствовать о наличии фазы NH_4NO_3 (PDF-2 № 00-047-0867). Образец А7 имеет аморфную структуру, на его рентгенограмме также могут быть идентифицированы максимумы, относящиеся к фазе доусонита аммония. Порошки-прекурсоры имеют тенденцию к увеличению кристалличности с увеличением значения рН. Похожая зависимость описана в работе [22].

Дифрактограммы образцов после прокаливании при $t = 1150^\circ\text{C}$ приведены на рис. 2. В порошках А5-1150 и А6-1150 обнаружена только фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 № 00-046-1212). На дифрактограммах образцов А7-1150–А9-1150 помимо основной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ также наблюдаются отражения примесных фаз $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 № 01-079-1559) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-2 № 01-076-4179).

Судя по виду дифрактограмм, наибольшей кристалличностью характеризуются порошки А5-1150 и А6-1150. На дифрактограммах порошков А7-1150–А9-1150 максимумы фаз $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуются большим уширением по сравнению с фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это свидетельствует о том, что размер частиц примесных фаз существенно меньше частиц основной фазы.

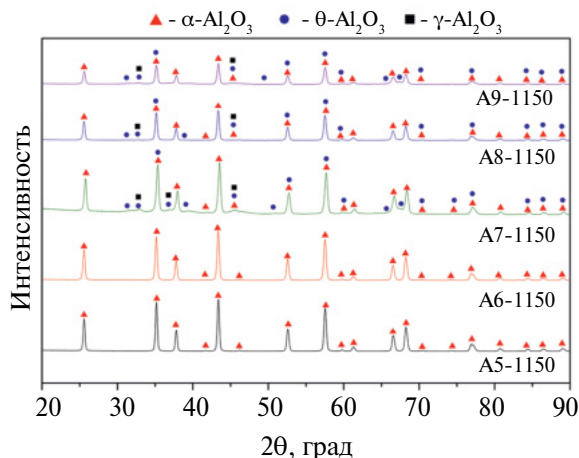


Рис. 2. Дифрактограммы образцов оксида алюминия А5-1150–А9-1150.

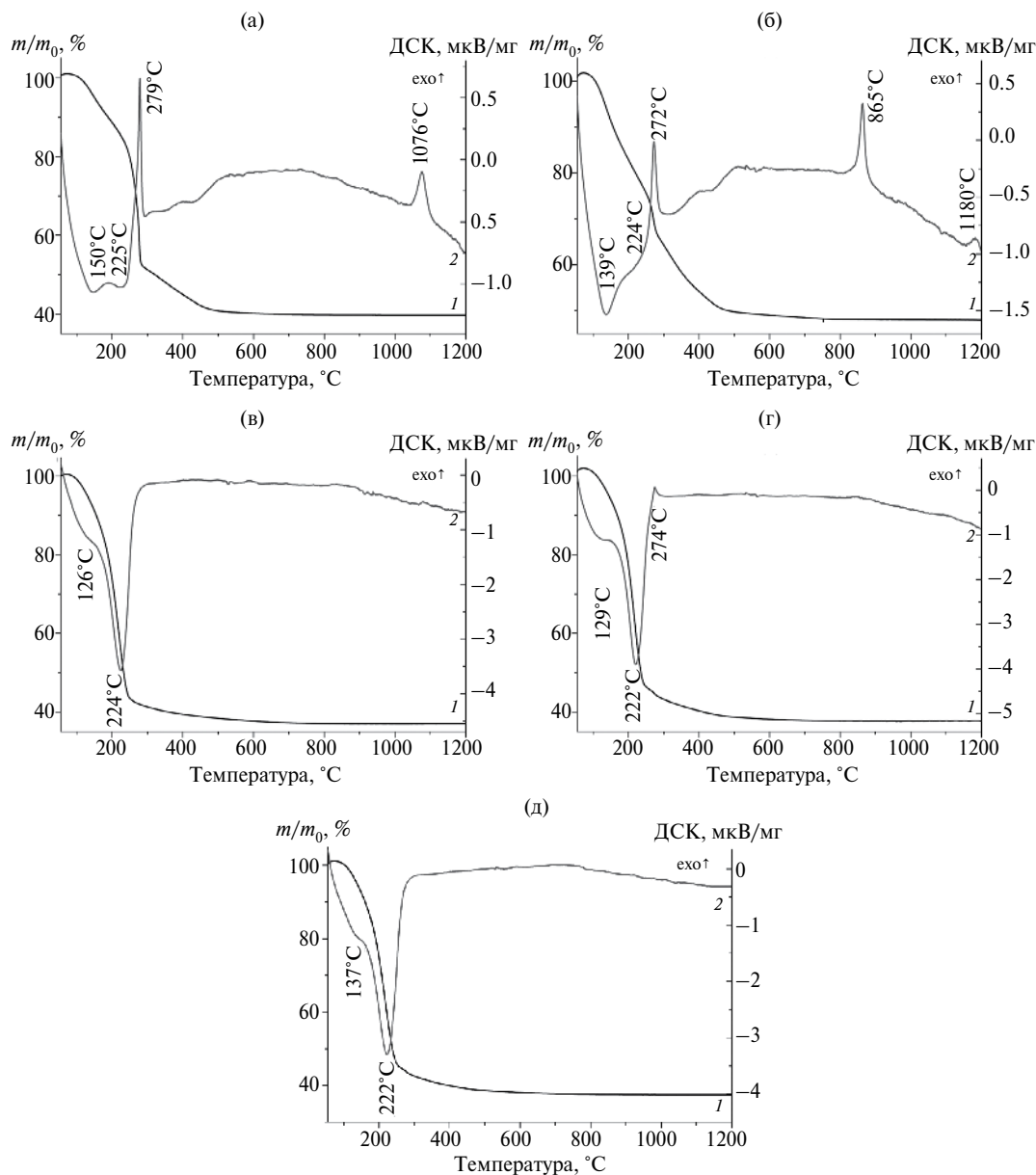


Рис. 3. Кривые ТГ/ДСК порошков ААСН: 1 – ТГ, 2 – ДСК; а – А5, б – А6, в – А7, г – А8, д – А9.

ТГ/ДСК. На рис. 3 приведены кривые ДСК и ТГ, полученные в ходе непрерывного нагревания порошка прекурсора в атмосфере аргона.

Для ДСК-кривых всех образцов характерно наличие двух эндотермических эффектов: при $t = 140\text{--}150^\circ\text{C}$ и при $t = 225^\circ\text{C}$, которые являются результатом удаления поглощенной влаги и разложения прекурсора с образованием аморфного оксида алюминия. Похожие эффекты наблюдаются в работе [28] на кривой ДТА разложения прекурсора ААСН. По сравнению с другими образцами для образца А5 эндотермические пики наиболее выра-

жены, что может быть связано с наличием примеси NH_4NO_3 .

Экзотермические эффекты наблюдаются для образцов А5–А7 и могут свидетельствовать о кристаллизации аморфного оксида алюминия. Вероятно, для образца А5 первый экзоэффект ($t = 279^\circ\text{C}$) возникает в результате превращения аморфного оксида алюминия в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а второй ($t = 1076^\circ\text{C}$) является результатом полного превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ без образования промежуточных фаз. На кривой ДСК образца А6 наблюдаются три экзоэффекта. Первый эф-

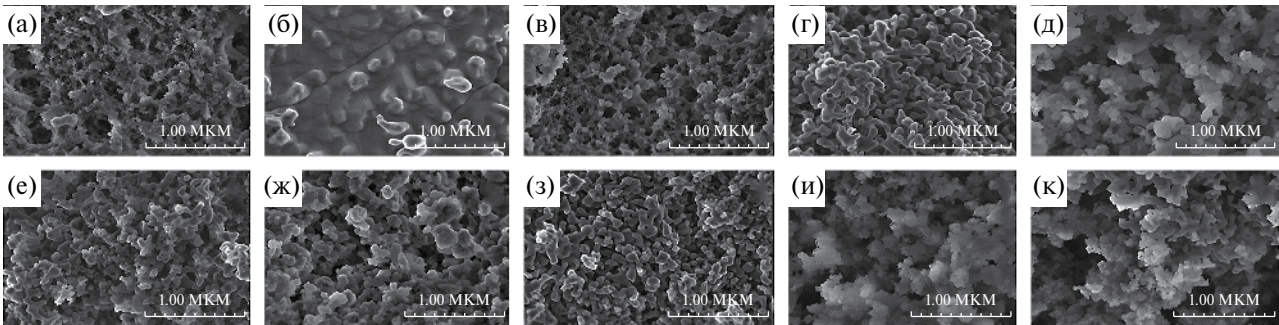


Рис. 4. РЭМ-снимки порошков-прекурсоров и продуктов их термической обработки при $t = 1150^{\circ}\text{C}$

фект, как и для А5, свидетельствует о превращении аморфного Al_2O_3 в кристаллическую фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($t = 272^{\circ}\text{C}$). Второй эффект соответствует переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($t = 865^{\circ}\text{C}$). Третий эффект ($t = 1180^{\circ}\text{C}$) отображает переход фазы $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работе [29] на кривой ТГ/ДСК разложения прекурсора ААСН также наблюдались два экзотермических эффекта: при $t = 889.1$ и 1232.2°C , которые авторы связывают с фазовыми переходами.

Отсутствие экзотермического пика у образцов А8 и А9 при $t = 270\text{--}280^{\circ}\text{C}$ связано с тем, что прекурсоры изначально имели сформированную кристаллическую структуру.

Для ТГ-кривых всех образцов характерна тенденция к убыванию массы с увеличением температуры. Выход на постоянную массу происходит в температурном диапазоне $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$.

РЭМ. На рис. 4 представлены микроснимки полученных прекурсоров и продуктов их термической обработки при $t = 1150^{\circ}\text{C}$. Порошок А5 (рис. 4а) состоит из частиц размером < 25 нм.

В результате прокаливания данного прекурсора (рис. 4б) формируются однородные сильно агломерированные частицы размером $\sim 200\text{--}250$ нм.

Морфология порошка-прекурсора А6 (рис. 4в) характеризуется наличием частиц размером < 25 нм, а также $\sim 50\text{--}100$ нм. Отжиг при 1150°C (рис. 4г) приводит к образованию вытянутых частиц со средней длиной $100\text{--}200$ нм и шириной $\sim 50\text{--}80$ нм соответственно.

Порошок-прекурсор А7 (рис. 4д) содержит преимущественно мелкие частицы размером ~ 50 нм, а также небольшое количество частиц размером $\sim 150\text{--}200$ нм. После прокаливания структура образца (рис. 4е) становится неоднородной, наблюдаются мелкие равноосные частицы размером ~ 50 нм, крупные зерна размером $150\text{--}200$ нм, а также вытянутые частицы со средней длиной $\sim 100\text{--}200$ и шириной $\sim 50\text{--}80$ нм.

В микроструктуре прекурсора А8 (рис. 4ж) наблюдаются частицы размером < 25 нм. После температурной обработки (рис. 4з) также наблюдается однородная структура с размером частиц < 25 нм.

В объеме прекурсора А9 (рис. 4и) наблюдаются частицы размером $\sim 20\text{--}25$ нм, собранные в агломераты размером $\sim 100\text{--}200$ нм. После прокаливания (рис. 4к) структура становится неоднородной, наблюдаются мелкие равноосные частицы размером $\sim 20\text{--}25$ нм, вытянутые частицы со средней длиной $\sim 100\text{--}200$ и шириной $\sim 50\text{--}80$ нм.

Таблица 1. Характеристики порошков оксида алюминия

Название образца	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{БЭТ}}, \text{ нм}$	Название образца	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{БЭТ}}, \text{ нм}$
Образцы-прекурсоры			Образцы после прокаливания при 1150°C		
А5	6	471	А5-1150	3	520
А6	104	29	А6-1150	17	89
А7	149	20	А7-1150	29	53
А8	737	4	А8-1150	33	46
А9	758	4	А9-1150	18	83

С точки зрения морфологии прекурсоры мало отличаются друг от друга. Образцы после прокаливания имеют разную морфологию. Так, для образца А5-1150 характерно образование плотного, жесткого агломерата большого размера. Образец А6-1150 представляет собой частицы с однородной морфологией. Для образцов А7-1150–А9-1150 характерно наличие двух типов частиц. С увеличением pH доля включений увеличивается. Сравнивая с данными РФА, можно сделать предположение, что крупные агломерированные частицы относятся к фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а высокодисперсные – к $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Адсорбционно-структурный анализ (БЭТ). В табл. 1 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства исследуемых образцов.

Средний эквивалентный диаметр частиц был оценен из предположения о сферичной морфологии. Для расчета эквивалентного диаметра частиц образцов А7-1150–А9-1150 в связи с малым количеством вторичной фазы была взята теоретическая плотность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Заметна тенденция к уменьшению удельной площади поверхности с увеличением pH. После прокаливания прекурсоров наблюдается уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$. Отжиг прекурсора с образованием фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к значительному уменьшению площади поверхности. При обжиге прекурсора, в результате которого образовалась смесь фаз, сохраняется структура прекурсора за счет присутствия пористых фаз $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Приведенное в работе [22] значение удельной площади поверхности порошка-прекурсора ААСН, определенное методом БЭТ, составляет $94 \text{ м}^2/\text{г}$. Согласно данным [30], удельная поверхность порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ после прокаливания прекурсора ААСН при $t = 1150^\circ\text{C}$ составляет $15.2 \text{ м}^2/\text{г}$, что близко к полученному нами значению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показывают, что значение кислотности среды оказывает значительное влияние на морфологию и размер порошков оксида алюминия, получаемых методом осаждения. Для интервала значений pH 5–7 характерно формирование аморфного порошка-прекурсора, при pH 8–9 формируется кристаллическая фаза $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$.

Полученные осаждением в кислой среде порошки после обжига при 1150°C представляют собой индивидуальную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В порошках, синтезированных в нейтральной и щелочной сре-

дах, после температурной обработки ($t = 1150^\circ\text{C}$) наблюдаются примеси $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Полученные порошки обладают различными морфологией и размером частиц. Самой высокой дисперсностью и фазовой однородностью обладает порошок Al_2O_3 , осажденный при pH 6.

Синтезированный оксид алюминия может быть использован для изготовления технической керамики различного спектра применения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10113-П).

Работы по ДСК были выполнены в рамках государственного задания ИПФ РАН на выполнение фундаментальных научных исследований на 2024–2026 гг. FFUF-2024-0031. № НИОКТР 1023032800130-3-2.3.2.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elasser C., Elasser T. Codoping and Grain-Boundary Cosegregation of Substitutional Cations in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: A Density-Functional-Theory Study // J. Am. Ceram. Soc. Rev. 2005. V. 88. № 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2004.00056.X>
2. Doremus R.H. Diffusion in Alumina // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. P. 1–17. <https://doi.org/10.1063/1.2393012>
3. Рахаман М.Н. Технология получения керамик; пер. с англ. Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. 741 с.
4. Ruys A. Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications. Woodhead Publishing Series in Biomaterials. 2018. 580 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102442-3.09987-5>
5. Sarin V.K., Mari D., Llanes L., Nebel C.E. Comprehensive Hard Materials. Ceramics. V. 2. Elsevier, 2014. 1774 p. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096527-7.00020-9>
6. Krell A., Klaffke D. Effect of Grain Size and Humidity on Fretting Wear in Fine-Grained Alumina, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, and Zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 5. P. 1139–1146. <https://doi.org/10.1002/chin.199640002>
7. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
8. Krell A., Blank P. The Influence of Shaping Method on the Grain Size Dependence of Strength in Dense Submicrometre Alumina // J. Eur. Ceram. Soc. 1996. V. 16. P. 1189–1200. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(96\)00044-1](https://doi.org/10.1016/0955-2219(96)00044-1)

9. *Krell A.* Improved Hardness and Hierarchic Influences on Wear in Submicron Sintered Alumina // *Mater. Sci. Eng., A.* 1996. V. 209. P. 156–163.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)10155-1](https://doi.org/10.1016/0921-5093(95)10155-1)
10. *Wu Z., Shen Y., Dong Y., Jiang J.* Study on the Morphology of α - Al_2O_3 Precursor Prepared by Precipitation Method // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 467. P. 600–604.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.092>
11. *Sun X., Li J., Zhang F., Qin X., Xiu Zh., Ru H.* Synthesis of Nanocrystalline α - Al_2O_3 Powders from Nanometric Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. № 8. P. 1321–25.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03469.x>
12. *Wang L.* Preparation and Sintering Behaviour of Alumina Powder by Ammonia Precipitation Method // *MATEC Web of Conferences.* 2017. V. 109. P. 02002.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/201710902002>
13. *Kannan T. S., Panda P. K., Jaleel V. A.* Preparation of Pure Boehmite, α - Al_2O_3 and Their Mixtures by Hydrothermal Oxidation of Aluminum Metal // *J. Mater. Sci. Lett.* 1997. V. 16. P. 830–4.
<https://doi.org/10.1023/A:1018538727137>
14. *Suchanek W.L.* Hydrothermal Synthesis of Alpha Alumina (α - Al_2O_3) Powders: Study of the Processing Variables and Growth Mechanisms // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. P. 399–412.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03399.x>
15. *Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В.* Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // *Неорган. материалы.* 2005. Т. 41. № 5. С. 540–547.
16. *Farahmandjou M., Golabiyan N.* Synthesis and Characterization of Alumina (Al_2O_3) Nanoparticles Prepared by Simple Sol-Gel Method // *Mater. Eng. Res.* 2019. V. 1. № 2. P. 40–44. <https://doi.org/10.33971/bjes.24.2.1>
17. *Sharma P.K., Varadan V.V., Varadan V.K.* A Critical Role of pH in the Colloidal Synthesis and Phase Transformation of Nano Size α - Al_2O_3 with High Surface Area // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. № 5. P. 659–666.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00191-7)
18. *Fatemeh M., Hasmaliza M., Luqman Ch.* Preparation of Nano-Scale α - Al_2O_3 Powder by the Sol-Gel Method // *Ceramics - Silikaty.* 2011. V. 55. № 4. P. 378–383.
19. *Turova N.Y., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I.* The Chemistry of Metal Alkoxides. N. Y.: Springer Science & Business Media, 2002. 568 p.
<https://doi.org/10.1007/b113856>
20. *Hu X.F., Liu Y.Q., Tang Z., Li G.C.* Fabrication of High-Surface-Area γ -Alumina by Thermal Decomposition of AACH Precursor Using Low-Temperature Solid-State Reaction // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 12. P. 4271–4277.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.09.019>
21. *Huiying G., Zhiyong L., Peng Z.* Green Synthesis of Nanocrystalline α - Al_2O_3 Powders by Both Wet-Chemical and Mechanochemical Methods // *Mod. Phys. Lett. B.* 2018. V. 32. № 8. P. 1850109.
<https://doi.org/10.1142/S0217984918501099>
22. *Ma C.-C., Zhou X.-X., Xu X., Zhu T.* Synthesis and Thermal Decomposition of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH) // *Mater. Chem. Phys.* 2001. V. 72. P. 374–379.
[https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00313-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00313-3)
23. *Mehdi H.D., Kadem W. M., Jasim A.N.* The Effect of pH on the Structural Properties of Crystalline Alpha Alumina Powders Synthesized by Co-Precipitation Method // *IJNeaM.* 2020. V. 13. № 2. P. 351–360.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.01.044>
24. *Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.* Characterization of the Properties of Thin Al_2O_3 Films Formed on Structural Steel by the Sol-Gel Method // *Condens. Matter Interphases.* 2020. V. 22. № 1. P. 39–47.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2527>
25. *Alves A.K., Berutti F.A., Bergmann C. P.* The Effects of pH on the Preparation of Alumina by Sol-Gel Process // *Part. Sci. Technol.* 2005. V. 23. P. 351–360.
<https://doi.org/10.1080/02726350500212913>
26. *Scholz G., Stosser R., Klein J.* Local structural orders in nanostructured Al_2O_3 prepared by high-energy ball milling // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. V. 14. P. 2101–2117.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00541-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00541-5)
27. *Takeo I., Shuzo K.* Crystal Structure of NH_3 -dawsonite // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1978. V. 86. № 999. P. 509–512.
https://doi.org/10.2109/jcersj1950.86.999_509
28. *Morinaga K., Torikai T., Nakagawa K., Fujino S.* Fabrication of Fine α -Alumina Powders by Thermal Decomposition of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH) // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 4735–4741
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00265-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00265-2)
29. *Zhu Zh., Sun H., Liu H., Yang D.* PEG-directed hydrothermal synthesis of alumina nanorods with mesoporous structure via AACH nanorod precursors // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. № 1. P. 46–50.
<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3886-9>
30. *Mirzajany R., Alizadeh M., Rahimpour M.R., Saremi M.* Seed-Assisted Hydrothermally Synthesized AACH as the Alumina Precursors // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 221. P. 188–196.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.083>

УДК 546.77:546.772

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДА МОЛИБДЕНА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$

© 2024 г. К. Б. Подболотов^{1, *}, Ю. А. Егорова¹, Л. В. Доготарь¹,
С. В. Василевич², А. Н. Асадчий³

¹Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,
ул. Академика Купревича, 10, Минск, 220084 Беларусь

²Белорусская государственная академия авиации, ул. Уборевича, 77, Минск, 220096 Беларусь

³Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси, ул. Академическая, 15, корп. 2, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: k.podbolotov@yahoo.com

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 24.05.2024 г.

Принята к публикации 27.05.2024 г.

Приведены сведения по термохимическому синтезу карбида молибдена на основе системы $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ при различных соотношениях компонентов. Проведены термодинамические расчеты и установлены область составов 10–20 молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония и соотношения восстановителя и окислителя (φ), равные 1.5–4.0, вероятного протекания экзотермических процессов с формированием карбида молибдена. При проведении синтеза установлено, что взаимодействие в системе молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин включает несколько стадий, при этом основной экзотермический процесс наблюдается по достижении температуры 120–180°C. Карбид молибдена образуется при $\varphi \geq 6.5$ после термической обработки при 1000°C в инертной атмосфере. При синтезе формируется мелкокристаллическая структура из частиц размерами около 100–200 нм. Полученные материалы на основе карбида молибдена проявляют каталитическую активность в процессах конверсии продуктов неполного сгорания биотоплива (пиролизные смолы). При добавлении полученных материалов к пиролизной смоле в пропорции 1/10 скорость ее конверсии увеличивается (параметр скорости повышается в 2–10 раз) при снижении средней температуры процесса на 50–100°C, а энергия активации процесса снижается от 82 до 52–65 кДж/моль.

Ключевые слова: карбид молибдена, молибден, оксиды молибдена, синтез горением растворов, термическое восстановление

DOI: 10.31857/S0002337X24060071, EDN: MSPDUF

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды переходных металлов находят широкое применение в промышленности благодаря комплексу важных свойств, таких как высокая температура плавления, хорошая проводимость, термостабильность, коррозионная стойкость, износостойкость и каталитическая активность. Такие свойства делают их пригодными в качестве материалов для машиностроительной отрасли, преобразования и хранения энергии, в гетерогенном катализе [1, 2].

Благодаря платиноподобной каталитической активности карбид молибдена стали широко использовать в различных каталитических реакциях. В частности, карбид молибдена показал хорошие каталитические характеристики в синтезе Фишера–Тропша [3], риформинге/разложении метанола [4, 5], дегидрировании углеводородов [6, 7], гидроочистке [8–10], реакциях

выделения водорода [11–13] и других процессах [14–18].

Традиционно Mo_2C получают при высоких температурах путем прямого науглероживания порошков молибдена или оксида молибдена. Структура и размер кристаллитов карбидов, а также морфология частиц в основном зависят от температуры синтеза, времени, типа и концентрации источника углерода [19].

В настоящее время разработан ряд методов получения карбидов молибдена: температурно-программируемое восстановление [20, 21], карботермическое восстановление водородом [22, 23], химическое осаждение из паровой фазы, плазменный синтез или электрохимическое восстановление [24–26] и др.

Сравнительно новым способом синтеза наноразмерного карбида молибдена является ме-

тод синтеза горением растворов (SCS), который включает самоподдерживающиеся окислительно-восстановительные реакции в растворе или золь–гель-системе. Такая форма горения позволяет обеспечивать уникальные характеристики синтезируемых материалов: смешивание компонентов на атомарном (молекулярном) уровне, высокую удельную поверхность, нанокристаллическое строение и др.

Подход SCS был использован для синтеза большого числа бинарных и сложных оксидных соединений [27–30] и некоторых переходных металлов (Ni, Cu, Fe) и сплавов [31–33], а также карбидов.

Целью настоящей работы является изучение продуктов термоллиза системы $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – NH_4NO_3 – $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ при различных соотношениях компонентов для получения карбида молибдена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема установки, применяемой для реализации процесса синтеза, приведена на рис. 1. Установка

представлена вакуумной камерой с возможностью термического нагрева материалов, регулируемым устройством подачи и откачки газов, клапаном выпуска газа, контроллером температуры, вводом термопар и выводом сигнала на аналого-цифровой преобразователь и ЭВМ.

В качестве исходных компонентов применялись: аммоний молибденовокислый (парамолибдат аммония, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, “ч.”), аммоний азотнокислый (нитрат аммония, NH_4NO_3 , “ч.”), а также гексаметиленetetрамин (уротропин, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, “ч.”). В качестве инертного газа использовался аргон марки 4.8 (99.998%).

При расчетах исходных составов для определения количества органического восстановителя полагалось, что процесс идет по следующим стадиям.

1. Разложение парамолибдата аммония. Реакция протекает при температуре 350–450°C:

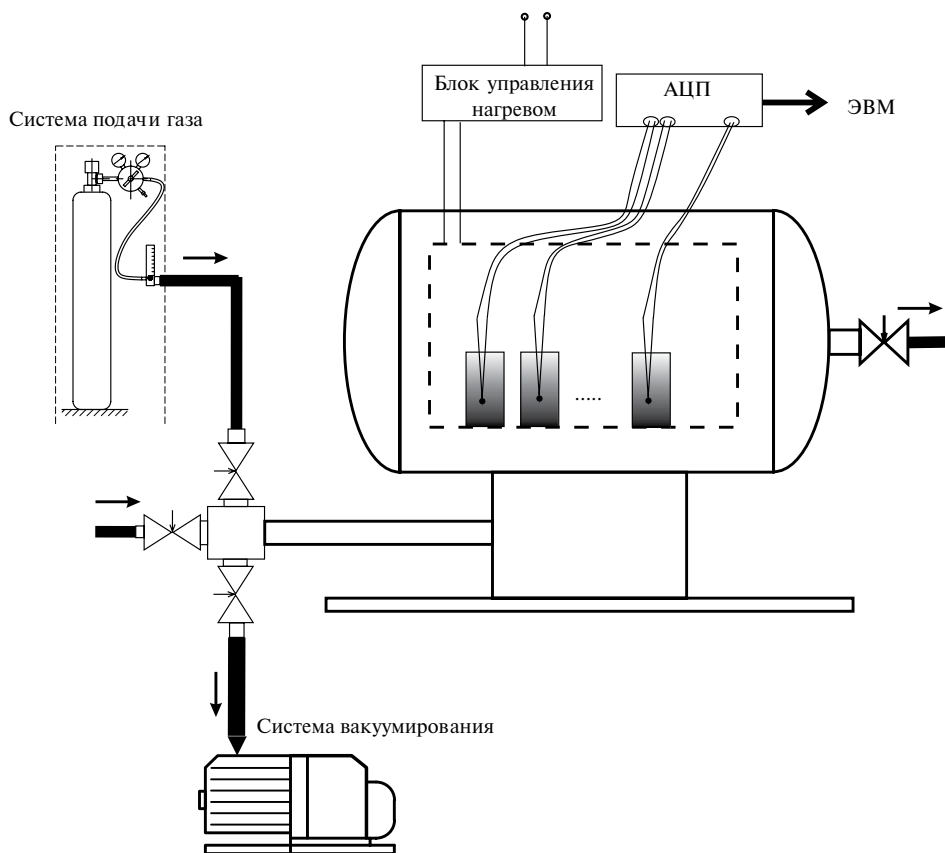
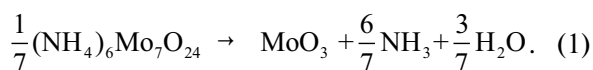
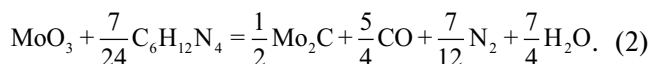
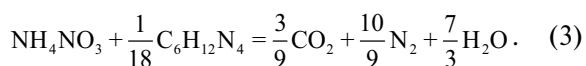


Рис. 1. Схема установки для синтеза материалов.

2. Взаимодействие восстановителя и оксида молибдена:



3. Взаимодействие восстановителя и нитрата аммония:



Коэффициенты уравнения при органических соединениях отвечают отношению восстановителя к окислителю при стехиометрических условиях протекания реакций. При изменении данного соотношения возможна реализация процесса в условиях как недостатка, так и избытка восстановителя. Поэтому в расчетах также используют коэффициент φ — отношение восстановителя к окислителю.

Отношение восстановителя к окислителю отвечает за взаимодействие, так при $\varphi = 1$ предполагается стехиометрическое протекание реакции, при $\varphi > 1$ процесс идет с участием окислителей, а при его недостатке — с образованием углерода, монооксида углерода и других продуктов неполного окисления органических соединений. В реальных условиях стехиометрическое протекание реакции маловероятно, кроме того присутствует кислород воздуха (адсорбированный, примесный и др.), поэтому принимается $\varphi > 1$.

Для реализации синтеза материалов на основе карбидов молибдена готовили раствор, включающий парамолибдат, нитрат аммония как окислитель и уротропин в качестве восстановителя. Количественное содержание компонентов для приготовления раствора рассчитывалось исходя из следующих условий: соотношение парамолибдат аммония : нитрат аммония в интервале 1 : 10–1 : 50 молей; $\varphi = 1.5$ –10.0. В качестве растворителя использовалась деионизированная вода.

Приготовление раствора осуществлялось растворением в воде компонентов при температуре 50–60°C и постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки (1000 об./мин) с последующей выдержкой раствора в течение 1 ч. Полученный раствор помещался в стаканы из термостойкого стекла и сушился при 100°C до удаления влаги. При этом формируется гель, состоящий из нитратсодержащих аммонийных органических комплексных соединений молибдена. Полученный измельченный сухой гель в стаканах помещался в установку для синтеза. После чего проводилось вакуумирование и наполнение установки аргоном

до избыточного давления 0.2 атм. Для инициирования процесса синтеза установка разогревалась до температуры 600°C со скоростью 20°C/мин. При этом непрерывно шла продувка аргоном с расходом 1–2 л/мин при поддержании постоянного давления в установке. По завершении нагрева и до полного остывания все клапаны перекрывались.

Также в установке проводилась повторная термообработка синтезированных материалов с целью исследования структурно-фазовых изменений. Повторная термообработка проводилась в графитовых тиглях в атмосфере аргона при давлении 0.5 атм, температура составляла 1000°C, время выдержки — 4 ч.

Записи профилей горения проводились с термодатчиками ХА посредством модуля аналогового ввода ОВЕН МВ110-224.8А, подключенного к компьютеру. Регистрация велась термодатчиками, расположенными в объеме порошка у дна стакана (без касания). Регистрация сигнала в координатах температура–время начиналась с момента начала подъема температуры и завершалась после окончания процесса горения и выхода профиля на постоянную температуру.

Синхронный термический анализ выполнялся на приборе NETZSCH STA 2500 по следующим режимам: 20°C/5.0°C/мин/100°C и 100°C/10.0°C/мин/1000°C в потоке аргона 50 мл/мин.

После извлечения синтезированных материалов их исследовали методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального анализа, сканирующей электронной микроскопии.

Запись дифрактограмм проводилась на установке GNR Explorer с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ$ – 100° с шагом 0.1° и накоплением импульсов в течение 2 с. Для идентификации кристаллических фаз использовалась международная картотека PDF-2004. Расчет областей когерентного рассеяния (ОКР), микронапряжений и обработка данных проводились при помощи пакета программ HighScore Plus 3.0.

Микроструктуру изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения TESCAN MIRA3 с системой рентгеноспектрального микроанализа EDX Ultim Max 100 Oxford Ins.

Для термодинамического анализа процессов экзотермического синтеза в адиабатическом режиме использовалась универсальная программа “ИС-МАН-ТЕРМО” (ИСМАН РАН, Черноголовка).

В данных программах реализован поиск равновесного состава гетерофазной многокомпонентной системы, который осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданных исходном составе и термодинамическом режиме (изобарно-изотермическом, изохорно-изотермическом, адиабатическом и др.).

Каталитическую активность порошков определяли в отношении процессов конверсии (доокисления) в изотермических условиях при температурах 300, 350 и 400°C продуктов неполного сгорания биотоплива (пиролизные смолы), полученных путем термоконверсии березовой щепы при температуре 600°C с последующим быстрым охлаждением до 200°C. Основной состав смолы: бензойный альдегид, μ -диоксibenзол, бензофенон, 5-хлор-2-гидроксibenзальдегид, имин (основание Шиффа), 2,2-метилпропил-изобутилимин, 2-метилциклопентилизобутилимин, 2,2-диметилдифенил.

Скорость термического разложения пиролитической смолы определялась следующим образом. Образец смолы массой около 1 г наливался в керамическую емкость и помещался в печь, позволяющую поддерживать постоянную температуры среды в интервале температур 500–1300°C с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Образцы смол выдерживались при заданной постоянной температуре. После выдержки в течение установленного времени кювета извлекалась из печи и взвешивалась. При каталитической конверсии в смолу добавляли катализатор массой около 0.1 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ синтеза проводился в системах молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин без учета влияния воды при различных соотношениях молибдат аммония : нитрат аммония и восстановитель : окислитель, что позволяет определить максимальную температуру горения в адиабатических условиях и области с нужным фазовым составом. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

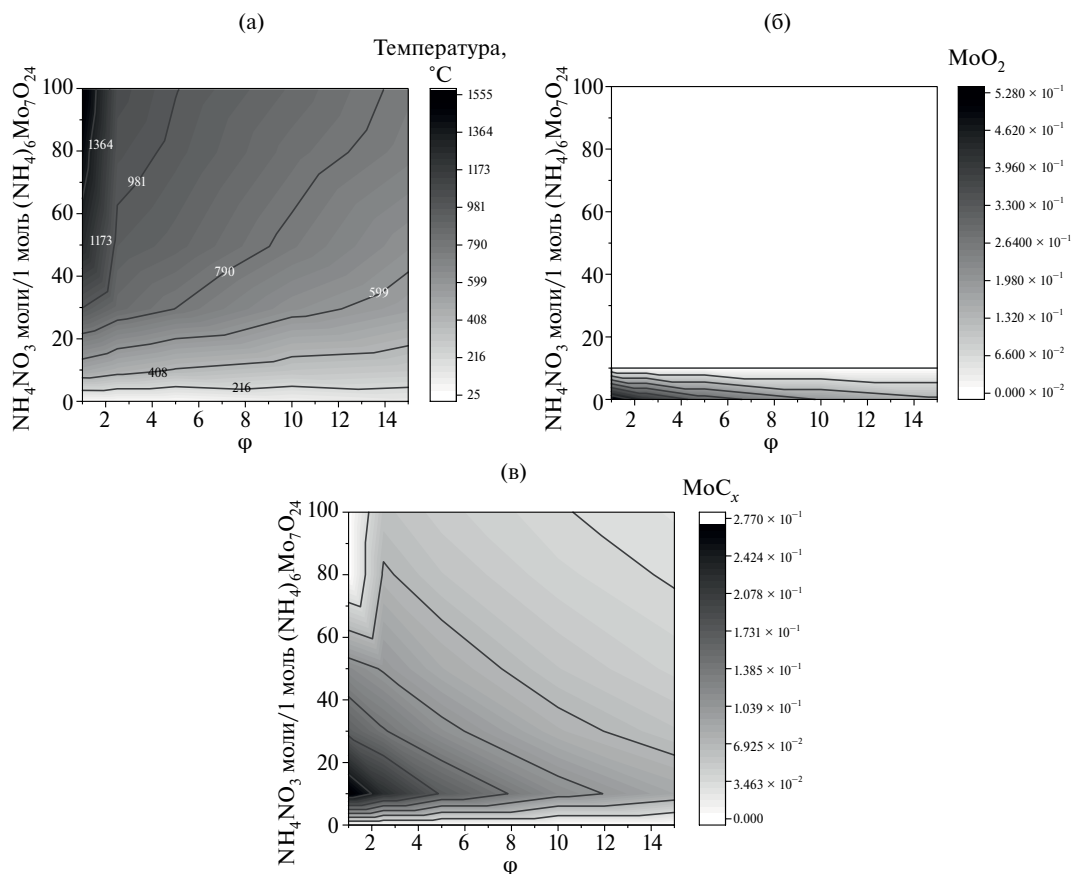


Рис. 2. Данные термодинамических расчетов для систем молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин.

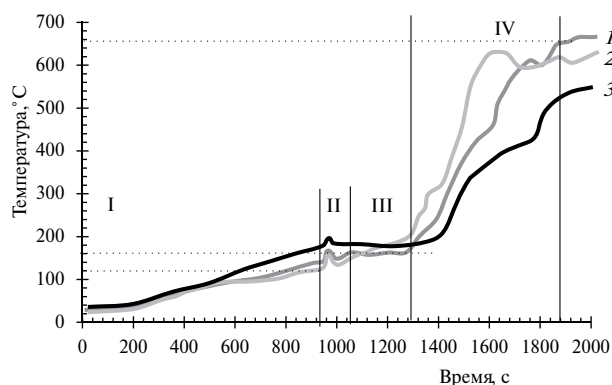


Рис. 3. Температурно-временные профили реакций при количестве молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония: 10 (1), 30 (2), 50 (3).

По данным расчетов, максимальные адиабатические температуры горения составов достигают 1550°C и отвечают областям с малыми значениями $\varphi = 1-2.5$. При этом количество карбидов молибдена также максимально в области $\varphi = 1-4$, что, предположительно, связано с достаточным экзотер-

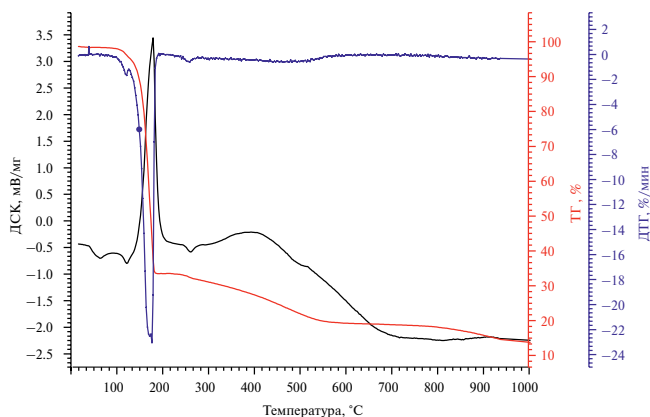


Рис. 4. Данные синхронного термического анализа.

мическим эффектом для протекания процесса восстановления оксидов молибдена и формирования карбидов. Повышение количества вводимого нитрата аммония приводит к увеличению температуры горения, однако количество образующихся карбидов молибдена максимально при содержании 10 молей

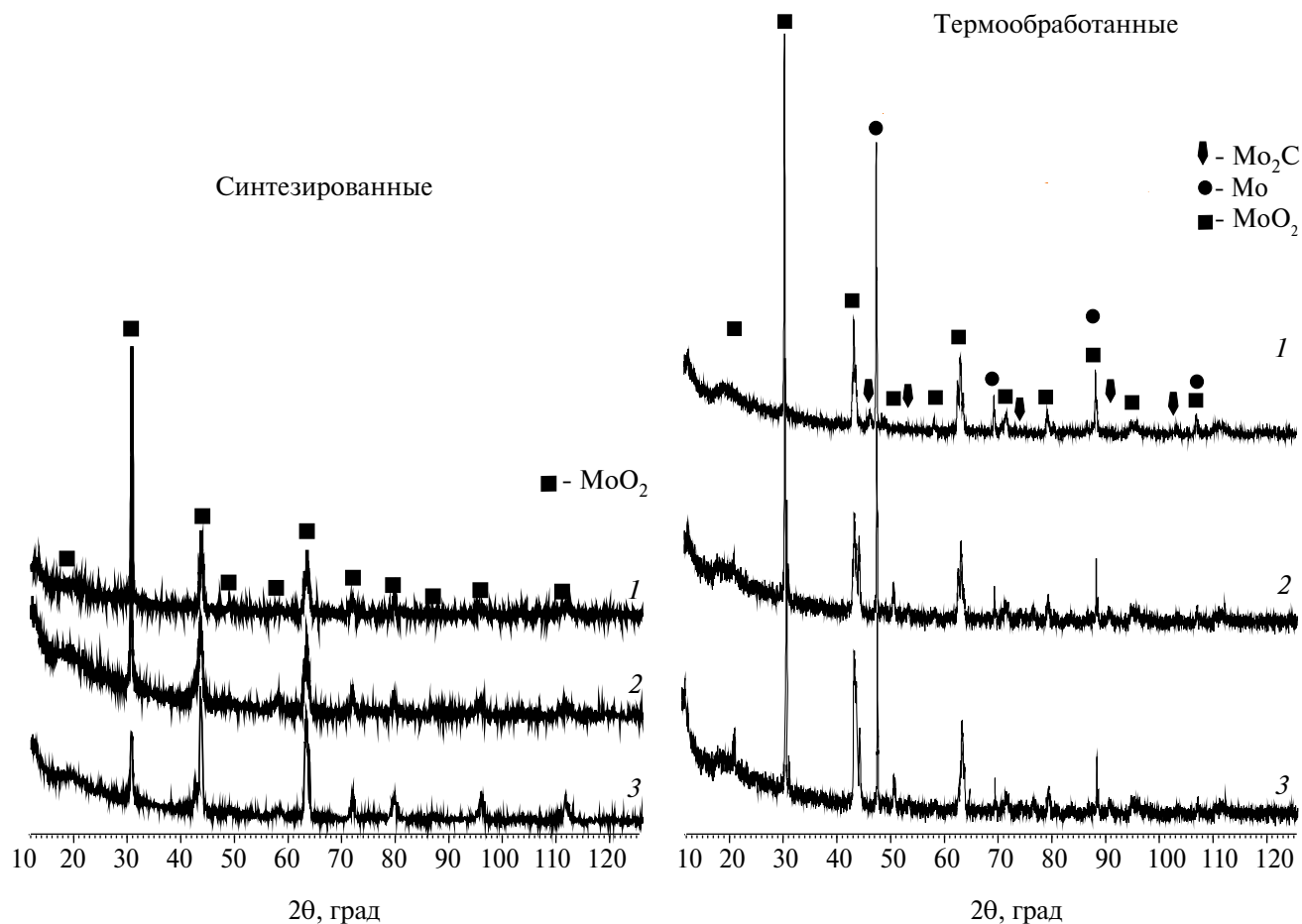


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных при количестве молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония: 10 (1), 30 (2), 50 (3) и $\varphi = 2.5$.

нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония.

Анализ расчетного состава газообразных продуктов синтеза показывает, что формируется смесь, состоящая из аммиака, оксидов углерода (CO, CO₂), паров воды и азота. Твердая фаза представлена, кроме отмеченных оксида и карбидов молибдена, углеродом и, при определенных соотношениях, молибденом.

Следует отметить, что, в отличие от термодинамического расчета, в реальных условиях реакционное взаимодействие происходит в условиях обмена энергией и веществом с окружающей средой. При этом температура процесса и продукты взаимодействия могут отличаться от расчетных.

Температурно-временные профили записаны для исходных смесей с фиксированным отношением восстановителя к окислителю $\varphi = 2.5$ (рис. 3).

Анализ профилей горения показал, что при взаимодействии в системе молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин можно выделить следующие стадии. I начинается с начала нагрева и продолжается до температуры около 120–180°C, на этой стадии происходит удаление остаточной влаги и частичная дегидратация комплексов, продолжительность стадии составляет 900–950 с; II продолжается до 120–180°C, на кривых наблюдается экзотермический процесс,

связанный с началом взаимодействия нитрата аммония и уротропина. Стадия III выделяется слабым ростом температуры до 180–200°C и, видимо, связана с протеканием процессов частичного термоллиза органических соединений с выделением воды. По достижении 190–220 °C начинается IV стадия, наблюдается достаточно резкий подъем температуры, который связан с началом экзотермического процесса с участием остаточного нитрата аммония, а также оксида молибдена, образующегося при разложении молибдата аммония и уротропина. При этом максимальная температура составляет 660°C. Как видно из результатов, реакции малоэкзотермичны и температура в процессе взаимодействия ограничивается нагреваемым пространством установки.

Синхронный термический анализ при $\varphi = 2.5$ (рис. 4) показал, что экзотермическая реакция начинается около 100°C и протекает с большой потерей массы ввиду разложения и газовыделения при взаимодействии компонентов.

Результаты анализа рентгеновских дифрактограмм полученных материалов представлены на рис. 5. В результате синтеза формируется материал (прекурсор) с четко выраженной кристаллической фазой оксида молибдена. Дальнейшая термообработка приводит к формированию карбида молибдена, однако наблюдается также образование молиб-

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального анализа полученных материалов, приведенные к 1 молю молибдена

Количество молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония	После синтеза				После термообработки			
	C	N	O	Mo	C	N	O	Mo
10	1.04	0.58	1.95	1.00	0.66	0.29	0.60	1.00
30	1.22	0.38	2.14	1.00	0.58	0.12	0.58	1.00
50	1.03	1.01	1.18	1.00	0.50	0.08	0.49	1.00

Таблица 2. Данные рентгеноспектрального анализа материалов, полученных при различных φ , приведенные к 1 молю молибдена

Номер	φ	После синтеза				После термообработки			
		C	N	O	Mo	C	N	O	Mo
1	2.5	0.72	0.14	1.93	1.00	0.61	0.04	1.91	1.00
2	4.5	0.95	0.43	2.16	1.00	0.82	0.04	2.22	1.00
3	5.5	1.15	0.29	1.39	1.00	0.99	0.04	0.27	1.00
4	6.5	2.56	0.26	0.66	1.00	1.47	0.04	0.11	1.00
5	8.0	4.42	0.38	0.85	1.00	2.86	0.03	0.18	1.00
6	10.0	6.92	0.44	0.82	1.00	4.87	0.04	0.21	1.00

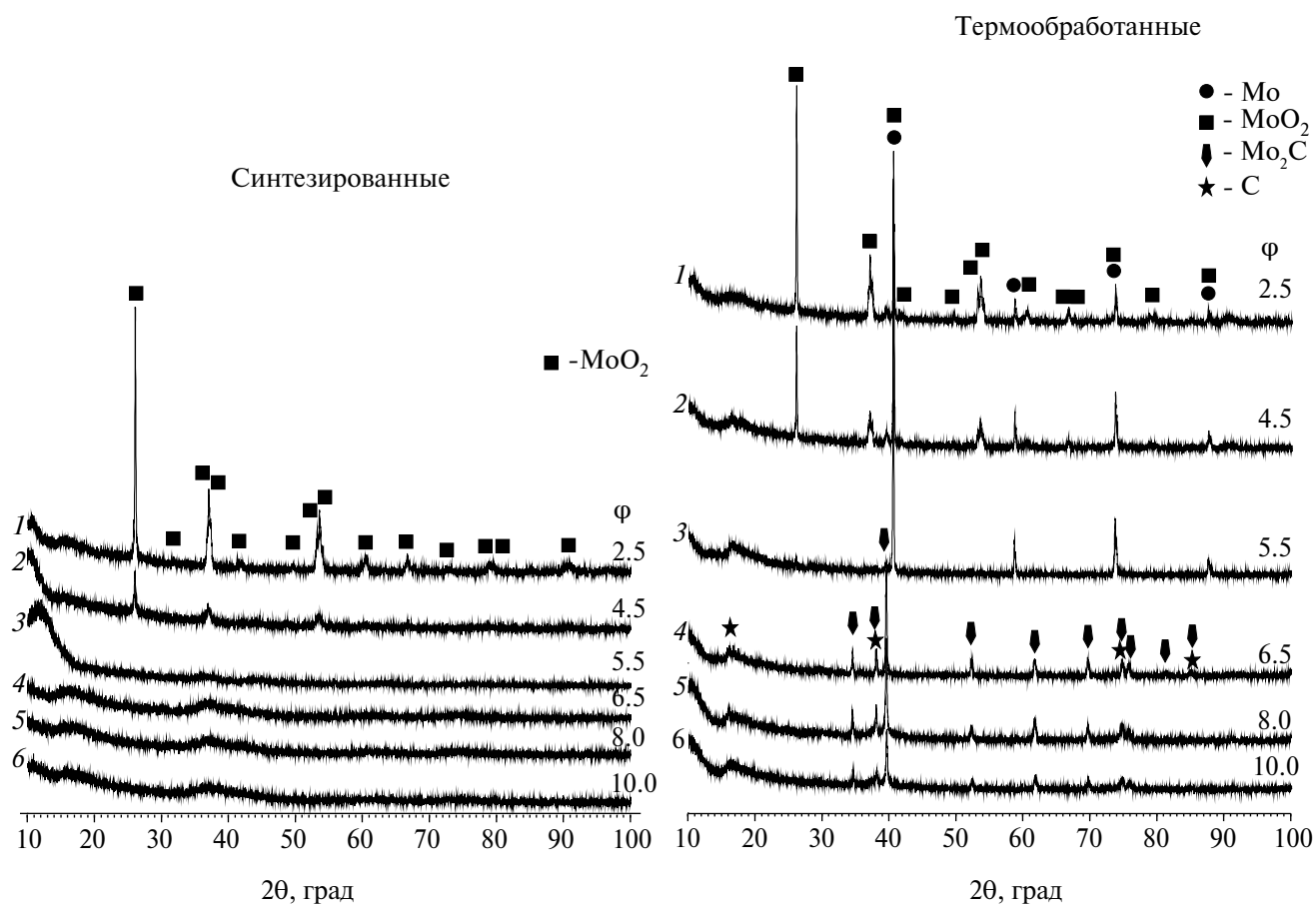


Рис. 6. Дифрактограммы образцов, полученных при различном ϕ .

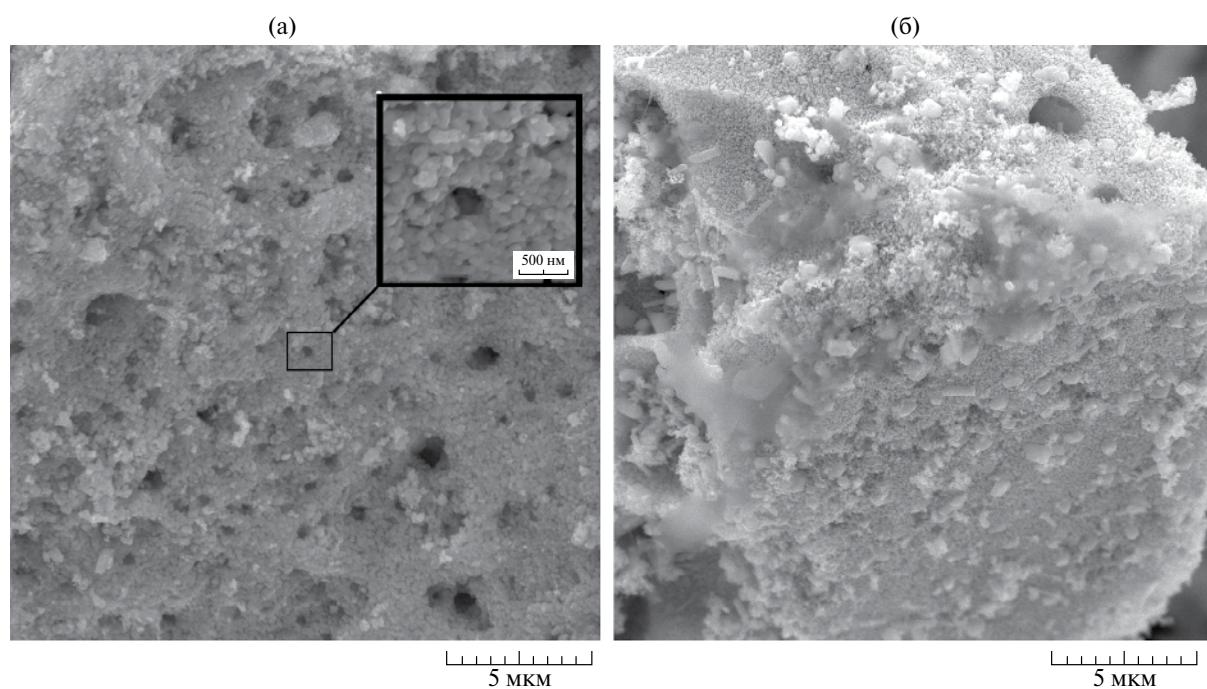
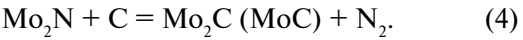


Рис. 7. Микрофотографии образца, полученного в результате экзотермической реакции (а) и после термообработки (б).

дена и нитрида молибдена. Молибден образуется при восстановлении оксида молибдена углеродом, присутствующим в прекурсор в аморфном виде.

Данные рентгеноспектрального анализа полученных материалов в пересчете моля элемента (С, N, O) на 1 моль молибдена приведены в табл. 1. По данным рентгеноспектрального анализа, присутствие азота фиксируется во всех образцах. Однако после термообработки его количество резко снижается, что, возможно, связано с наличием остаточных азотсодержащих термодеструктурированных органических соединений после протекания синтеза прекурсора, которые при термообработке разлагаются. Также возможно взаимодействие ни-

трида молибдена, находящегося в аморфной фазе, и углерода с формированием карбидов и азота



Кроме того, нитрид молибдена разлагается при нагревании до температуры около 895°С [34].

Из вышеприведенных исследований следует, что для повышения количества карбида молибдена необходимо увеличить содержание восстановителя. Исследование фазового состава материалов, полученных при соотношении 10 молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония и $\varphi = 2.5\text{--}10$ (рис. 6), показало, что при $\varphi \geq 5.5$ синтезированный материал имеет

Таблица 3. Параметры кристаллической решетки и количественный фазовый состав полученных материалов

Кристаллическая фаза	Mo	MoO ₂	Mo ₂ C	Mo ₂ C	C
Номер по ICSD	03-065-7442	01-086-0135	01-077-0720	00-035-0787	01-089-8488
Пр. гр.	<i>Im$\bar{3}m$</i> (229)	<i>P2₁/c</i> (14)	<i>Pca2₁</i> (29)	<i>P6₃/mmc</i> (194)	<i>Cmma</i> (67)
1 (φ = 2.5)					
Содержание, мас. %	16.7	82.9	0.4	—	—
a, Å	3.14743	5.544343	6.022	—	—
b, Å	3.14743	4.853366	4.725	—	—
c, Å	3.14743	5.624291	5.195	—	—
α, град	90	90	90	—	—
β, град	90	119.6	90	—	—
γ, град	90	90	90	—	—
V, Å ³	31.17944	131.5063	147.8183	—	—
2 (φ = 4.5)					
Содержание, мас. %	44.9	43.0	12.1	—	—
a, Å	3.147424	5.54382	6.04542	—	—
b, Å	3.147424	4.85321	4.74369	—	—
c, Å	3.147424	5.62668	5.19974	—	—
α, град	90	90	90	—	—
β, град	90	119.6544	90	—	—
γ, град	90	90	90	—	—
V, Å ³	31.17927	131.5596	149.1163	—	—
3 (φ = 5.5)					
Содержание, мас. %	94.1	0	5.9	—	—
a, Å	3.14735	5.5404	6.02106	—	—
b, Å	3.14735	4.857	4.72587	—	—
c, Å	3.14735	5.626	5.1967	—	—
α, град	90	90	90	—	—
β, град	90	119.688	90	—	—
γ, град	90	90	90	—	—

Таблица 3. Окончание

Кристаллическая фаза	Mo	MoO ₂	Mo ₂ C	Mo ₂ C	C
$V, \text{\AA}^3$	31.1771	131.5214	147.8707	—	—
4 ($\varphi = 6.5$)					
Содержание, мас. %	—	—	—	100	—
$a, \text{\AA}$	—	—	—	3.00996	—
$b, \text{\AA}$	—	—	—	3.00996	—
$c, \text{\AA}$	—	—	—	4.74017	—
α , град	—	—	—	90	—
β , град	—	—	—	90	—
γ , град	—	—	—	120	—
$V, \text{\AA}^3$	—	—	—	37.19171	—
5 ($\varphi = 8.0$)					
Содержание, мас. %	—	—	—	98.1	1.9
$a, \text{\AA}$	—	—	—	3.01013	4.57500
$b, \text{\AA}$	—	—	—	3.01013	5.30400
$c, \text{\AA}$	—	—	—	4.74139	5.63500
α , град	—	—	—	90	90
β , град	—	—	—	90	90
γ , град	—	—	—	120	90
$V, \text{\AA}^3$	—	—	—	37.20554	136.7378
6 ($\varphi = 10.0$)					
Содержание, мас. %	—	—	—	82.3	17.7
$a, \text{\AA}$	—	—	—	3.01027	4.604008
$b, \text{\AA}$	—	—	—	3.01027	5.29234
$c, \text{\AA}$	—	—	—	4.74215	5.61934
α , град	—	—	—	90	90
β , град	—	—	—	90	90
γ , град	—	—	—	120	90
$V, \text{\AA}^3$	—	—	—	37.215	136.9229

рентгеноаморфную структуру. Термообработка прекурсора, полученного при $\varphi = 5.5$, позволяет синтезировать материал, содержащий более 90% молибдена и около 7% карбида молибдена. При $\varphi \geq 6.5$ после термообработки материал состоит из кристаллической фазы карбида молибдена.

Данные рентгеноспектрального анализа материалов, полученных при различных φ , в пересчете моля элемента (C, N, O) на 1 моль молибдена приведены в табл. 2.

Исследование прекурсоров (рис. 7), полученных в результате экзотермической реакции при $\varphi = 6.5$ и 10 молях нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония после их термообработки, свидетельству-

ет о формировании мелкокристаллической структуры из частиц размерами 100–200 нм.

Методом полнопрофильного анализа Ритвельда дифрактограмм получены данные о структурном состоянии и количественном составе материалов после термообработки прекурсоров (табл. 3).

Данные по каталитической активности полученных порошков различного состава приведены на рис. 8. Исходя из полученных результатов наилучшие показатели каталитической активности в отношении конверсии (доокисления) продуктов неполного сгорания биотоплива (пиролизные смолы) у катализаторов 4–6, которые имеют максимальное содержание карбида молибдена. Наблюдалось зна-

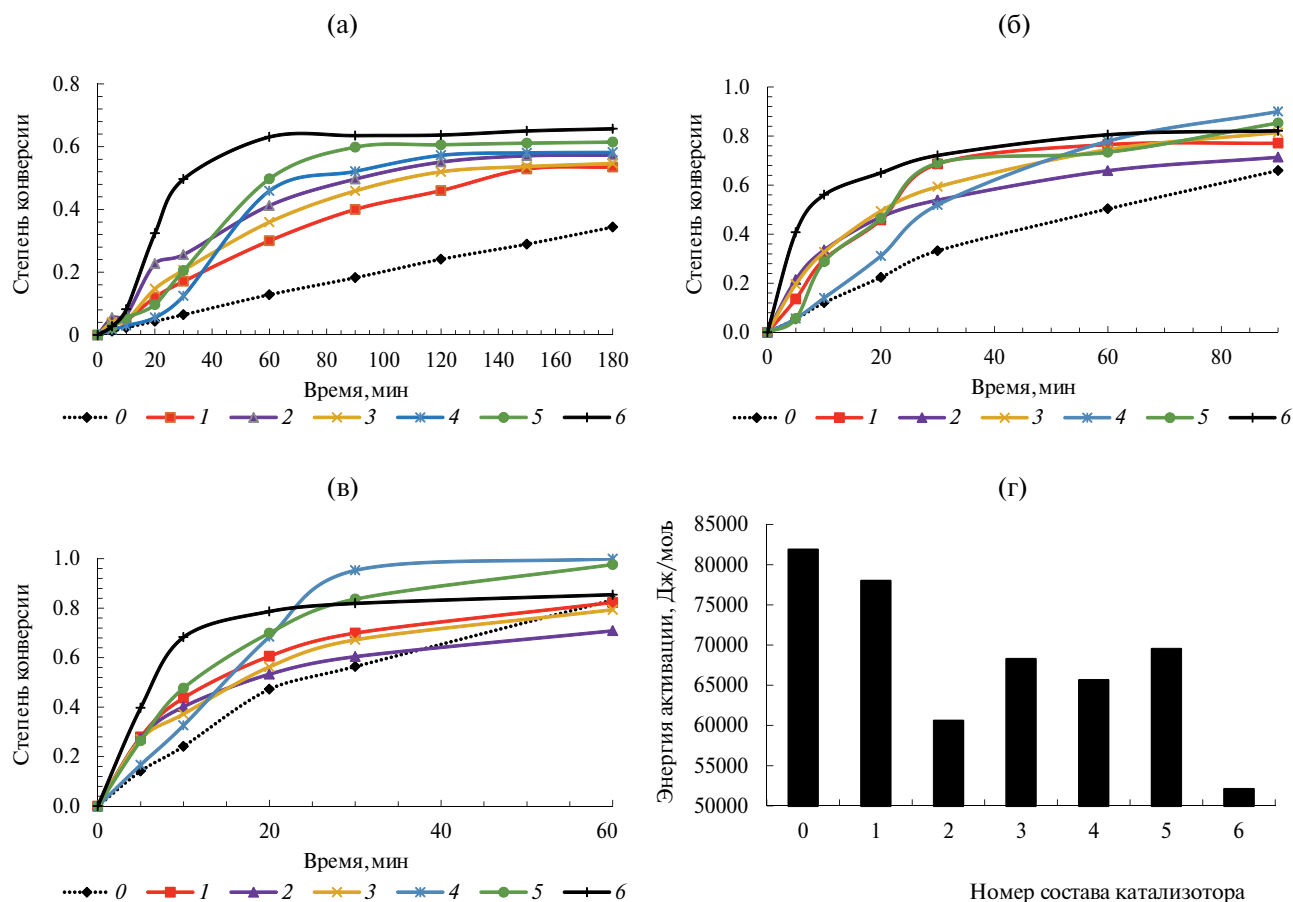


Рис. 8. Каталитическая активность материалов (степень конверсии) при 300 (а), 350 (б), 400°С (в) и энергия активации процесса (г) (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2).

чительное увеличение скорости конверсии пиролизных смол при добавлении к ним каталитических материалов в пропорции 1/10 (параметр скорости повышался в 2–10 раз). При этом энергия активации процесса снижается от 81890 Дж/моль в отсутствие катализатора (состав 0) до 52080 Дж/моль в случае катализатора 6. Порошки 2–5 снижают энергию активации до 60000–70000 Дж/моль.

Таким образом, полученные порошки карбида молибдена обладают каталитической активностью в отношении процессов доокисления продуктов неполного сгорания биотоплива и могут найти широкое применение при их утилизации и очистке элементов оборудования термохимической конверсии биомассы, а также разработке перспективных каталитических комплексов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения материала, содержащего карбид молибдена, при комбинации процессов горения растворов и последующего контролируемого нагрева.

С помощью термодинамических расчетов выделена область составов вероятного протекания экзотермических процессов с формированием карбида молибдена, ограниченная соотношением 10–20 молей нитрата аммония на 1 моль молибдата аммония и $\varphi = 1.5–4.0$.

Анализ температурно-временных профилей горения показал, что взаимодействие в системе молибдат аммония–нитрат аммония–уротропин развивается в несколько стадий, при этом основной экзотермический процесс наблюдается по достижении температуры 120–180°С.

При формировании фазового состава важную роль играют соотношения восстановителя и окислителя. Однофазный карбид молибдена получен при соотношении восстановителя и окислителя $\varphi \geq 6.5$ после термической обработки прекурсора.

В результате синтеза формируется мелкокристаллическая структура материала, представленная частицами размером около 100–200 нм. При этом термообработка практически не оказывает влияния на структуру продуктов.

Полученные материалы из карбида молибдена показали эффективность в отношении конверсии (доокисления) продуктов неполного сгорания биотоплива (пролизной смолы) (энергия активации процесса снижается от 81890 до 52080 Дж/моль). Возможно снижение средней температуры процесса на 50–100°С при повышении скорости конверсии.

Полученные материалы могут быть использованы в различных областях, в том числе при создании каталитических систем.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oyama S.T. The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. N. Y.: Chapman & Hall, 1996. 536 p.
2. Pierson H.O. Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications. N. J.: Noyes, 1996. 362 p.
3. Schaidle J.A., Thompson L.T. Fischer–Tropsch Synthesis over Early Transition Metal Carbides and Nitrides: CO Activation and Chain Growth // J. Catal. 2015. V. 329. P. 325–334. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.020>
4. Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y.W., Shi C., Wen X.D., Ma D. Low-Temperature Hydrogen Production from Water and Methanol Using Pt/ α -MoC Catalysts // Nature. 2017. V. 544. № 7648. P. 80–83. <https://doi.org/10.1038/nature21672>
5. Barthos R., Solymosi F. Hydrogen Production in the Decomposition and Steam Reforming of Methanol on Mo₂C/Carbon Catalysts // J. Catal. 2007. V. 249. № 2. P. 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.003>
6. Solymosi F., Németh R., Óvári L., Egri L. Reactions of Propane on Supported Mo₂C Catalysts // J. Catal. 2000. V. 195. № 2. P. 316–325. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3000>
7. Li Z., Chen C., Zhan E., Ta N., Li Y., Shen W. Crystal-Phase Control of Molybdenum Carbide Nanobelts for Dehydrogenation of Benzyl Alcohol // Chem. Commun. (Camb). 2014. V. 50. № 34. P. 4469–4471. <https://doi.org/10.1039/c4cc00242c>
8. Grilc M., Velyasov G., Likožar B., Jesih A., Levec J. Hydrodeoxygenation of Solvolysed Lignocellulosic Biomass by Unsupported MoS₂, MoO₃, Mo₂C and WS₂ Catalysts // Appl. Catal., B: Environ. 2015. V. 163. P. 467–477. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.032>
9. Adamski G., Dyrek K., Kotarba A., Sojka Z., Sayag C., Djéga-Mariadassou G. Kinetic Model of Indole HDN over Molybdenum Carbide: Influence of Potassium on Early and Late Denitrogenation Pathways // Catal. Today. 2004. V. 90. № 1–2. P. 115–119. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.04.015>
10. Liu Y., Yu G., Li G.D., Sun Y., Asefa T., Chen W., Zou X. Coupling Mo₂C with Nitrogen-Rich Nanocarbon Leads to Efficient Hydrogen-Evolution Electrocatalytic Sites // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2015. V. 54. № 37. P. 10752–10757. <https://doi.org/10.1002/anie.201504376>
11. Yan H., Xie Y., Jiao Y., Wu A., Tian C., Zhang X., Wang L., Fu H. Holey Reduced Graphene Oxide Coupled with an Mo₂N–Mo₂C Heterojunction for Efficient Hydrogen Evolution // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 2. <https://doi.org/10.1002/adma.201704156>
12. Kwak W.J., Lau K.C., Shin C.D., Amine K., Curtiss L.A., Sun Y.K. A Mo₂C/Carbon Nanotube Composite Cathode for Lithium–Oxygen Batteries with High Energy Efficiency and Long Cycle Life // ACS Nano. 2015. V. 9. № 4. P. 4129–4137. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b00267>
13. Zhang S., Tong L., Hu Y., Kang L., Zhang J. Diameter-Specific Growth of Semiconducting SWNT Arrays Using Uniform Mo₂C Solid Catalyst // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 28. P. 8904–8907. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b05384>
14. Wang J., Ji S., Yang J., Zhu Q., Li S. Mo₂C and Mo₂C/Al₂O₃ Catalysts for NO Direct Decomposition // Catal. Commun. 2005. V. 6. № 6. P. 389–393. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2005.03.003>
15. Tackett B.M., Sheng W., Chen J.G. Opportunities and Challenges in Utilizing Metal-Modified Transition Metal Carbides as Low-Cost Electrocatalysts // Joule. 2017. V. 1. № 2. P. 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.07.002>
16. Liu X., Kunkel C., Ramírez de la Piscina P., Homs N., Viñes F., Illas F. Effective and Highly Selective CO Generation from CO₂ Using a Polycrystalline α -Mo₂C Catalyst // ACS Catal. 2017. V. 7. № 7. P. 4323–4335. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00735>
17. Alexander A.M., Hargreaves J.S. Alternative Catalytic Materials: Carbides, Nitrides, Phosphides and Amorphous Boron Alloys // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 11. P. 4388–4401. <https://doi.org/10.1039/b916787k>
18. Calais J.-L. Band Structure of Transition Metal Compounds // Adv. Phys. 2006. V. 26. № 6. P. 847–885. <https://doi.org/10.1080/00018737700101473>
19. Kirakosyan H.V., Nazaretyan K.T., Mnatsakanyan R.A., Aydinyan S.V., Kharatyan S.L. Solution Combustion Synthesis of Nanostructured Molybdenum Carbide // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 8. <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4312-5>
20. Lee J. Molybdenum Carbide Catalysts I. Synthesis of Unsupported Powders // J. Catal. 1987. V. 106. № 1. P. 125–133. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90218-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90218-1)

21. *Ardakani S.J., Liu X., Smith K.J.* Hydrogenation and Ring Opening of Naphthalene on Bulk and Supported Mo₂C Catalysts // *Appl. Catal., A: General*. 2007. V. 324. P. 9–19.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.048>
22. *Liang C., Ying P., Li C.* Nanostructured β -Mo₂C Prepared by Carbothermal Hydrogen Reduction on Ultrahigh Surface Area Carbon Material // *Chem. Mater.* 2002. V. 14. № 7. P. 3148–3151.
<https://doi.org/10.1021/cm020202p>
23. *Han J., Duan J., Chen P., Lou H., Zheng X.* Molybdenum Carbide-Catalyzed Conversion of Renewable Oils into Diesel-Like Hydrocarbons // *Adv. Synth. Catal.* 2011. V. 353. № 14–15. P. 2577–2583.
<https://doi.org/10.1002/adsc.201100217>
24. *Chen H.Y., Chen L., Lu Y., Hong Q., Chua H.C., Tang S.B., Lin J.* Synthesis, Characterization and Application of Nano-Structured Mo₂C Thin Films // *Catal. Today*. 2004. V. 96. № 3. P. 161–164.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.116>
25. *Wolden C.A., Pickerell A., Gawai T., Parks S., Hensley J., Way J.D.* Synthesis of β -Mo₂C Thin Films // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. V. 3. № 2. P. 517–521. <https://doi.org/10.1021/am101095h>
26. *Xu C., Wang L., Liu Z., Chen L., Guo J., Kang N., Ma X.L., Cheng H.M., Ren W.* Large-Area High-Quality 2D Ultrathin Mo₂C Superconducting Crystals // *Nat. Mater.* 2015. V. 14. № 11. P. 1135–1141.
<https://doi.org/10.1038/nmat4374>
27. *Patil K.C., Hegde M.S., Rattan T., Aruna S.T.* Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials – Combustion Synthesis, Properties and Applications. Singapore: World Scientific, 2008. 364 p.
28. *Toniolo J., Takimi A.S., Andrade M.J., Bonadiman R., Bergmann C.P.* Synthesis by the Solution Combustion Process and Magnetic Properties of Iron Oxide (Fe₃O₄ and α -Fe₂O₃) Particles // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. № 13. P. 4785–4791.
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0763-7>
29. *Dinka P., Mukasyan A.S.* In Situ Preparation of Oxide-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 46. P. 21627–21633.
<https://doi.org/10.1021/jp054486n>
30. *Saha S., Ghanawat S.J., Purohit R.D.* Solution Combustion Synthesis of Nano Particle La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ Powder by a Unique Oxidant-Fuel Combination and Its Characterization // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 7. P. 1939–1943.
31. *Manukyan K.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., Mukasyan A.S.* Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. № 46. P. 24417–24427.
<https://doi.org/10.1021/jp408260m>
32. *Erri P., Nader J., Varma A.* Controlling Combustion Wave Propagation for Transition Metal/Alloy/Cermet Foam Synthesis // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. № 7. P. 1243–1245. <https://doi.org/10.1002/adma.200701365>
33. *Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S.* Solution Combustion Synthesis of Metal Nanopowders: Copper and Copper/Nickel Alloys // *AIChE J.* 2011. V. 57. № 12. P. 3473–3479. <https://doi.org/10.1002/aic.12537>
34. *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969. 380 с.

УДК 549.731.11:541.128:66.094

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ ФЕРРИТОВ ЦИНКА И НИКЕЛЯ

© 2024 г. Е. В. Томина^{1,2,*}, А. А. Мещерякова², Нгуен Ань Тьен³,
С. А. Титов², Б. В. Сладкопеев², А. А. Синельников²

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

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

³Педагогический университет Хошимина, ул. Ан Зыонг-Вьонг, 280, округ 4, район 5, Хошимин, 700000 Вьетнам

*e-mail: tomina-e-v@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.03.2024 г.

После доработки 12.06.2024 г.

Принята к публикации 20.06.2024 г.

Осуществлен синтез наноразмерных NiFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 методом цитратного горения. Нанопорошки охарактеризованы с точки зрения элементного и фазового составов, размера, дисперсии, морфологических особенностей. Установлено, что нанопорошки синтезированных ферритов-шпинелей (средний размер частиц NiFe_2O_4 составляет 38 ± 3 нм, ZnFe_2O_4 — 49 ± 3 нм) являются эффективными катализаторами реакции окисления красителя метиленового синего (степень деструкции 92% для феррита никеля и 95% для феррита цинка). Выявленная зависимость каталитической активности наноразмерных ферритов от типа освещения более ярко проявляется у феррита никеля (увеличение константы скорости в 2.5 раза, степени деструкции — на 31%).

Ключевые слова: феррит никеля, феррит цинка, нанокристаллы, фотокатализ

DOI: 10.31857/S0002337X24060081, **EDN:** MSLTTM

ВВЕДЕНИЕ

Разработка катализаторов на основе наноразмерных ферритов-шпинелей (MFe_2O_4 , где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$) представляется перспективным направлением в силу доступности и дешевизны в сравнении с катализаторами на основе платиновых и редкоземельных металлов, достаточно простых и масштабируемых методов синтеза, химической и термической устойчивости, высокоразвитой поверхности, высокой намагниченности насыщения и широкой возможности управления их характеристиками [1–6].

Каталитическая активность ферритов-шпинелей востребована в ряде технологий органического синтеза. В [7] подтверждена каталитическая активность марганцево-цинкового феррита в реакции селективного превращения бутанола-1 в альдегид или кетон. В [8] наночастицы феррита меди выступили в качестве эффективного катализатора селективного окисления первичных и вторичных спиртов, а в [9] доказана высокая каталитическая активность наноразмерного Ni-Cu-Zn -феррита в реакциях синтеза производных полигидрохино-

лина при микроволновом облучении с выходом продукта до 97%. Синтезированные методом осаждения образцы феррита кобальта с размером наночастиц 4–5 нм и площадью поверхности по БЭТ $200 \text{ м}^2/\text{г}$ демонстрируют каталитическую активность в реакции окисления CO [10]. Нанокристаллы феррита кобальта, легированные медью и висмутом, зарекомендовали себя как катализаторы восстановления 4-нитрофенола (4-NP) до 4-аминофенола (4-AP), протекающего за секунды [11, 12]. Медно-никелевый феррит в реакции восстановления 4-нитрофенола в водной среде продемонстрировал почти 99%-ную конверсию [13].

Наноразмерные шпинели как полупроводники с запрещенной зоной в районе 2 эВ являются перспективными фотокатализаторами [14–16].

В последнее время наноразмерные ферриты-шпинели активно тестируются в качестве фотокатализаторов передовых окислительных процессов (Advanced Oxidation Processes (AOPs)) [17–21], которые являются простым, экономически эффективным и экологически безопасным методом удаления почти всех типов токсикантов окружающей среды,

многие из которых не являются биоразлагаемыми: ароматических соединений, нефтепродуктов, хлорпроизводных углеводородов, пестицидов, инсектицидов, красителей, фармпрепаратов. Данные исследования весьма актуальны в силу остро стоящей проблемы защиты водных ресурсов от загрязнения стоками промышленных и сельскохозяйственных производств. Преимуществом наноразмерных ферритов является возможность многократного использования без потери каталитических свойств, что снижает стоимость процесса [22].

Каталитические свойства ферритов-шпинелей $(M_{1-x}Fe_x)_A(M_xFe_{2-x})_B O_4$ в значительной степени зависят от природы ионов М, их окислительно-восстановительных свойств, распределения M^{2+} и Fe^{3+} по тетраэдрическим (А) и октаэдрическим (В) пустотам структуры шпинели. Сравнительный анализ каталитической активности ферритов никеля и цинка, синтезированных одним методом, но относящихся к разным типам шпинелей, позволит судить о каталитической активности Fe^{3+} в тетраэдрическом и октаэдрическом окружениях. Феррит никеля ($NiFe_2O_4$) имеет структуру обратной шпинели, где двухвалентные ионы (Ni^{2+}) занимают октаэдрические позиции, а трехвалентные ионы (Fe^{3+}) занимают как тетраэдрические, так и октаэдрические позиции [23]. Феррит цинка при комнатной температуре имеет структуру нормальной шпинели, все двухвалентные ионы находятся в тетраэдрических положениях, а все трехвалентные – в октаэдрических [24]. В [22] подтверждается, что в наноразмерных ферритах ионы Zn^{2+} предпочитают занимать тетраэдрические пустоты, тогда как ионы Ni^{2+} имеют выраженную тенденцию располагаться в октаэдрических пустотах. И для цинка, и для никеля устойчивой является степень окисления $2+$, так что для этих металлов маловероятно образование устойчивой окислительно-восстановительной пары по типу Cu^+/Cu^{2+} или Co^{2+}/Co^{3+} , активно участвующей в фотокаталитической реакции [25].

Целью работы является синтез наноразмерных ферритов никеля и цинка и установление их каталитической активности в фотокаталитической реакции окисления тиазинового красителя метиленового синего.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ферритов никеля и цинка осуществляли методом цитратного горения по методике [26]. Для исследования фазового состава синтезированных нанопорошков применяли метод рентгеновской

дифрактометрии (дифрактометр Empyrean B.V. с анодом Cu ($\lambda = 1.54060$ нм)). Фазы идентифицировали с привлечением базы данных JCPDS [27]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц на основании уширения линий рентгеновской дифракции рассчитывали по формуле Дебая–Шеррера [28]:

$$\beta = \frac{m\lambda}{D \cos \theta}, \quad (1)$$

где β – физическое уширение, рад; $m = 1$; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; D – диаметр частицы.

Микрофотографии синтезированных образцов шпинелей получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-6380LV JEOL, использование системы микроанализа INCA 250 позволило установить количественный элементный состав нанопорошков.

Размер и форму частиц ферритов-шпинелей устанавливали по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, просвечивающий электронный микроскоп Carl Zeiss Libra-120). Гистограмму распределения частиц по размерам строили с использованием программы ImageJ, версия 1.53k.

Каталитические свойства феррита кобальта исследовали в модельной реакции окисления метиленового синего (МС). МС относится к группе тиазиновых красителей, достаточно устойчив, не поддается биологическому разложению при попадании в воду вследствие стабильной гетероциклической ароматической структуры, негативно воздействует на водные экосистемы. В раствор МС (концентрация 0.03 г/л) добавляли пероксид водорода до концентрации 10%. Значение pH раствора, равное 4.5, поддерживали ацетатным буфером. Затем в серию проб приготовленного раствора объемом 15 мл добавляли по 0.25 г феррита никеля или феррита цинка и, выдержав предварительно в темноте в течение 60 мин для установления сорбционного равновесия, измеряли концентрацию МС через каждые 30 мин после начала реакции. Аналогично проводили контрольные измерения концентраций раствора МС без катализатора. Эксперимент проводили при дневном освещении и при ультрафиолетовом облучении с $\lambda = 270$ нм (УФ-лампы Nuobi, 40 Вт). Концентрацию МС определяли методом фотоколориметрии (фотоколориметр КФК-3-01).

Аналитическая длина волны для красителя составляла 660 нм. Степень деструкции красителя рассчитывали по формуле

$$W = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где W — степень деструкции в %, C_0 — концентрация красителя в начальный момент времени, C_τ — концентрация красителя в данный момент времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 1а), все рефлексy на дифрактограмме порошка NiFe_2O_4 относятся к фазе феррита никеля, идентифицируется единичный рефлекс незначительной интенсивности, относящийся к оксиду железа Fe_2O_3 , который практически не будет негативно сказываться на каталитической активности нанопорошка в силу наличия Fe^{3+} . Феррит цинка, согласно данным РФА (рис. 1б), представляет собой однофазный образец.

Средний размер ОКР частиц NiFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 , рассчитанный с использованием формулы Дебая—Шеррера, составляет 31 ± 2 и 32 ± 2 нм соответственно.

Для синтезированных шпинелей, согласно данным РЭМ, характерна высокопористая микроструктура с развитой поверхностью (рис 2). Образование развитой пористой структуры связано с обильным выделением газообразных продуктов (прежде всего CO , CO_2) в ходе окислительно-восстановительного процесса горения, что свойственно нанопорошкам, получаемым методом цитратного горения. Поверхность феррита никеля имеет “кораллоподобную” структуру, вытянутые кристаллиты проявляют ярко выраженную агломерацию (рис. 2а). На микрофотографии феррита цинка (рис. 2б) видно, что он образует достаточно крупные агрегаты пластинчатых кристаллитов.

Методом энергодисперсионного анализа в синтезированных порошках ферритов никеля и цинка подтверждено присутствие элементов Ni, Fe, O и Zn, Fe, O соответственно в атомном соотношении приблизительно 1 : 2 : 4 (рис. 3).

По данным ПЭМ, порошок феррита никеля (рис. 4) представлен наночастицами преимущественно сферической формы, некоторые частицы имеют огранку, выражена агломерация. Преобладающее число наночастиц имеют размер в интервале от 20 до 60 нм, присутствуют отдельные частицы диаметром

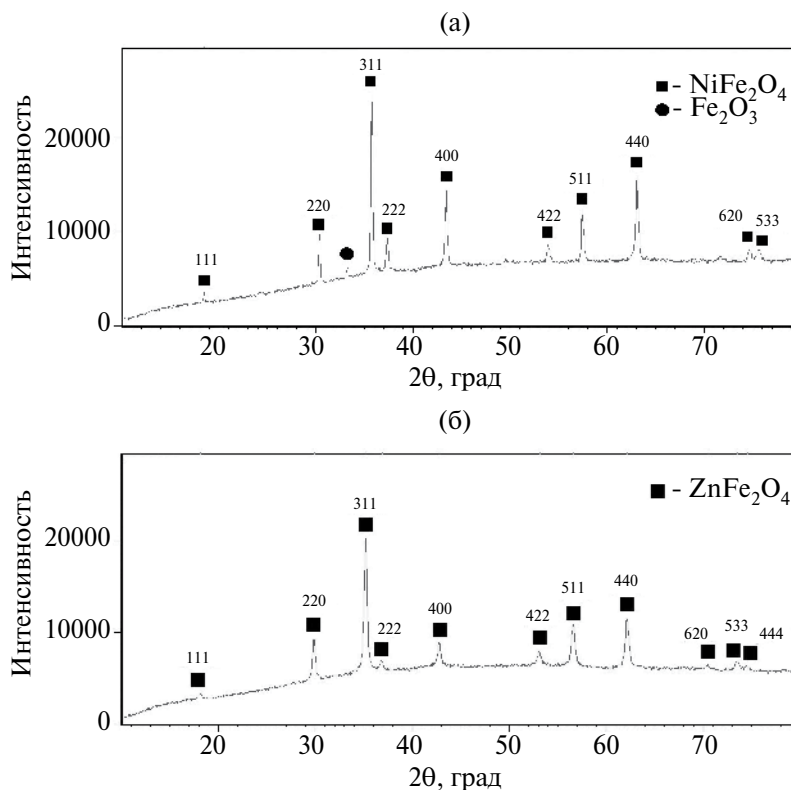


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NiFe_2O_4 (а) и ZnFe_2O_4 (б), синтезированных цитратным методом (карточки JCPDS № 54-0964 и № 82-1042.)

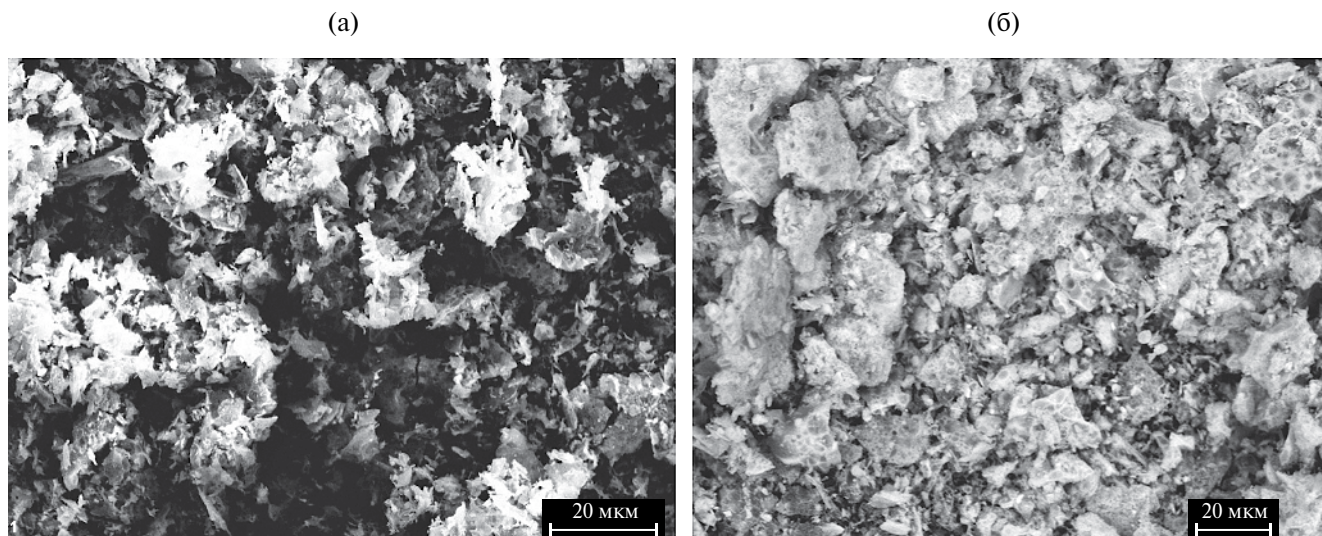


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов NiFe_2O_4 (а) и ZnFe_2O_4 (б).

90–100 нм, средний размер составляет 38 ± 3 нм. Расчетные значения ОКР, по данным РФА, в целом коррелируют с результатами ПЭМ. Синтезированный образец феррита цинка представлен частицами, имеющими отчетливо различимые грани, размером преимущественно менее 60 нм, присутствуют отдельные частицы до 90 нм с умеренной агломерацией. Для феррита цинка дисперсия по размерам

основной фракции частиц составляет 30–60 нм, средний размер частиц – 49 ± 3 нм.

Экспериментально показано, что синтезированные методом цитратного горения нанопорошки ферритов никеля и цинка выступают достаточно эффективными катализаторами реакции окисления МС (рис. 5).

Так, концентрация МС в присутствии феррита цинка через 1 ч после начала реакции уменьшается в 6 раз, через 2 ч – в 10 раз. При этом в отсутствие катализатора после 2 ч реакции концентрация красителя уменьшается только на 47% (рис. 5а). Для феррита никеля каталитическая активность выражена несколько слабее: через 60 мин концентрация МС становится меньше в 5 раз, через 2 ч – в 6 раз, то есть значимое замедление в сравнении с ферритом цинка наблюдается на развитом этапе процесса.

Кинетические кривые окислительной деструкции МС соответствуют псевдопервому порядку реакции. Оценка констант скоростей проводилась путем линеаризации кинетических зависимостей в логарифмических координатах (рис. 5б). Константа скорости окислительной деструкции МС в присутствии ZnFe_2O_4 составила 0.0207 мин^{-1} , в присутствии NiFe_2O_4 – 0.0150 мин^{-1} , что сопоставимо, например, с данными [29, 30]. Стоит отметить, что в случае феррита никеля [29] данные получены для менее концентрированного раствора МС (0.02 г/л) при значительно большей мощности УФ-излучения (120 Вт). В отсутствие катализатора константа скорости реакции была на порядок меньше и составила 0.0044 мин^{-1} .

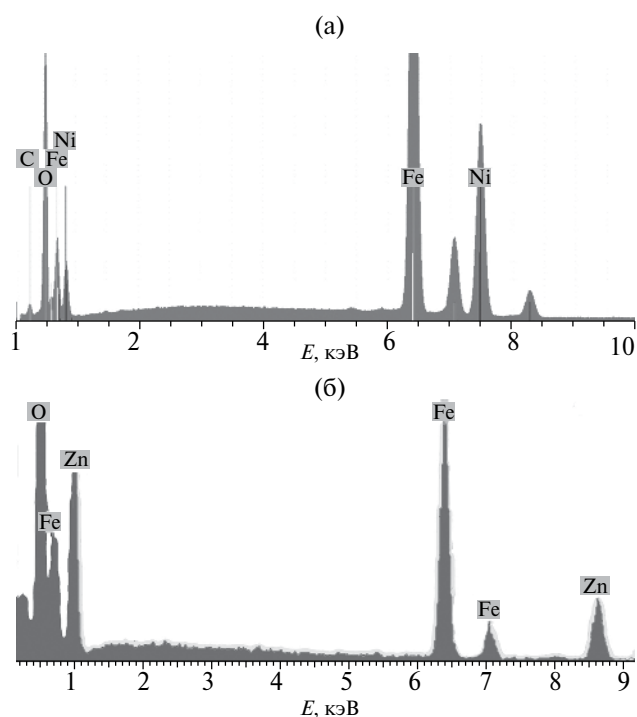


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры образцов NiFe_2O_4 (а) и ZnFe_2O_4 (б).

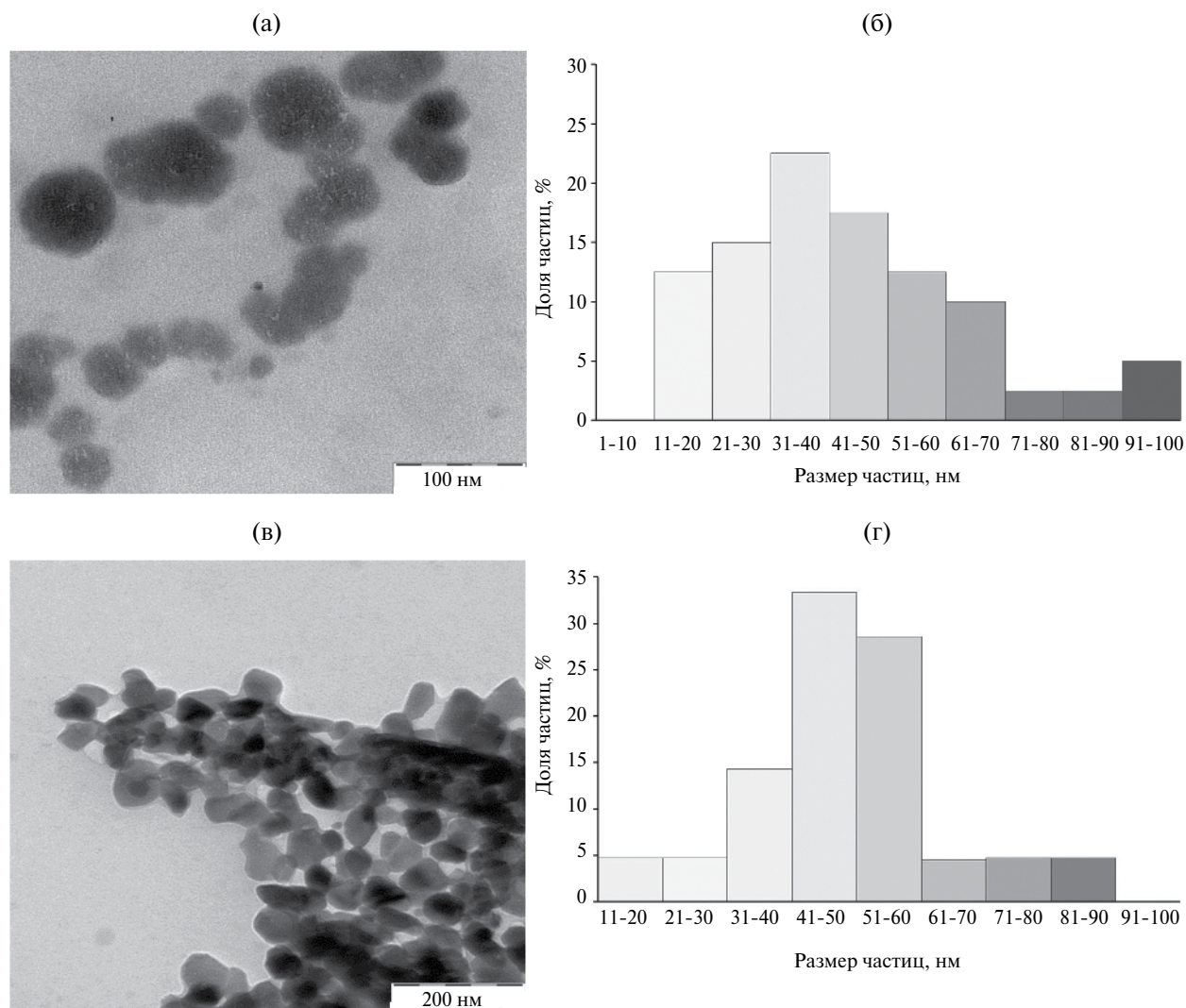
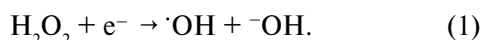


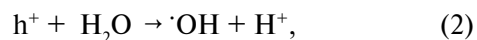
Рис. 4. ПЭМ-изображения (а, в) и гистограммы распределения частиц по размерам (б, г) образцов NiFe₂O₄ и ZnFe₂O₄ соответственно.

Степень деструкции красителя без катализатора через 2.5 ч реакции составила 47%. Введение в систему наноразмерного катализатора NiFe₂O₄ увеличивает степень деструкции МС до 92%, в случае ZnFe₂O₄ степень деструкции возрастает до 95% (рис. 6).

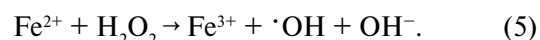
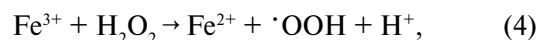
При освещении ферритов происходит генерация свободных электронов (e⁻) в зоне проводимости и дырок (h⁺) в валентной зоне. Фотогенерированный электрон может взаимодействовать с молекулой пероксида водорода с образованием гидроксильных радикалов:



Фотогенерированная дырка h⁺ может реагировать с водой или гидроксильным ионом с образованием гидроксильных радикалов:



Авторы [31] связывают формирование свободных гидроксильных радикалов $\cdot\text{OH}$ с активностью ионов Fe²⁺, а образование пергидроксильных радикалов $\cdot\text{OONH}$ — преимущественно с активностью Fe³⁺. Тетраэдрические центры Fe³⁺ вследствие электроноакцепторных свойств способствуют (реакция (4)) образованию активных центров Fe²⁺ (реакция (5)):



Согласно [18, 22, 31], ионы Fe³⁺ восстанавливаются до степени окисления 2+ гидропероксильным радикалом или супероксидным радикалом:

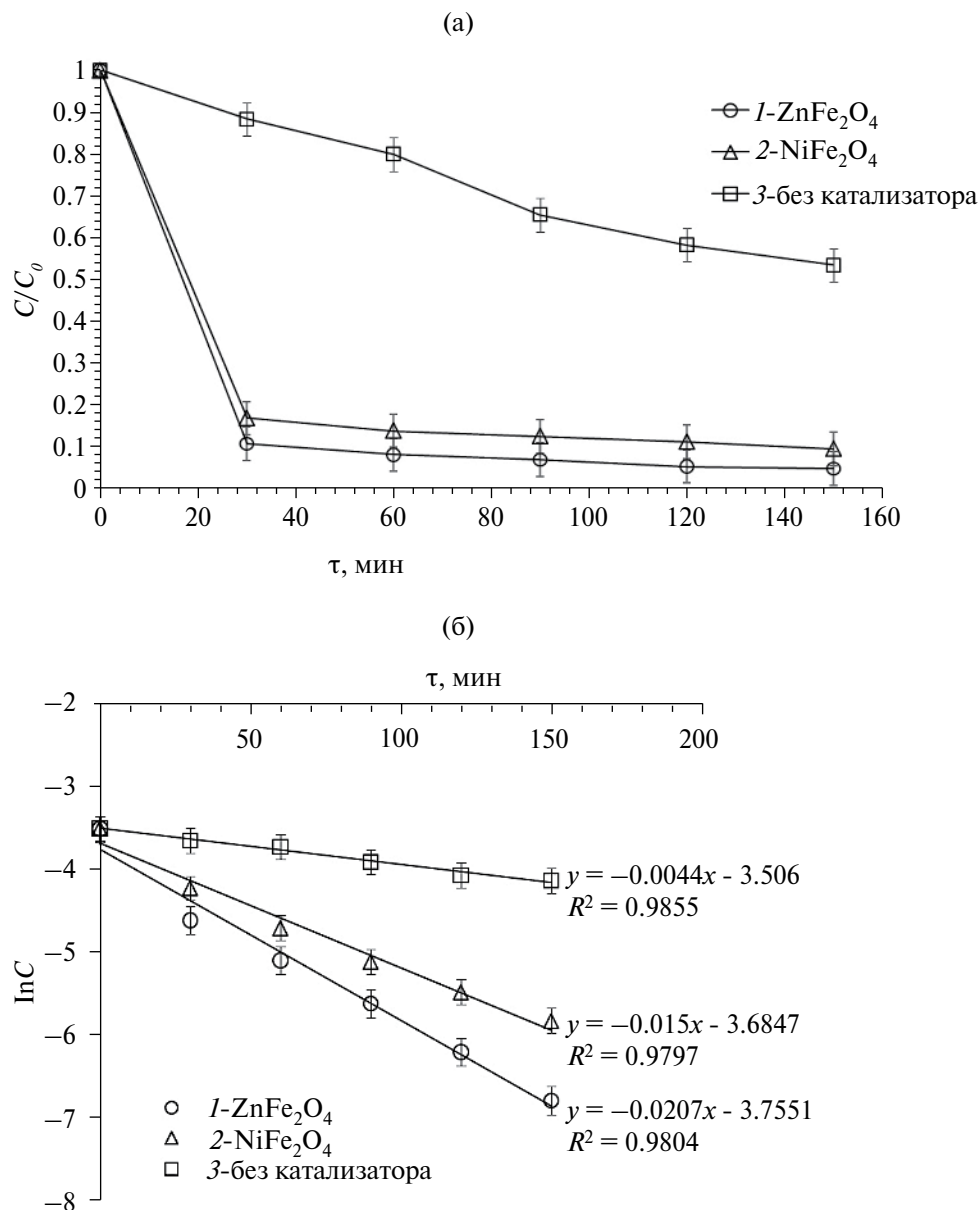
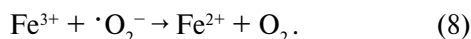
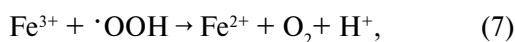
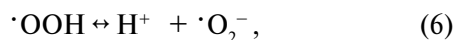
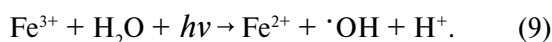


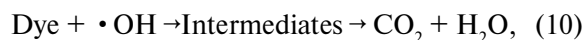
Рис. 5. Кинетические кривые окислительной деструкции МС в координатах C/C_0 – τ (а) и $\ln C$ – τ (б): 1 – в присутствии ZnFe₂O₄, 2 – в присутствии NiFe₂O₄, 3 – без катализатора.



При освещении возможно образование дополнительных гидроксильных радикалов по реакции



Радикалы-окислители вступают во взаимодействие с молекулами красителя и окисляют их в общем виде по следующим схемам:



Структурная формула МС позволяет предположить наличие ряда активных центров, которые могут участвовать во взаимодействии с образующимися активными окислителями: диметиламиногруппы, гетероатомы азота и серы и π -система гетероцикла. В случае катионной формы красителя, используемой в данном исследовании, локализация избыточного заряда происходит с наиболь-

шей вероятностью на атоме азота в ненасыщенной диметиламиногруппе $=N(CH_3)_2$ и в меньшей степени — вблизи гетероатомов азота и серы [32].

При смене видимого света на УФ-излучение наблюдается рост констант скоростей окисления и степеней деструкции МС. При естественном освещении константы скорости окислительной деструкции МС в присутствии ферритов цинка и никеля составляют 0.0178 и 0.0063 мин^{-1} , а степени деструкции — 85 и 61% соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что константы скорости реакции при УФ- и естественном освещении в присутствии феррита цинка достаточно близки, тогда как для феррита никеля константа возрастает практически в 2.5 раза при переходе от видимого света к УФ, степень деструкции при этом увеличивается на 31% . Можно предположить, что это связано с меньшей шириной запрещенной зоны $NiFe_2O_4$ (1.6 эВ) в сравнении с $ZnFe_2O_4$ (1.9 эВ) [33] и интенсификацией реакций (1)–(3) за счет значительного увеличения фотогенерированных электронов и дырок. Для феррита цинка, видимо, больший вклад в образование активных гидроксильных радикалов вносит взаимодействие H_2O_2 с ионами Fe^{2+} , образовавшимися по реакциям (7), (8), поскольку для $ZnFe_2O_4$ характерна структура нормальной шпинели, когда ионы Fe^{3+} предпочтительно занимают октаэдрические позиции, тогда как для $NiFe_2O_4$ со структурой обратной шпинели значительная часть ионов Fe^{3+} находится в тетраэдрических позициях.

Несмотря на несколько больший размер частиц феррита цинка по сравнению с частицами феррита никеля, степень деструкции красителя и константа

скорости реакции окисления при использовании в качестве катализатора $ZnFe_2O_4$ (95% и 0.0207 мин^{-1}) несколько выше, нежели в случае $NiFe_2O_4$ (92% и 0.0150 мин^{-1}). Аналогичный факт большей константы скорости окисления МС в присутствии феррита цинка как катализатора в сравнении с ферритом никеля установлен в [25] при дисперсии размеров частиц обоих ферритов в интервале $15\text{--}30 \text{ нм}$. Авторы делают вывод об отсутствии линейной корреляции между размером частиц, площадью удельной поверхности ферритов и скоростью каталитической реакции. Это подтверждается и данными [34], где для $MgFe_2O_4$ в случае образца феррита с большим размером кристаллитов и меньшими размерами пор характерна значительно большая константа скорости фотокаталитической реакции окисления красителя МС.

Авторами [35] на примере ряда шпинелей установлена линейная зависимость константы скорости реакции минерализации щавелевой кислоты от плотности поверхностных гидроксильных групп на катализаторе, образование которых связывают с первоначальным возникновением поверхностных комплексов на активных центрах Fe^{3+} . Согласно [18], октаэдрические катионы более активны в каталитических процессах по сравнению с тетраэдрическими, поэтому распределение ионов Fe^{3+} по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям также влияет на каталитическую активность ферритов цинка и никеля. Несколько бо́льшая каталитическая активность феррита цинка может быть связана и с возможно более выраженной комбинацией фотогенерированных пар e^-/h^+ у

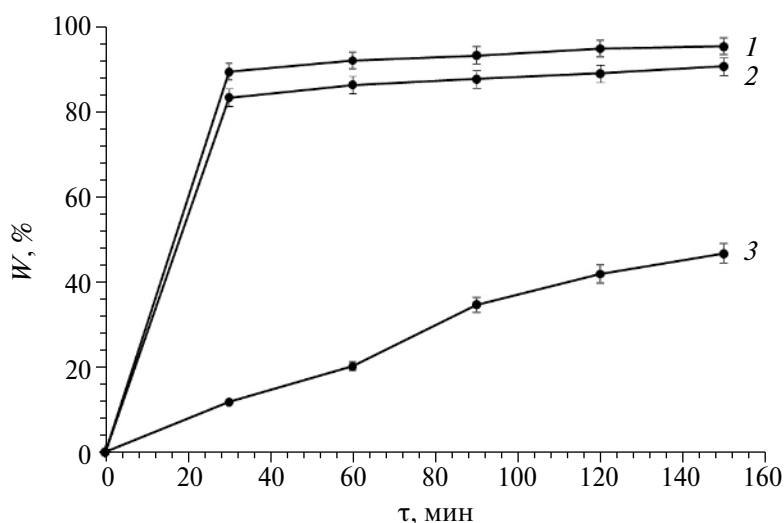


Рис. 6. Степень деструкции красителя метиленового синего в присутствии феррита цинка (1), в присутствии феррита никеля (2), без катализатора (3).

феррита никеля вследствие меньшей ширины за-
прещенной зоны последнего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом цитратного горения синтезированы
нанопорошки ферритов никеля и цинка со струк-
турой шпинели (данные РФА) с высокоразвитой
пористой поверхностью (данные РЭМ) со сред-
ним размером частиц 38 ± 3 и 49 ± 3 нм (данные
ПЭМ) соответственно. Установлена высокая ката-
литическая активность нанодисперсных NiFe_2O_4 и
 ZnFe_2O_4 в фентоноподобной реакции окисления
красителя МС. Степень окислительной деструк-
ции МС без катализатора составляет 47%, в при-
сутствии наноразмерных катализаторов NiFe_2O_4
и ZnFe_2O_4 увеличивается до 92% и 95% соответ-
ственно. Выявлена зависимость каталитической
активности ферритов-шпинелей от типа освеще-
ния реакционной системы, которая наиболее ярко
выражена у феррита никеля.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований частично получены
на оборудовании Центра коллективного пользова-
ния научным оборудованием Воронежского госу-
дарственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда № 23-23-00122,
<https://rscf.ru/project/23-23-00122/>.

(The study was supported by a grant from the
Russian Science Foundation № 23-23-00122,
<https://rscf.ru/project/23-23-00122/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта ин-
тересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manova E., Tsoncheva T., Paneva D., Mitov I., Tenchev K., Petrov L. Mechanochemically Synthesized Nano-Dimensional Iron–Cobalt Spinel Oxides as Catalysts for Methanol Decomposition // *Appl. Catal., A: Gen.* 2004. V. 277. № 1. P. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.002>
2. Kefeni K.K., Msagati A.M., Mamba B.B. Ferrite Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications in Electronic Device // *Mater. Sci. Eng., B*. 2017. V. 215. P. 37–55. <https://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>
3. Petrova E., Kotsikau D., Pankov V., Fahmi A. Influence of Synthesis Methods on Structural and Magnetic Characteristics of Mg–Zn–Ferrite Nanopowders // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 473. P. 85–91. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.09.128>
4. Somnath S., Indu S., Kotnala R.K., Singh M., Kumar A., Dhiman P., Singh V.P., Verma K., Kumar G. Structural Magnetic and Mössbauer Studies of Nd-Doped Mg–Mn Ferrite Nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 444. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.08.017>
5. Rao K.S., Nayakulu S.V.R., Varma M.C., Choudary G.S.V.R.K., Rao K.H. Controlled Phase Evolution and the Occurrence of Single Domain CoFe_2O_4 Nanoparticles Synthesized by PVA Assisted Sol-Gel Method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2018. V. 451. № 1. P. 602–608. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.069>
6. Mittova I.Ya., Perov N.S., Tomina E.V., Pan'kov V.V., Sladkoyevtsev B.V. Multiferroic Nanocrystals and Diluted Magnetic Semiconductors a Base for Designing Magnetic Materials // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 13. P. 22–48. <https://doi.org/10.1134/S0020168521130033>
7. Winiarska K., Klimkiewicz R., Tylus W., Sobianowska-Turek A., Winiarski J., Szczygieł B., Szczygieł I. Study of the Catalytic Activity and Surface Properties of Manganese–Zinc Ferrite Prepared from Used Batteries // *J. Chem.* 2019. V. 2019. P. 5430904. <https://doi.org/10.1155/2019/5430904>
8. Ali Ramazania, Saeid Taghavi Fardooda, Zahra Hosseinzadeha, Fariba Sadrib, Sang Woo Jooc. Green Synthesis of Magnetic Copper Ferrite Nanoparticles Using Tragacanth Gumas a Biotemplate and Their Catalytic Activity for the Oxidation of Alcohols // *Iranian J. Catal.* 2017. V. 7. № 3. P. 181–185.
9. Saeid Taghavi Fardood, Ali Ramazani, Zahra Golfar, Sang Woo Joo. Green Synthesis of Ni–Cu–Zn Ferrite Nanoparticles Using Tragacanth Gum and their Use as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Polyhydroquinoline Derivatives // *Appl. Organomet. Chem.* 2017. V. 31. P. e3823. <https://doi.org/10.1002/aoc.3823>
10. Thomas J., Thomas N., Girgsdies F., Beherns M., Huang X., Sudheesh V.D., Sebastiane V. Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Constant pH Co-Precipitation and their High Catalytic Activity in CO Oxidation // *New J. Chem.* 2017. V. 41. P. 7356–7363. <https://doi.org/10.1039/c7nj00558j>
11. Sumathi S., Lakshmi Priya V. Structural, Magnetic, Electrical and Catalytic Activity of Copper and Bismuth Co-Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 2017. V. 28. P. 2795–2802. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5860-z>

12. *Kiran V.S., Sumathi S.* Comparison of Catalytic Activity of Bismuth Substituted Cobalt Ferrite Nanoparticles Synthesized by Combustion and Co-Precipitation method // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. V. 421. P. 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.068>
13. *Anantharamaiah P.N., Mondala S., Manasa K.S., Saha S., Maya Pai M.* Enhancing the Catalytic Activity of Recyclable Nanocrystalline NiFe_2O_4 by Replacing Ni by Cu // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 1220–1226. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.276>
14. *Hammouche J., Gaidi M., Columbus S., Omari M.* Enhanced Photocatalytic Performance of Zinc Ferrite Nanocomposites for Degrading Methylene Blue: Effect of Nickel Doping Concentration // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2021. V. 31. P. 3496–3504. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-01960-z>
15. *Kefeni K.K., Mamba B.B.* Photocatalytic Application of Spinel Ferrite Nanoparticles and Nanocomposites in Wastewater Treatment: Review // *Sustainable Mater. Technol.* 2020. V. 23. P. e00140 <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2019.e00140>
16. *Suresh R., Rajendran S., Kumar P.S., Vo D.-V.N., Cornejo-Ponce L.* Recent Advancements of Spinel Ferrite Based Binary Nanocomposite Photocatalysts in Wastewater Treatment // *Chemosphere.* 2021. V. 274. P. 129734. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129734>
17. *Tamer S. Saleh, Ahmad K. Badawi, Reda S. Salama, Mohamed Mokhtar M.* Mostafa Design and Development of Novel Composites Containing Nickel Ferrites Supported on Activated Carbon Derived from Agricultural Wastes and Its Application in Water Remediation // *Materials.* 2023. V. 16. №6. P. 2170. <https://doi.org/10.3390/ma16062170>
18. *Tatarchuk T., Shyichuk A., Trawczyńska I., Yaremiy I., Pędziwiatr A.T., Kurzydło P., Bogacz B. F., Gargula R.* Spinel Cobalt(II) Ferrite-Chromites as Catalysts for H_2O_2 Decomposition: Synthesis, Morphology, Cation Distribution and Antistructure Model of Active Centers Formation // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 27517–27530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.243>
19. *Zekić E., Vuković Ž., Halkijev I.* Application of Nanotechnology in Wastewater Treatment // *Građevinar.* 2018. V. 70. № 04. P. 315–323. <https://doi.org/10.14256/JCE.2165.2017>
20. *Abdelbasir S. M., Shalan A. E.* An Overview of Nanomaterials for Industrial Wastewater Treatment // *Korean J. Chem. Eng.* 2019. V. 36. P. 1209–1225. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0306-y>
21. *Yang J., Hou B., Wang J., Tian B., Bi J., Wang N., Li X., Huang X.* Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. 424. <https://doi.org/10.3390/nano9030424>
22. *Mondal N.J., Sonkar R., Boro B., Ghosh M.P., Chowdhury D.* Nanocrystalline Ni–Zn Spinel Ferrites: Size-Dependent Physical, Photocatalytic and Antioxidant Properties // *Nanoscale Adv.* 2023. V. 5. P. 5460. <https://doi.org/10.1039/D3NA00446E>
23. *Atashkar B., Rostami A., Rostami A., Zolfigol M.A.* NiFe_2O_4 as a Magnetically Recoverable Nanocatalyst for Odourless C–S Bond Formation via the Cleavage of C–O Bond in the Presence of S8 under Mild and Green Conditions // *Appl. Organomet. Chem.* 2019. V. 33. № 3. P. e4691. <https://doi.org/10.1002/aoc.4691>
24. *Башикиров Ш.Ш., Либерман В.Б., Синяевский В.И.* Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1978. 182 с.
25. *Sharma R., Bansal S., Singhal S.* Tailoring the Photo-Fenton Activity of Spinelferrites (MFe_2O_4) by Incorporating Different Cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the Structure // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 6006–6018. <https://doi.org/10.1039/c4ra13692f>
26. *Томина Е.В., Куркин Н.А., Дорошенко А.В.* Синтез наноразмерного феррита кобальта и его каталитические свойства в фентоноподобных процессах // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 7. С. 727–732. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22070132>
27. JCPDC PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data, 1997.
28. *Brandon D., Kaplan U.* Microstructure of Materials. Research and Control Methods. West Sussex: Wiley, 1999. P. 384.
29. *Ding C., Zhao H., Zhu X., Liu X.* Preparation of Cotton Linters' Aerogel-Based C/ NiFe_2O_4 Photocatalyst for Efficient Degradation of Methylene Blue // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. № 12. P. 2021. <https://doi.org/10.3390/nano12122021>
30. *Anchieta C.G., Severo E.C., Rigo C., Mazutti M.A., Kuhn R.C., Muller E.I., Flores E.M.M., Moreira R.F.P.M., Foletto E.L.* Rapid and Facile Preparation of Zinc Ferrite (ZnFe_2O_4) Oxide by Microwave-Solvothermal Technique and its Catalytic Activity in Heterogeneous Photo-Fenton Reaction // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 160. P. 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.04.016>
31. *Maldonado A.C.M., Winkler E.L., Raineri M., Córdova A.T., Rodríguez L.M., Troiani H.E., Piscioti M.M., Mansilla M.V., Tobia D., Nadal M.S., Torres T.E., Biasi E.D., Ramos C.A., Goya G.F., Zysler R. D., Lima E.* Free-Radical Formation by the Peroxidase-Like Catalytic Activity of MFe_2O_4 (M = Fe, Ni, and Mn) Nanoparticles // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 33. P. 20617–20627. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b05371>

32. Овчинников О.В., Воробьева Р.П., Евлев А.Б., Квашина Н.В., Латышев А.Н., Утехин А.Н., Черных С.В., Смирнов М.С. Антистоксова люминесценция микрокристаллов твердых растворов $\text{AgCl}_{0.95}\text{I}_{0.05}$ с адсорбированными молекулами органических красителей // Журн. прикл. спектроскопии. 2006. Т. 73. № 5. С. 592–596.
33. Ameta R., Solanki M.S., Benjamin S., Ameta S.C. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. Chapter 6 – Photocatalysis. Wiley, 2018. P. 135–175.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1>
34. Лебедев Л.А., Теневич М.И., Попков В.И. Влияние режима растворного горения на структуру, морфологию и размерно-чувствительные фотокаталитические свойства нанопорошков MgFe_2O_4 // Конденс. среды и межфаз. границы. 2022. Т. 24. № 4. С. 496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10645>
35. Zhang F., Wei C., Wu K., Zhou H., Hu Y., Preis S. Mechanistic Evaluation of Ferrite AFe_2O_4 (A = Co, Ni, Cu, and Zn) Catalytic Performance in Oxalic Acid Ozonation // Appl. Catal., A: Gen. 2017. V. 547. P. 60–68. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.08.025>

УДК 543.429.3:537.9

ЗОНДОВОЕ МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОГО МАНГАНИТА $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$

© 2024 г. Я. С. Соболева^{1,*}, С. Шандалова¹, А. В. Соболев^{1,2},
И. А. Пресняков^{1,2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, , Ленинские горы, 1, Москва, 199991 Россия

²Shenzhen MSU-BIT University, China, 518115, Guangdong province, Shenzhen, International University Park Road, 1
e-mail: janglaz@bk.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 14.05.2024 г.

Принята к публикации 15.05.2024 г.

Впервые проведено исследование магнитных сверхтонких взаимодействий зондовых мессбауэровских ядер ^{57}Fe , введенных в решетку манганита ScMnO_3 с гексагональной кристаллической решеткой. На основании полученных данных определены валентное состояние зондовых атомов железа, их локальное кристаллическое окружение и ориентация магнитных катионов Fe^{3+} в структуре $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ в магнитоупорядоченном состоянии при $T < T_N$. В рамках стохастической релаксационной модели проведен анализ температурной зависимости зеемановской структуры спектров ^{57}Fe , на основании которого получены новые данные о фрустрированных обменных взаимодействиях Fe–O–Mn. Определены критические индексы степенной зависимости сверхтонкого магнитного поля $H_{\text{eff}}(T)$ на ядрах ^{57}Fe , свидетельствующие о пониженной размерности магнитной подсистемы магнитоупорядоченного манганита $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$.

Ключевые слова: манганит скандия, мессбауэровская спектроскопия, зондовые атомы, магнитная структура, конкурирующие обменные взаимодействия, сверхтонкое магнитное поле

DOI: 10.31857/S0002337X24060099, EDN: MSDBTP

ВВЕДЕНИЕ

Манганиты $h\text{-RMnO}_3$ (где $R = \text{Y, Ho–Lu, In, Sc}$) с гексагональной кристаллической решеткой относятся к активно исследуемому семейству оксидных соединений, проявляющих при низких температурах необычные магнитные свойства [1, 2] и сегнетоэлектрическое упорядочение [3]. В отличие от перовскитоподобных аналогов RMnO_3 ($R = \text{PЗЭ}$), в которых ян-теллеровские катионы Mn^{3+} занимают позиции в искаженном октаэдрическом кислородном окружении, в манганитах $h\text{-RMnO}_3$ катионы Mn^{3+} занимают тригонально-бипирамидальные кислородные полиэдры, образующие двумерную сеть из треугольников марганца (рис. 1а). Двумерная гексагональная структура (пр. гр. $P6_3cm$) этих соединений способствует возникновению геометрически фрустрированных магнитных взаимодействий [1, 4]. Рассматриваемые соединения обладают уникальными физическими свойствами, например,

высокой диэлектрической проницаемостью, мультиферроэлектрическими свойствами, а также демонстрируют необычные типы магнитного упорядочения [2, 3, 5, 6].

Как было показано ранее [7, 8], одним из эффективных локальных методов диагностики рассматриваемого семейства манганитов является мессбауэровская спектроскопия ядер ^{57}Fe . Результаты измерений мессбауэровских спектров двух изоструктурных гексагональных манганитов $h\text{-ScMnO}_3$ и $h\text{-InMnO}_3$ в парамагнитной области температур ($T > T_N$) продемонстрировали разное поведение зондовых атомов ^{57}Fe в этих системах, отражающее различие дефектообразования в их кристаллических решетках [7]. В настоящей работе впервые мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe применена для исследования магнитной структуры и обменных взаимодействий в манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ ниже температуры Нееля $T_N \approx 130 \text{ K}$ [4].

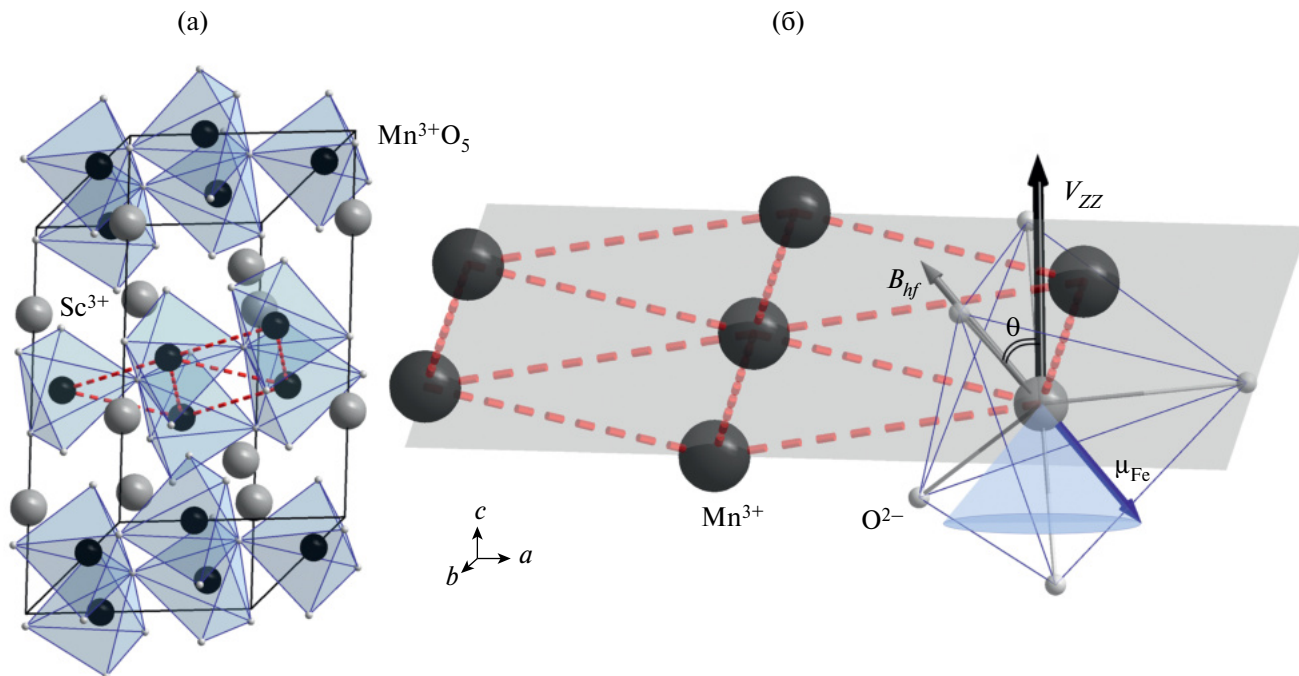


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры гексагонального манганита ScMnO_3 , чередование слоев из тригональных бипирамид Mn^{3+}O_5 и катионов Sc^{3+} в элементарной ячейке (а); схематическое изображение локальной структуры тригональной бипирамиды, где показаны направления сверхтонкого магнитного поля H_{hf} и магнитного момента μ_{Fe} на ядрах ^{57}Fe , а также основной компоненты V_{zz} тензора градиента электрического поля (б).

Цель работы — выяснение характера влияния зондовых атомов ^{57}Fe на локальную магнитную структуру и обменные взаимодействия в магнитоупорядоченном манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез манганита $h\text{-ScMnO}_3$, допированного ^{57}Fe , проводили в два этапа из прекурсоров: оксида железа $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (на 95% обогащенного изотопом ^{57}Fe , Merck, 99.995%), оксида скандия Sc_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.9%) и тетрагидрата нитрата марганца(II) $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99.9%). Подробная методика синтеза приведена в работах [7, 9]. Чистоту полученного образца подтвердили методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex600 ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54059 \text{ \AA}$, шаг 0.02° , диапазон $2\theta = 10^\circ\text{--}80^\circ$) [10]. На дифрактограмме линии примесных фаз не обнаружены, все линии проиндексированы в гексагональной решетке, пр. гр. $R\bar{6}_3cm$, полученные параметры решетки $a = 5.779(2) \text{ \AA}$, $c = 11.083(5) \text{ \AA}$ соответствуют данным [4].

Измерения мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe проводили на спектрометре ЕМ1104 электродинамического типа, работающем в режиме постоянных

ускорений. В качестве мессбауэровского источника использовали ^{57}Co в матрице родия. Величины изомерных сдвигов приведены относительно $\alpha\text{-Fe}$. Обработка мессбауэровских спектров проводилась с использованием программы SpectrRelax [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровский спектр манганита $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$, измеренный при $T > T_N \approx 130\text{ K}$, представляет собой единственный квадрупольный

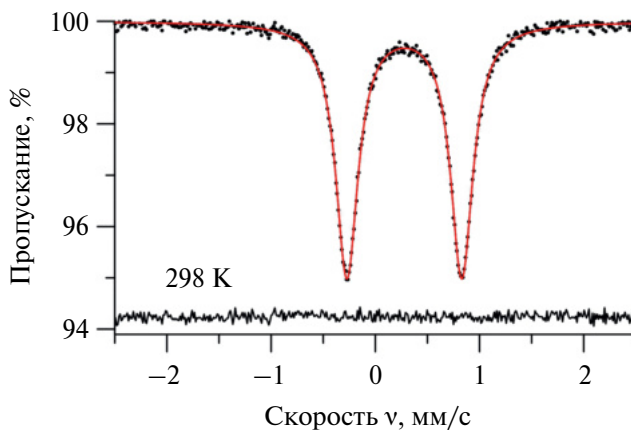


Рис. 2. Мессбауэровский спектр ядер ^{57}Fe в манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ при 298 K.

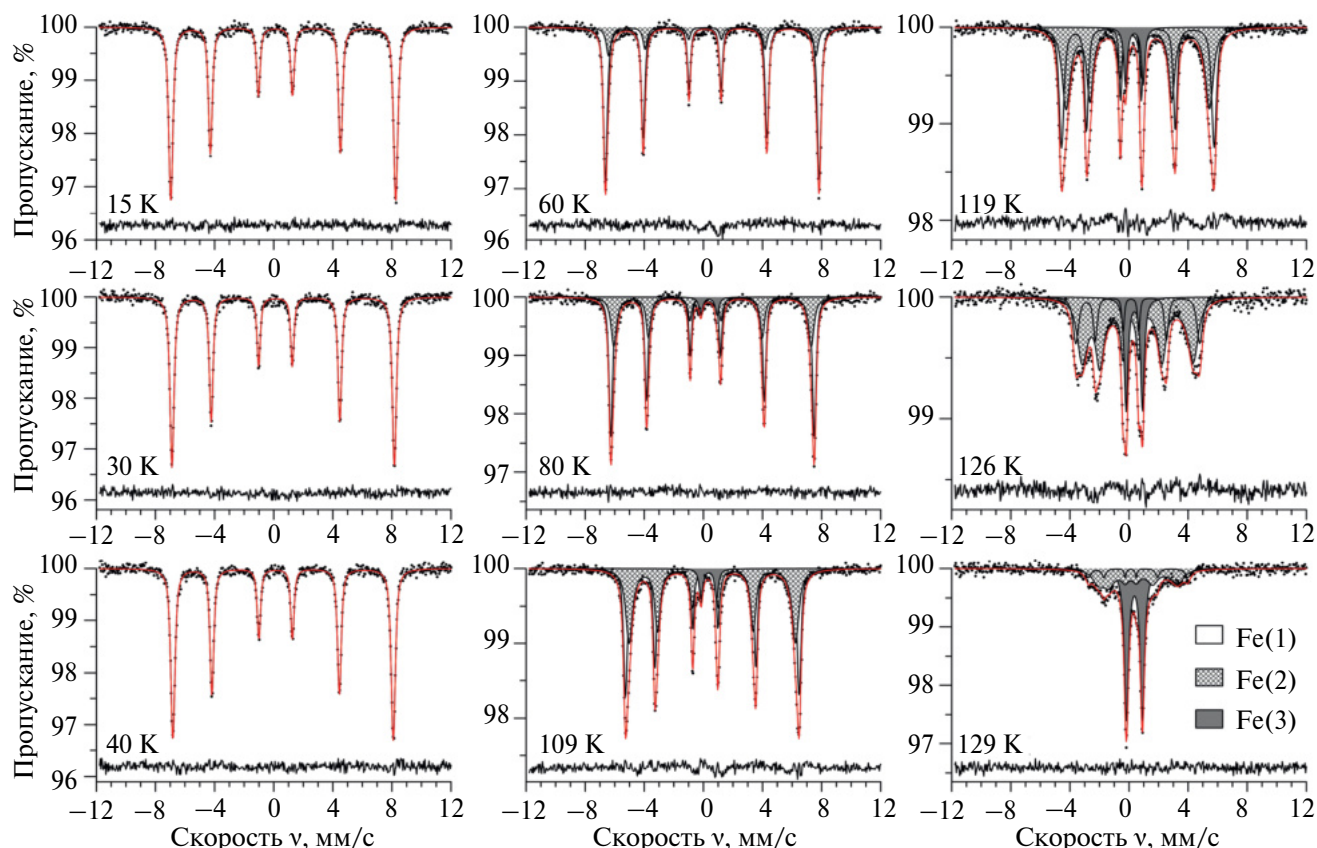


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в манганите $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ в диапазоне температур магнитного упорядочения $T < T_N$.

дублет с неуширенными компонентами (рис. 2). Наличие единственного парциального спектра, а также значения сверхтонких параметров зондовых атомов ^{57}Fe ($\delta_{(298\text{K})} = 0.28(1)$ мм/с, $\Delta_{(298\text{K})} = 1.10(1)$ мм/с) свидетельствуют о том, что в структуре $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ при $T > T_N$ катионы Fe^{3+} занимают эквивалентные позиции в подрешетке марганца.

Характерные мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в образце $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ при низких температурах ($T \ll T_N$) приведены на рис. 3 (левая колонка). Все спектры представляют собой единственный зеемановский секстет Fe(1) с неуширенными компонентами, что свидетельствует об эквивалентности магнитных позиций, занимаемых в структуре ScMnO_3 атомами железа. Значения изомерного сдвига ($\delta_{(15\text{K})} = 0.38(1)$ мм/с) и сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe ($H_{hf(15\text{K})} \approx 467$ кЭ) соответствуют высокоспиновым катионам Fe^{3+} ($S_{\text{Fe}} = 5/2$) в октаэдрическом кислородном окружении.

Значительное понижение величины поля H_{hf} по сравнению с соответствующими значениями (520–530 кЭ) для ортоферритов RFeO_3 [12] может быть связано с квазидвумерной кристаллической структурой ScMnO_3 [12–15].

В случае, когда энергия магнитных сверхтонких взаимодействий намного превышает квадрупольные электрические взаимодействия ($\mu H_{hf} \gg eQ_{3/2}V_{ZZ}$), относительное смещение компонент зеемановского секстета ϵ_Q зависит от ориентации вектора магнитного поля H_{hf} относительно главных осей тензора градиента электрического поля (ГЭП):

$$\epsilon_Q = 1/8eQV_{ZZ} \cdot [3/2\cos^2\theta - 1 + \eta \cdot \sin^2\theta \cdot \cos 2\phi], (1)$$

где eQ – квадрупольный момент ядра ^{57}Fe в возбужденном состоянии; V_{ZZ} – главная составляющая тензора ГЭП; $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ – параметр асимметрии тензора ГЭП ($V_{zz} > V_{xx} > V_{yy}$); θ и ϕ – полярные углы, определяющие ориентацию

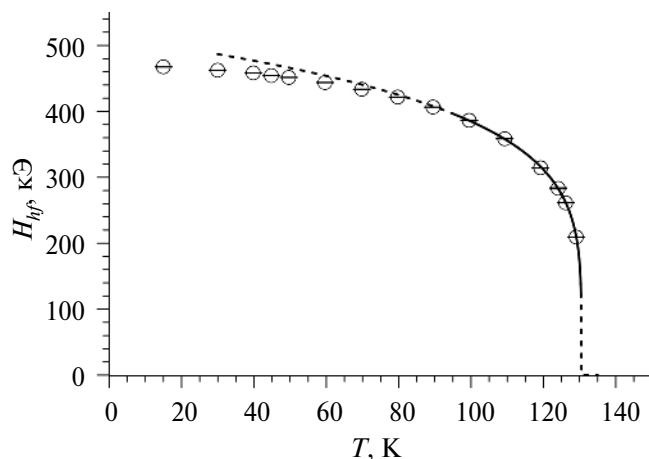


Рис. 4. Температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля H_{hf} в мессбауэровских спектрах $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$.

вектора H_{hf} относительно осей тензора ГЭП. Согласно нашим расчетам параметров тензора ГЭП для $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$, выполненным в рамках ионной модели с использованием данных о кристаллической структуре для нелегированного манганита ScMnO_3 [7], отрицательная компонента $V_{zz} < 0$ расположена вдоль оси $[111]$, при этом сам тензор ГЭП является аксиально-симметричным ($V_{xx} = V_{yy}$). С учетом полученного из мессбауэровских измерений в области $T > T_N$ значения константы квадрупольного взаимодействия $eQV_{zz} = 2.20(1)$ мм/с [7], было оценено значение угла $\theta = 85.3(4)^\circ$ между направлением ГЭП и V_{zz} (рис. 16). Из-за аксиальной симметрии тензора ГЭП невозможно определить ориентацию проекции вектора μ_{Fe} на базисную плоскость $(111)_h$, поэтому на рис. 16 магнитный момент μ_{Fe} изображен в виде вектора, прецессирующего вокруг наибольшей по величине компоненты тензора ГЭП.

В отличие от μ_{Fe} , согласно нейтронографическим данным ScMnO_3 [4], магнитные моменты μ_{Mn} подрешеток Mn^{3+} полностью ориентированы в гексагональных плоскостях $(111)_h$. Это означает, что, локализуясь в структуре ScMnO_3 , зондовые ионы Fe^{3+} оказывают лишь незначительное возмущение магнитной подрешетки марганца. Результатом такого возмущения является хоть и малое, но все же фиксируемое в мессбауэровских спектрах отклонение моментов μ_{Fe} из базисной плоскости. Однако, несмотря на малое возмущение зондовыми катионами марганцевой подрешетки, спектры магнитных возбуждений железа и марганца могут существенно различаться. Для проверки этого пред-

положения были проведены измерения во всей магнитоупорядоченной области температур $T < T_N$.

При повышении температуры от 15 К вплоть до $T \sim 40$ К зеемановский секстет не претерпевает значимых изменений (рис. 3, левая колонка). Наблюдается лишь небольшое смещение к центру всех компонент секстета, свидетельствуя о монотонном уменьшении сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(T)$. Однако при дальнейшем повышении температуры, помимо отмеченного смещения компонент, наблюдается их попарное уширение, которое усиливается по мере повышения температуры измерения (рис. 3, средняя колонка). Начиная с температуры $T^* = 70(5)$ К в спектрах появляется квадрупольный дублет Fe(3), вклад которого монотонно растет по мере приближения к температуре T_N (рис. 3, правая колонка). Сверхтонкие параметры этого дублета полностью соответствуют парамагнитной ($T \gg T_N$) фазе $\text{ScMn}_{0.996}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$.

Описанный выше характер изменения спектров может быть связан с особенностями магнитных возбуждений примесных катионов в магнитоупорядоченных соединениях с конкурирующими обменными взаимодействиями. Стабилизируясь в структуре манганита, сферически симметричные катионы Fe^{3+} во второй координационной сфере окружены ян-теллеровскими катионами Mn^{3+} с анизотропным заполнением e_g -орбиталей, что может приводить к ослабленным фрустрированным взаимодействиям катионов железа со своим магнитным окружением. С учетом этого описание мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe проводили в виде суперпозиции статического зеемановского секстета Fe(1) и релаксационной компоненты Fe(2). Помимо статических параметров (δ , eQV_{zz} и H_{hf}), в качестве варьируемых релаксационных параметров были частота релаксации (Ω) и относительная заселенность (s) зеемановских уровней, между которыми происходит релаксация. Детальное описание и примеры использования этой модели приведены в работе [16]. Как уже было отмечено, несмотря на гибкость применяемой релаксационной модели, нельзя было описать спектры при $T^* < T < T_N$ без включения возрастающей с температурой парамагнитной компоненты (дублета) Fe(3). Результаты обработки всей серии спектров представлены на рис. 3.

На рис. 4 приведена температурная зависимость сверхтонкого магнитного поля $H_{hf}(T)$, аппроксимированная степенной функцией вида $D \cdot (1 - T/T_0)^\beta$ с параметрами $D = 0.91(1)$ и $\beta = 0.197(3)$, которые от-

ражают установление 3D-изотропного магнитного упорядочения [17, 18].

Таким образом, несмотря на квазидвумерную кристаллическую структуру манганита ScMnO_3 , характер магнитных взаимодействий в этом оксиде при $T \rightarrow T_N$ соответствует 3D-гайзенберговской модели. Экстраполированная из степенной зависимости критическая температура $T_0 = 130.5(1)$ К оказывается очень близкой к температуре Нееля, определенной из магнитных измерений авторами [4]. Данный результат не подтверждает возможности проявления локальных магнитных взаимодействий при $T > T_N$, которых можно было бы ожидать в случае неоднородного распределения примесных катионов Fe^{3+} в исследуемом оксиде. Наконец, анализ с помощью выражения (1) статической магнитной компоненты $\text{Fe}(1)$ спектров показывает, что при увеличении температуры измерения происходит монотонное уменьшение угла θ от $85.3(1)^\circ$ до $77.6(5)^\circ$ между направлениями $\mu_{\text{Fe}}(\parallel H_{\text{hf}})$ и $c_h(\parallel V_{\text{ZZ}})$ (рис. 16). Интересно отметить, что указанное изменение θ коррелирует с упоминавшимся ранее возрастанием остаточной (нескомпенсированной) намагниченности в ScMnO_3 [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в манганите $\text{ScMn}_{0.996}^{57}\text{Fe}_{0.004}\text{O}_3$ свидетельствуют о локализации катионов Fe^{3+} в позициях подрешетки Mn^{3+} с пирамидальным кислородным окружением. При $T \ll T_N$ катионы Fe^{3+} находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Понижение величины магнитного сверхтонкого поля $H_{\text{hf}(15\text{K})} \approx 467$ кЭ, а также характер температурной зависимости $H_{\text{hf}}(T)$ вблизи T_N отражают квазидвумерную магнитную структуру манганита. Повышение температуры приводит к отклонению моментов μ_{Fe} из базисной плоскости по направлению к гексагональной оси [111].

Релаксационное изменение зеемановской магнитной структуры спектров ^{57}Fe при увеличении температуры свидетельствует о фрустрации взаимодействий $\text{Fe}-\text{O}-\text{Mn}$ с участием сферически симметричных и ян-теллеровских катионов железа и марганца соответственно.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 19-73-10034-П).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koehler W.C., Yakel H.L., Wollan E.O., Cable J.W. A Note on the Magnetic Structures of Rare Earth Manganese Oxides // *Phys. Lett.* 1964. V. 9. № 2. P. 93–95.
2. Wood V.E., Austin A.E., Collings E.W., Brog K.C. Magnetic Properties of Heavy-Rare-Earth Orthomanganites // *Phys. Chem. Solids*. 1973. V. 34. № 5. P. 859–868.
3. Fiebig M., Frohlich D., Lottermoser T., Pisarev R.V. Photoinduced Instability of the Magnetic Structure of Hexagonal ScMnO_3 // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 224421.
4. Munoz A., Alonso J.A., Matinez-Lope M.J. et al. Magnetic Structure of Hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y, Sc}$): Thermal Evolution from Neutron Powder Diffraction Data // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. № 14. P. 9498–9510.
5. Lorenz B. Hexagonal Manganites — (RMnO_3): Class (I) Multiferroics with Strong Coupling of Magnetism and Ferroelectricity // *ISRN. Condens. Matter Phys.* 2013. V. 2013. P. 497073.
6. Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. et al. Characterization of RMnO_3 ($R = \text{Sc, Y, Dy-Lu}$): High-Pressure Synthesized Metastable Perovskites and Their Hexagonal Precursor Phases // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 112. P. 1029–1034.
7. Соболев А.В., Шандалова С., Смирнова М.Н. и др. Структура локального окружения и сверхтонкие взаимодействия зондовых ядер ^{57}Fe в AMnO_3 ($A = \text{Sc, In}$) // *Журн. неорганической химии*. 2023. Т. 68. № 10. С. 1364–1372.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600779>
8. Глазкова Я.С., Белик А.А., Соболев А.В., Пресняков И.А. Исследование особенностей локальной кристаллографической структуры мультиферроика BiMnO_3 методами зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 5. С. 546–550.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16050055>
9. Chen H., Yu T., Gao P. et al. Synthesis and Structure of Perovskite ScMnO_3 // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 16. P. 9692–9697.
10. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // *Z. Crystallogr.* 2014. V. 229. № 5. P. 345–352.
11. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting // *AIP Conf. Proc.* 2012. V. 1489. P. 178–185.

12. *Berdonosov P.S., Kuznetsova E.S., Dolgikh V.A. et al.* Crystal Structure, Physical Properties, and Electronic and Magnetic Structure of the Spin $S = 5/2$ Zigzag Chain Compound $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$ // *Inorg. Chem.* 2014. V. 53. № 11. P. 5830–5838.
<https://doi.org/10.1021/ic500706f>
13. *Sobolev A., Rusakov V., Moskvina A. et al.* ^{57}Fe Mössbauer Study of Unusual Magnetic Structure of Multiferroic $3R\text{-AgFeO}_2$ // *J. Phys. Condens. Matter.* 2017. V. 29. № 27. P. 275803.
14. *Nawa K., Avdeev M., Berdonosov P. et al.* Magnetic Structure Study of the Sawtooth Chain Antiferromagnet $\text{Fe}_2\text{Se}_2\text{O}_7$ // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 24049.
15. *Belik A.A., Dönni A., Tanaka M. et al.* Different Magnetic and Magnetodielectric Behavior of BaRFeO_4 Ferrites with $R = \text{Ho, Er, Tm, and Yb}$ // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 922. P. 166297.
16. *Bhargava S.C., Knudsen J.E., Mørup S.* Mössbauer Study of Spin-Spin Relaxation of Fe^{3+} Ions in the Presence of Other Paramagnetic Ions // *J. Phys. Chem. Solids.* 1979. V. 40. P. 45–53.
17. *Keller H., Savic I.M.* Mössbauer Studies of the Static and Dynamic Critical Behavior of the Layered Antiferromagnets RbFeF_4 and KFeF_4 // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. № 5. P. 2638–2652.
18. *Petrenko O.A., Lees M.R., Balakrishnan G. et al.* Revised Magnetic Properties of CuFeO_2 — a Case of Mistaken Identity // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. V. 17. P. 2741–2747.

УДК 666.1. 535.37

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$, АКТИВИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ Er_2O_3 и Yb_2O_3

© 2024 г. Н. М. Кожевникова*

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

*e-mail: nicas@binm.ru

Поступила в редакцию 04.03.2024 г.

После доработки 16.04.2024 г.

Принята к публикации 17.04.2024 г.

Разработаны и синтезированы оксифторидные стекла в системе $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$ при различном соотношении исходных компонентов. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных оксидами Er_2O_3 и Yb_2O_3 . По данным рентгенофазового анализа все образцы стекол рентгеноаморфны, определена температура стеклования (T_g). Изучение локальной структуры методом ИК-спектроскопии показало, что стекла независимо от состава содержат сложные полиборатные анионы, образованные $[\text{BO}_3]\text{--}$ и $[\text{BO}_4]\text{--}$ группами, также происходит встраивание висмута в сетку стекла с образованием Bi--O--Si -связей и сеткообразователей в виде $[\text{BiO}_6]\text{--}$ групп.

Ключевые слова: система $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$, стекла, ИК-спектроскопия, редкоземельные ионы, ап-конверсионные люминофоры

DOI: 10.31857/S0002337X24060108, EDN: MRWCOA

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется развитию физико-химической базы направленного рационального поиска и разработки новых материалов на основе стекол с необходимыми спектрально-люминесцентными свойствами, которые обладают относительно низкими температурами синтеза и позволяют вводить большие концентрации редкоземельных активаторов [1–7]. За последние годы стекла, особенно оксидные и оксифторидные, вызывают повышенный интерес из-за нелинейных оптических свойств, которые важны для создания широкополосных инфракрасных лазеров, устройств оптической памяти, для записи и сохранения информации. Ап-конверсионные люминофоры, преобразующие возбуждающее инфракрасное излучение в видимое, на основе оксидных и оксифторидных стекол нашли практическое применение в солнечных батареях, для получения люминесцирующих покрытий светодиодов и трехмерных многоцветных дисплеев, активных элементов лазеров, для биомедицинской визуализации. Для этих целей используются фториды, оксифториды, оксидные матрицы, легированные редкоземельными ионами [1–5].

Успешное развитие современной техники и технологии во многом обусловлено разработками новых высокоэффективных функциональных материалов, значительная часть которых относится к стеклам, которые играют двойную роль нелинейной и усилительной среды и обладают однородностью размеров и технологическими преимуществами синтеза [1–17]. Особый интерес с точки зрения создания люминофоров представляют стекла, допированные редкоземельными элементами (РЗЭ). Наиболее подходящими матрицами для РЗЭ являются стекла, содержащие оксиды тяжелых металлов, в частности, Y_2O_3 , Bi_2O_3 [1, 8, 9, 13]. В стеклах полосы поглощения более широкие за счет неоднородного уширения. Оксифторидные стекла сочетают в себе достоинства оксидных стекол (химическую и термическую стабильность) и фторидных (высокие квантовые выходы и широкие полосы поглощения). Такие стекла обладают высокими показателями преломления, высокой плотностью, протяженной областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах [2–6]. Стекла, содержащие B_2O_3 и ZnO , характеризуются значительными областями стеклообразования, что позволяет варьировать их состав и свойства. Со- активирование стекол ионами висмута Bi^{3+} и РЗЭ

приводит к увеличению квантового выхода люминесценции за счет перехода энергии с возбужденных уровней Bi^{3+} на R^{3+} [1, 6, 8, 9, 12]. Изучение влияния висмутсодержащих стекол и оксидов РЗЭ перспективно для создания эффективных ап-конверсионных люминофоров.

Оксифторидные боросиликатные стекла имеют каркасную структуру с большим размером пустот, что облегчает зародышеобразование кристаллической фазы и в то же время ограничивает размеры образующихся частиц, что позволяет влиять на свойства люминофора посредством варьирования состава стекол и термообработки [2–6]. Оксифторидные стекла характеризуются широкими областями стеклообразования, уникальными оптическими свойствами и возможностями практического применения в таких областях, как оптика, квантовая электроника, лазерные технологии [2–7, 12–17].

Целью данной работы является получение оксифторидных стекол системы $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$ с различным соотношением компонентов, легированных оксидами Er_2O_3 и Yb_2O_3 , изучение их физико-химических и спектрально-люминесцентных свойств для использования в качестве ап-конверсионных люминофоров. Сведения об изучении люминесцентных свойств в этой системе в литературе отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекол использовали Bi_2O_3 квалификации “ос.ч.”, а также H_3BO_3 , BaO , SiO_2 , ZnO и BaF_2 квалификации “х.ч.” и “ч.д.а.”, Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Er_2O_3 “ос.ч.” с содержанием основного компонента 99.999%. Исходные реактивы, взятые в соответствующих пропорциях, тщательно перемешивали со спиртом в агатовой ступке до получения однородной гомогенной смеси, просушивали при температуре 100–150°C и плавляли в керамическом тигле при 850–950°C. Плавление проводили в течение 6–8 ч до полной гомогенизации расплава. Охлаждение проводилось инерционно вместе с печью. Синтез стекол в системе $\text{BaF}_2\text{--BaO--SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--Y}_2\text{O}_3$ проводился для трех составов (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS с использованием CuK_α -излучения в области углов $2\theta = 10^\circ\text{--}40^\circ$. Точность определения углов составляла 0.021° . Для идентификации фаз использовали базу данных ICDD 2003 г. Температуру стеклования (t_g) определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии на синхронных термоаналитических комплексах NETZSCH STA 449F1. Навеску (15–20 мг) измельченного образца помещали в специальные платиновые тигли. В качестве эталона использовали пустой платиновый тигель, прокаленный при 1200°C до постоянной массы. Нагрев образцов проводили со скоростью 10°C/мин до температуры 1200°C с точностью определения температуры $\pm 1^\circ\text{C}$.

Изучение структурных особенностей полученных стекол выполнено методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 4000–600 cm^{-1} на приставке НПВО (кристалл ZnSe) в области 400–2000 cm^{-1} , исследования проводили на порошках, спрессованных в таблетки с KBr. Отнесение полос в ИК-спектрах к тем или иным структурным элементам кристаллической решетки и локальной структуры стекол осуществляли в соответствии с известными данными [2, 8–11].

Люминесцентные характеристики образцов люминофоров с различной концентрацией оксидов эрбия и иттербия измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод, $\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$ (0.5 Вт/см²). Схема реализации ап-конверсии в системе ионов $\text{Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ представлена в работе [16]. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции измерен в видимом диапазоне спектра с помощью интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение вводилось внутрь сферы и фокусировалось на образце (размер пятна 1 см²). Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL237 с диапазоном чувствительности 300–1100 нм. Интенсивность возбуждающего пучка измерялась с помощью как сферы, так и

Таблица 1. Состав образцов стекол и температура стеклования

Обозначение	Состав, мас. %	t_g , °C
Ст-1	25BaF ₂ –8BaO–10SiO ₂ –12B ₂ O ₃ –15Bi ₂ O ₃ –10ZnO–8Y ₂ O ₃ –8Yb ₂ O ₃ –4Er ₂ O ₃	532
Ст-2	27BaF ₂ –10BaO–9SiO ₂ –10B ₂ O ₃ –16Bi ₂ O ₃ –8ZnO–10Y ₂ O ₃ –8Yb ₂ O ₃ –2Er ₂ O ₃	539
Ст-3	28BaF ₂ –7BaO–10SiO ₂ –10B ₂ O ₃ –18Bi ₂ O ₃ –7ZnO–10Y ₂ O ₃ –9Yb ₂ O ₃ –1Er ₂ O ₃	545

термопарного измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2М. Интенсивность ап-конверсии измеряли через фильтр СЗС25, отсекающий инфракрасное излучение лазера 977 нм. Преобразование показаний TSL237 в мощность излучения (ватты) осуществлялось с помощью лазера 536 нм через ослабляющий фильтр HC13 с измеренной мощностью. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции (B_{en}) определялся как отношение излученной мощности к поглощенной (P_{em}/P_{abs}). Поглощенную мощность рассчитывали как разницу между рассеянием от стандартного образца, не содержащего легирующих ионов, и от исследуемого образца. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} определены в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.46\%$ при переходах между уровнями ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (зеленая область спектра) и ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (красная область спектра) с использованием интегрирующей сферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все образцы синтезированных стекол: $25BaF_2-8BaO-10SiO_2-12B_2O_3-15Bi_2O_3-10ZnO-8Y_2O_3-8Yb_2O_3-4Er_2O_3$ (Ст-1), $27BaF_2-10BaO-9SiO_2-10B_2O_3-16Bi_2O_3-8ZnO-10Y_2O_3-8Yb_2O_3-2Er_2O_3$ (Ст-2), $28BaF_2-7BaO-10SiO_2-10B_2O_3-18Bi_2O_3-7ZnO-10Y_2O_3-9Yb_2O_3-1Er_2O_3$ (Ст-3), в которых оксид Y_2O_3 был частично замещен на лазерно-активные оксиды Er_2O_3 и Yb_2O_3 , рентгеноаморфны, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных пиков и наличие широкой линии (гало, $10^\circ-20^\circ$) (рис. 1). Температура стеклования стекол указана в таблице, с увеличением содержания Bi_2O_3 и BaF_2 параметр T_g возрастает.

В ИК-спектрах стекол Ст-1, Ст-2, Ст-3, снятых в диапазоне $400-2000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), доминирует интенсивная полоса поглощения в области

$800-1100\text{ см}^{-1}$ с максимумом 896 см^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям $Bi-O$ в $[BiO_6]$ -полиэдрах [9]. Кроме того, в спектрах можно выделить еще три менее интенсивные полосы с максимумами около $673, 1239, 1353\text{ см}^{-1}$. Полоса в области $620-720\text{ см}^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям $B-O-B$ в $[BO_3]$ -треугольниках, присутствие бора в четверной координации подтверждают полосы с максимумами 932 и 976 см^{-1} . Полоса около 766 см^{-1} относится к $B-O-B$ -связи, в которой кислородный мостик находится между тригональным и тетрагональным атомами бора [4–6]. Полоса в области $1200-1500\text{ см}^{-1}$ имеет сложную форму и является суперпозицией двух компонентов: полосы поглощения с максимумом 1239 см^{-1} и линии вблизи 1320 см^{-1} , первая компонента соответствует асимметричным бор-кислородным колебаниям в $[BO_3]$ -треугольниках, вторая – валентным колебаниям в BiO_3 . Полоса с максимумом 867 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям в $[BiO_6]$ -полиэдрах. Деформационные колебания концевых группировок $Si-O^-$ связаны с полосой около 818 см^{-1} , колебания связей $O-Si-O$ в островных группах $[SiO_4]$ соответствуют области с максимумом при 932 см^{-1} [9], к которой также относятся бор-кислородные колебания в тетраэдрах $[BO_4]$. Полосы в области $450-460\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями $Si-O-Si$ -мостиков и колебаниями $Zn-O$ -связей [5–7]. Полосы с максимумами 668 и 689 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям $Si-O$ и $Bi-O$ в BiO_3 -пирамидах, полосы около 545 см^{-1} принадлежат колебаниям $Ba-F$ -связей [8–11]. Анализ ИК-спектров полученных стекол показал, что основное состояние ионов висмута в системах октаэдрическое с образованием групп $[BiO_6]$. Тогда заряд ионов висмута $3+$, что позволяет отнести Bi_2O_3 к стеклообразую-

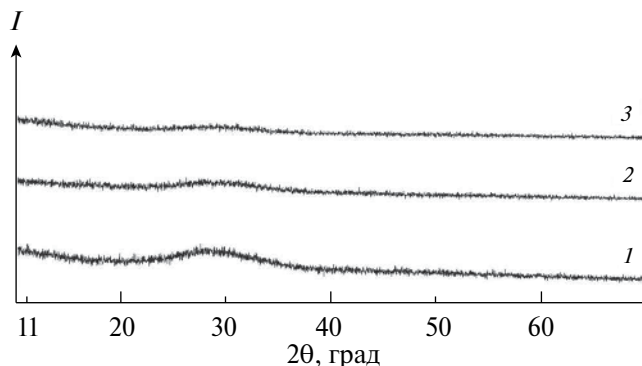


Рис. 1. Рентгенограммы стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

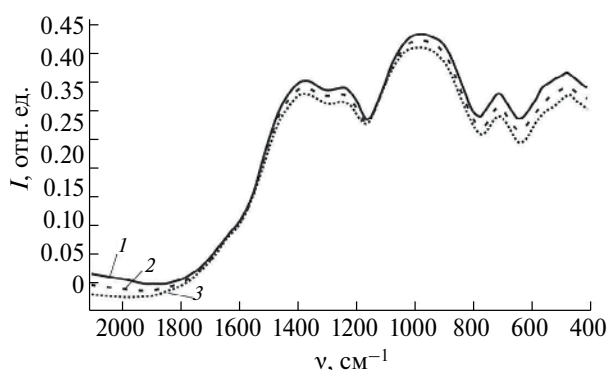


Рис. 2. ИК-спектры стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3).

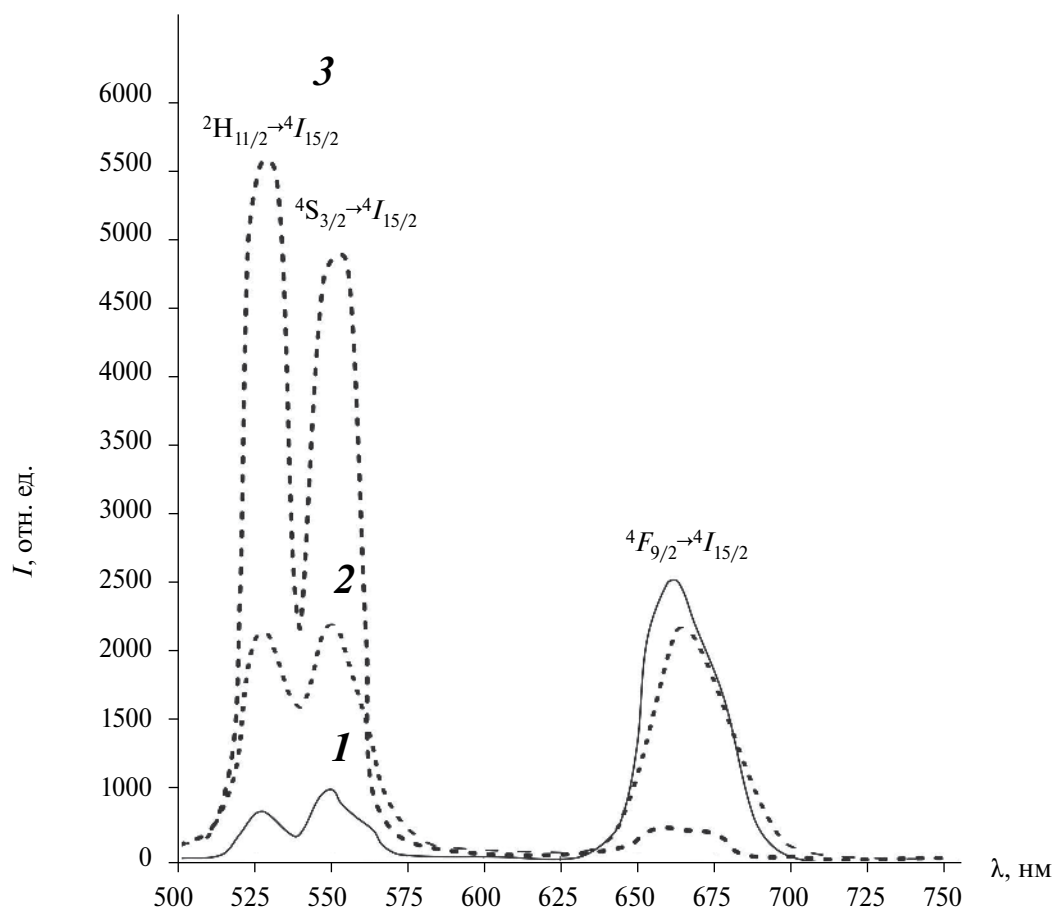


Рис. 3а. Спектры люминесценции образцов люминофоров на основе оксифторидных стекол Ст-1 (1), Ст-2 (2), Ст-3 (3) с разной концентрацией ионов активаторов.

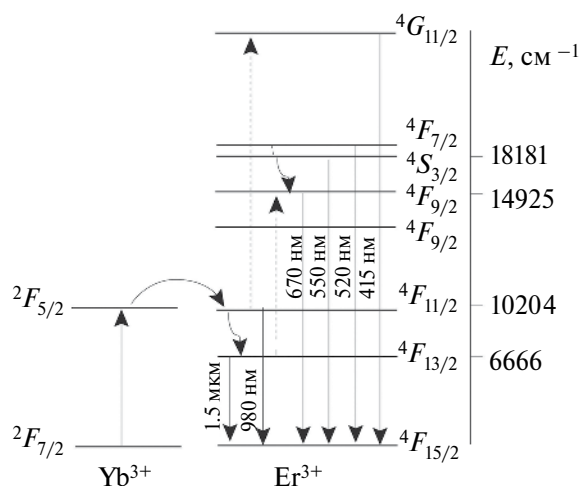


Рис. 3б. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов Yb^{3+} — Er^{3+} по данным [16].

щему оксиду с формированием висмутатной структурной сетки из деформированных октаэдрических групп $[\text{BiO}_6]$ и образованием связей Bi—O—Si . Также стекла независимо от состава содержат сложные полиборатные анионы, образованные $[\text{BO}_3]$ - и $[\text{BO}_4]$ -группами, при этом происходит встраивание висмута в сетку стекла с образованием связей Bi—O—Si и сеткообразователей в виде $[\text{BiO}_6]$ -групп [5].

В работах [18, 19] ап-конверсионной люминесценцией принято называть люминесценцию, которая приводит к образованию кванта света с большей энергией, чем энергия кванта возбуждения. Ап-конверсионная люминесценция в редкоземельных ионах возникает в результате как процессов, протекающих внутри одного иона, так и благодаря кооперативным межионным взаимодействиям с суммированием энергии. Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным

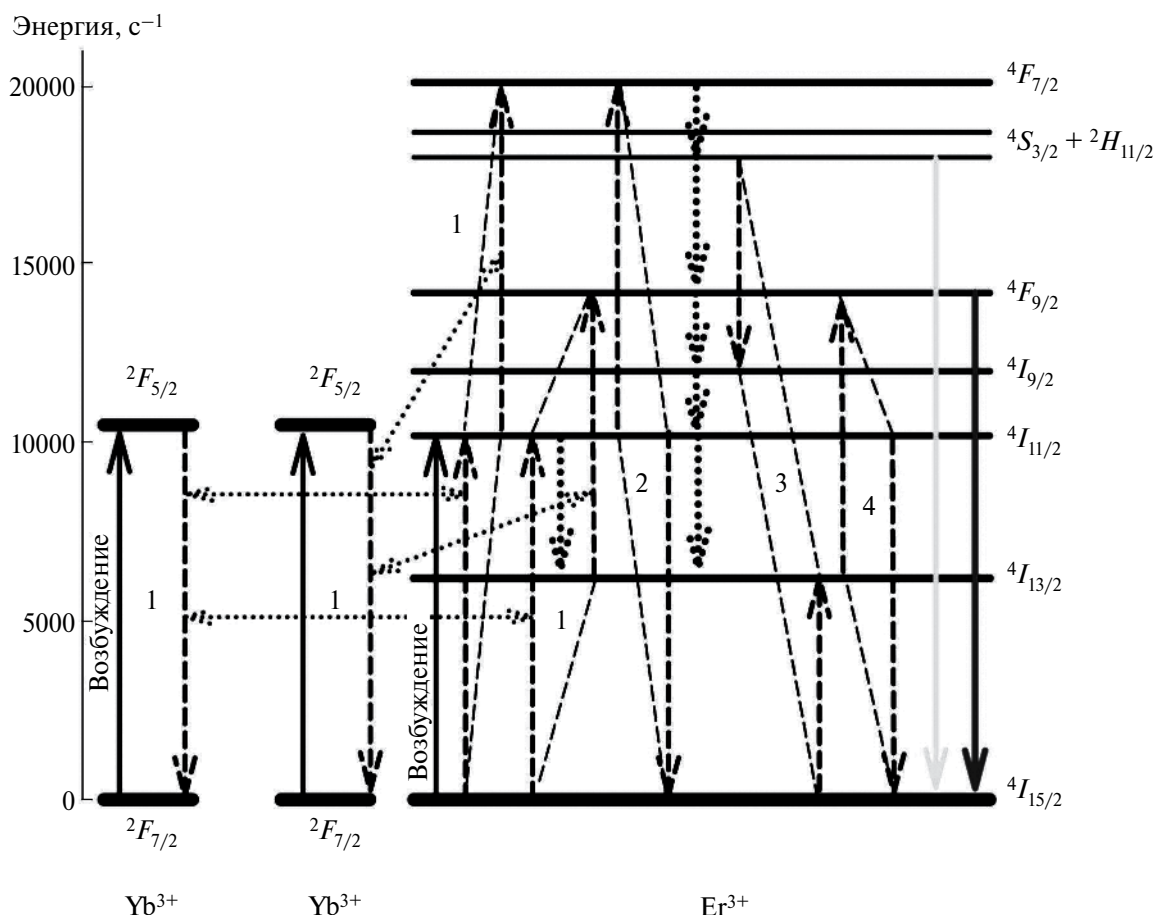


Рис. 4. Схема энергетических уровней и основные безызлучательные кооперативные процессы между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} по данным [21]:

- 1 – $2 \times ({}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}(\text{Yb}^{3+}) + ({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}, {}^4I_{11/2} - {}^4F_{7/2}) / ({}^4I_{15/2} - {}^4I_{11/2}, {}^4I_{13/2} - {}^4F_{9/2})(\text{Er}^{3+})$, ап-конверсия;
- 2 – ${}^4I_{11/2} - {}^4F_{7/2} + {}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$, ап-конверсия;
- 3 – ${}^4S_{3/2} - {}^4I_{9/2} + {}^4I_{15/2} - {}^4I_{13/2}(\text{Er}^{3+})$, кросс-релаксация;
- 4 – ${}^4I_{13/2} - {}^4I_{9/2} + {}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}(\text{Er}^{3+})$, ап-конверсия.

сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния иона эрбия-акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$) в спектрах ап-конверсионной люминесценции могут быть объяснены следующим образом (рис. 3а). После двухстадийного последовательного возбужде-

ния ионов Er^{3+} до уровня ${}^4F_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2}$, что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 500–700 нм [2, 3, 18–21]. Спектры люминесценции обладают средней полосой излучения на 525 нм, полосой сильной интенсивности на 550 нм в зеленой области и средней полосой излучения на 663 нм в красной области спектра. Полосы излучения на 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ и ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} , а излучение на 663 нм в красной области спектра связано с переходом

$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Ионы-активаторы Er^{3+} являются центрами люминесценции люминофора, а сенсibiliзирующее действие ионов Yb^{3+} увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} и более высокого коэффициента поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Вследствие низкой населенности уровня $^4F_{9/2}$ наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного уровня $^4S_{3/2}$ через перенос энергии от иона Yb^{3+} с последующим распадом этих высоко лежащих уровней в $^2H_{9/2}$ [13,14]. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствуют повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Экспериментальные значения энергетического выхода (B_{en}) для активированных стекол составляют: 0.24% для Ст-1, 0.28% для Ст-2, 0.46% для Ст-3. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.43\%$ при переходах между уровнями $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (зеленая область спектра) и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (красная область спектра) составили 53 ± 5 и 23 ± 3 мкс. На рис. 3б [21] приведена схема энергетических уровней ионов $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$ и указаны основные процессы кооперативного межионного взаимодействия с суммированием энергии, которые могут приводить к заселению уровней $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} .

Наиболее эффективными механизмами заселения вышележащих электронных уровней $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$ и $^4F_{9/2}$ ионов Er^{3+} в исследуемых материалах могут быть нелинейные ап-конверсионные процессы 1 (рис. 4), в результате которых энергия двух возбужденных ионов Yb^{3+} передается одному иону Er^{3+} , находящемуся в основном состоянии $^4I_{15/2}$, и процесс 2, в результате которого два иона Er^{3+} в возбужденном состоянии $^4I_{11/2}$ разменивают свою энергию, в результате чего один из них переходит в вышележащее состояние $^4F_{7/2}$ [21]. При этом в результате конкурирующего безызлучательного механизма кросс-релаксации 3 (рис. 4) происходит эффективная разгрузка состояний $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$.

Электронный уровень $^4F_{9/2}$ может эффективно заселяться за счет как спонтанного распада ионов Er^{3+} с уровней $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2}$, так и нелинейного ап-конверсионного взаимодействия 4 (рис. 4) [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована видимая люминесценция Er^{3+} и Yb^{3+} 525–550 и 663 нм в стеклах, легированных Er^{3+} и Yb^{3+} , при возбуждении светом с длиной волны 977 нм. Образцы стекол обладают высокой интенсивностью переходов $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+} и широкими полосами люминесценции. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия не являются оптимальными.

Экспериментальные значения энергетического выхода (B_{en}) для активированных стекол составляют: 0.24% (Ст-1), 0.28% (Ст-2), 0.46% (Ст-3). Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.46\%$ при переходах между уровнями $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ составили 56 ± 5 и 24 ± 3 мкс.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaewako J., Boonin K. Yasaka P. et al.* Optical and Luminescence Characteristics of Eu^{3+} Doped Zinc Bismuth Borate (ZBB) Glasses for Red Emitting Device // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 71. P. 37–41.
2. *Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I.* Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics // *J. Fluorine Chem.* 2015. V. 172. P. 22–50.
3. *Gugov I., Mueller M., Ruessel C.* Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics Co-Doped with Er^{3+} and Yb^{3+} — Crystallization and Upconversion Spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. P. 1001–1007.
4. *Rault G., Adam J.L. Smektala F., Lucas J.* Fluoride Glass Compositions for Waveguide Applications // *J. Fluorine Chem.* 2001. V. 110. № 2. P. 165–173.

5. Aseev V. A., Kolobkova E. V., Nekrasova Yu. A. et al. Oxyfluoride Glasses for Red Phosphors // Mater. Phys. Mech. 2013. V. 17. P. 135–141.
6. Polishchuk S. A., Ignateva L. N., Marchenko Yu. V. et al. Oxyfluoride Glasses // Glass Phys. Chem. 2011. V. 37. № 3. P. 1–20.
7. Лойко П. А., Рачковская Г. Е., Захаревич Г. Б. и др. Новые люминесцирующие оксифторидные стекла с ионами европия и иттербия // Стекло и керамика. 2014. № 2. С. 3–6.
8. Laczka M., Stoch L., Gorecki J. Bismuth-containing Glasses as Materials for Optoelectronics // J. Alloys Compd. 1992. V. 186. P. 279–291.
9. Oprea I., Hesse H., Betler K. Optical Properties of Bismuth Borate Glasses // Opt. Mater. 2004. V. 26. P. 235–237.
10. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 269 с.
11. Власов А. Г., Флоринская В. А., Венедиктов А. А. и др. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л.: Химия, 1972. 304 с.
12. Bale S., Rahman S., Awasthi A. M., Sathe V. Role of Bi₂O₃ Content on Physical, Optical and Vibrational Studies in Bi₂O₃–ZnO–B₂O₃ Glasses // J. Alloys Compd. 2008. V. 460. P. 699–703.
13. Yasaka P., Boonin K., Limsuwan P. et al. Physical, Structural and Luminescence Properties of ZnO–Bi₂O₃–B₂O₃ Glass System // Appl. Mech. Mater. 2013. V. 431. P. 8–13.
14. Левицкий И. А., Дяденко М. В., Панко Л. Ф. Получение оптических стекол на основе системы BaO–La₂O₃–B₂O₃–TiO₂–SiO₂ // Стекло и керамика. 2011. № 10. С. 3–6.
15. Князян Н. Б. Оксифторидные боросиликатные стекла // Химические и экологические технологии. 2012. Вып. 15. № 2. С. 1–23.
16. Кузнецова Ю. О. Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2013. Т. 15. № 4. С. 112–115.
17. Жукова Е. В., Сиротина В. А., Севостьянова Т. С. и др. Свинцовые оксифторидные боросиликатные стекла, активированные редкоземельными элементами // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30. № 3. С. 108–110.
18. Овсянкин В. В., Феофилов П. П. Кооперативная сенсификация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
19. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
20. Казарян А. К., Тимофеев Ю. Р., Фок М. В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.
21. Крутько В. А., Рябова А. В., Комова М. Г., Волков В. В., Каргин Ю. Ф., Лощенов В. Б. Синтез и люминесценция ультрадисперсных соединений Gd₁₁SiP₃O₂₆, Gd₁₄B₆Ge₂O₃₄, активированных ионами Er³⁺ и Yb³⁺ для диагностики рака // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 1. С. 45–51.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13010041>

УДК 538.911: 538.955: 538.956

ПРЕДЕЛ РАСТВОРИМОСТИ И МИКРОСТРУКТУРА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{R} = \text{Gd}–\text{Ho}$)

© 2024 г. М. Е. Ворончихина¹, А. В. Матасов², В. Ю. Иванов¹*,
Л. Д. Исхакова³, А. М. Кузьменко¹, М. А. Сысоев⁴, А. А. Мухин¹

¹Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
ГСП-1, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

²Национальный исследовательский университет “МЭИ”, ул. Краснознаменная, 14, стр. 1, Москва, 111250 Россия

³Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
Научный центр волоконной оптики им. Е. М. Дианова, ГСП-1, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

⁴МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: ivanov@ran.gpi.ru

Поступила в редакцию 20.03.2024 г.

После доработки 18.06.2024 г.

Принята к публикации 19.06.2024 г.

Методами рентгенофазового анализа и аналитической электронной микроскопии изучены образцы монокристаллов и керамических твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с $\text{R} = \text{Gd}–\text{Ho}$ в диапазоне $0 \leq x \leq 0.4$ (по исходной шихте) с целью определения предела растворимости редкоземельных элементов в структуре лангасита. Твердые растворы на основе структуры лангасита преобладают вплоть до максимальных концентраций, однако при $x \geq 0.15$ в случае Ho и $x \geq 0.2$ в случае Tb начинают выпадать примесные фазы со структурами граната $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и типа La_2SiO_5 . Монокристаллы лангаситов с замещением La на Tb, Dy или Ho до $x = 0.05$, а Gd до $x = 0.2$ имеют однородную структуру, однако при $x > 0.1$ в кристаллах $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ возникают вкрапления паразитных фаз с указанными выше структурами. Кривые намагничивания кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{R} = \text{Ho}$ и Tb), измеренные при 1.85–2 К, проявляют сильную магнитокристаллическую анизотропию, причем магнитный момент, рассчитанный на ион R^{3+} , оказывается приблизительно одинаковым для всех изученных концентраций тяжелого редкоземельного элемента. Исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамических образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \leq 0.2$) и $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x \leq 0.3$) в диапазоне $T = 77–700$ К при частотах $f = 1$ кГц–1 МГц. Обнаружена релаксация дебаевского типа с энергией активации около 2 эВ.

Ключевые слова: монокристалл, керамика, лангасит, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, намагниченность, диэлектрическая проницаемость

DOI: 10.31857/S0002337X24060115, EDN: MRUTCQ

ВВЕДЕНИЕ

Структура соединений типа $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (пр. $P321$, $Z = 1$), к которой относятся исследуемые лангаситы $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, где R – редкоземельный элемент (РЗЭ), впервые была расшифрована в работах Милля с соавторами [1, 2]. В настоящее время известно более сотни соединений, принадлежащих к данному типу. Помимо практического интереса к классу лангаситов, связанного с их пьезоэлектрическими, лазерными и люминисцентными свойствами [2–5], ряд их представителей вызывает и повышенный научный интерес. Соединения $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с магнитными РЗЭ ($\text{R} = \text{Pr}$, Nd) не

упорядочиваются вплоть до самых низких температур ~ 35 мК [6, 7], тем не менее в них может наблюдаться магнитоэлектрический эффект: индуцированная магнитным полем электрическая поляризация. Этот эффект наблюдался в $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [8] и легированном гольмием лангасите $\text{La}_{2.957}\text{Ho}_{0.043}\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [9]. Эффект обусловлен допускаемым симметрией магнитоэлектрическим взаимодействием в локальных низкосимметричных ($C2$) позициях РЗЭ.

Кристаллическая структура лангаситов устойчива только для легких РЗЭ (La, Nd, Pr [10]). Для РЗЭ, начиная с Sm, галлосиликаты неизвестны. В систе-

ме $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ лангасит $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (LGS) имеет узкую область существования [11], и вблизи стехиометрического состава LGS при охлаждении могут кристаллизоваться LaGaO_3 , Ga_2O_3 , $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и соединения со структурой апатита, включая $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$. Наиболее совершенные монокристаллы LGS выращивают главным образом методом Чохральского [12–16]. В серии работ [12–15] данным методом были выращены кристаллы LGS, активированные катионами $R = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$. Лазерные монокристаллы с высокими оптическими характеристиками получены для составов $\text{La}_{2.97}\text{R}_{0.03}\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Методом зонной плавки с оптическим нагревом выращены кристаллы $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [17]. Методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств оксидов было синтезировано соединение семейства лангаситов состава $\text{Sm}_3\text{Ga}_{2.63}\text{Al}_{2.3}\text{SiO}_{14}$ [18], в котором в качестве примесных были обнаружены фазы со структурой граната $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (5.8 мас. %) и со структурой апатита $\text{Sm}_{4.66}\text{O}(\text{SiO}_4)_3$ (5.5 мас. %).

Таким образом, в имеющихся работах по выращиванию монокристаллов и твердофазному синтезу лангаситов отсутствуют точные сведения об областях образования твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с РЗЭ, обладающими большими магнитными моментами ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$). В таких соединениях можно было бы ожидать значительных магнитоэлектрических эффектов.

Целью данной работы являлось определение предела растворимости тяжелых РЗЭ в структуре LGS как в монокристаллах, так и в керамических образцах. Для этого методом зонной плавки с оптическим нагревом были выращены монокристаллы на основе $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с частичным замещением лантана тяжелыми РЗЭ. Сведения о выращивании данным методом замещенных тяжелыми РЗЭ LGS в литературе отсутствуют. Также были изготовлены керамические образцы чистого лангасита и две серии замещенных составов: $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с разными концентрациями замещающих ионов (x от 0.05 до 0.4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез заготовок для роста кристаллов и проведения рентгенографических исследований осуществлялся методом твердофазных реакций по обычной керамической технологии на воздухе в камерной печи СНОЛ 12/16. В качестве исходных компонентов использовали оксиды лантана, галлия, кремния, гадолиния, тербия, диспрозия и гольмия, взятые в стехиометрических пропорци-

ях. Гомогенизация смесей проводилась перетиранием в агатовой ступке в среде этилового спирта в течение 30 мин. Гомогенизированные смеси подвергали 2-кратному обжигу с выдержкой при температуре 1400°C 2 ч, нагрев до выдержки и охлаждение образцов после выдержки длились 2 ч.

Из измельченных продуктов обжига с добавлением 5 мас. % водного раствора поливинилового спирта в качестве связующего формировались цилиндрические таблетки под одноосным давлением 15 МПа при помощи гидравлического пресса. Образцы спекали в камерной печи при 1200°C в течение 2 ч с охлаждением в условиях выключенной печи. В результате были получены керамические образцы $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ и $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с x от 0 до 0.4 с шагом 0.05 в виде цилиндрических таблеток диаметром 10 и толщиной 1–2 мм. Образцы $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0.2, 0.3$) спекали дополнительно при 1200°C в течение 2 ч. Для проведения электрофизических исследований на поверхности полученных таблеток были нанесены электроды путем вжигания серебряносодержащей пасты.

Кристаллы $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ и Ho) выращивались методом зонной плавки с оптическим нагревом из цилиндрических керамических заготовок диаметром 8 и длиной 100 мм [17]. Рост проводился на воздухе со скоростью 2–3 мм/ч с использованием в качестве затравки промышленных кристаллов $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, выращенных в АО “Фомос-Материалы”.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного излучения $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) и порошка кристаллов NaCl в качестве внутреннего эталона. Для обработки рентгеновских дифрактограмм, а также расчета параметров кристаллической решетки использовались программы WinScaler и Celref. Выборочные рентгенограммы, характеризующие основные особенности фазового состава замещенных лангаситов, были зарегистрированы при съемке без внутреннего стандарта с использованием дифрактометра D2Phaser.

Микроструктуру кристаллов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 5910-LV (JEOL), их элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) с использованием аналитической системы AZtecENERGY (производство Oxford Instruments). На основании полученных данных о количественном содержании Ga, Si, R и O в фазах определялся их химический со-

Таблица 1. Данные о составе выращенных монокристаллов $(La_{1-x}R_x)_3Ga_5SiO_{14}$

№	x по закладке	Состав кристалла	Содержание, ат.%				
			O	Si	La	Ga	R
1	0.2	$(La_{0.81}Gd_{0.19})_3Ga_5SiO_{14}$	60.90	4.58	21.09	10.88	2.55
2	0.05	$(La_{0.95}Tb_{0.05})_3Ga_5SiO_{14}^*$	60.76	3.79	21.54	13.29	0.62
3	0.1	$(La_{0.924}Tb_{0.076})_3Ga_5SiO_{14}$	60.78	3.90	21.58	12.69	1.04
4	0.2	$(La_{0.85}Tb_{0.15})_3Ga_5SiO_{14}$	60.90	4.51	21.16	11.42	2.01
5	0.2	$(La_{0.84}Tb_{0.16})_3Ga_5SiO_{14}$	60.82	4.09	21.59	11.39	2.12
6	0.05	$(La_{0.96}Dy_{0.04})_3Ga_5SiO_{14}$	60.84	4.19	21.49	12.93	0.55
7	0.05	$(La_{0.96}Dy_{0.04})_3Ga_5SiO_{14}$	60.89	4.47	21.22	12.88	0.54
8	0.05	$(La_{0.964}Ho_{0.036})_3Ga_5SiO_{14}^*$	60.85	4.27	21.20	13.19	0.50

Примечание. Номера 4 и 6 соответствуют ПРЭ вдоль кристалла, 5 и 7 – поперек кристалла.

*Результаты анализа отдельных областей кристалла (усреднение по данным не менее 7 измерений).

став. Изучались как профили распределения элементов (ПРЭ) в продольном и поперечном направлениях, так и результаты анализа различных участков кристалла. Образцы для анализа вырезали из средней части монокристаллической були, полировали, на поверхность образца наносили токопроводящую углеродную пленку. Величины погрешностей в определении элементов не превышали для La, Ga, Gd, Tb, Ho, Si и O 0.11, 0.10, 0.10, 0.09, 0.06, 0.03 и 0.14 мас. % соответственно.

Намагниченность измерялась на установке MPMS-5 (QUANTUM DESIGN). Измерения температурно-частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ твердых растворов в диапазонах $T = 77\text{--}700\text{ К}$ и $f = 1\text{ кГц--}1\text{ МГц}$

были проведены измерителем иммитанса E7-30 (МНИПИ, Белоруссия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже приведены результаты элементного анализа монокристаллов в лангаситной и примесных фазах и определенные на основе РФА керамических и монокристаллических образцов пределы растворимости РЗЭ Tb и Ho в структуре лангасита, а также даны примеры проявления их магнитных и диэлектрических свойств.

Микроструктурные и рентгенофазовые исследования. В табл. 1 приведены результаты определения состава монокристаллов лангасита, допированных Gd, Tb, Dy и Ho. При исследовании ПРЭ состав

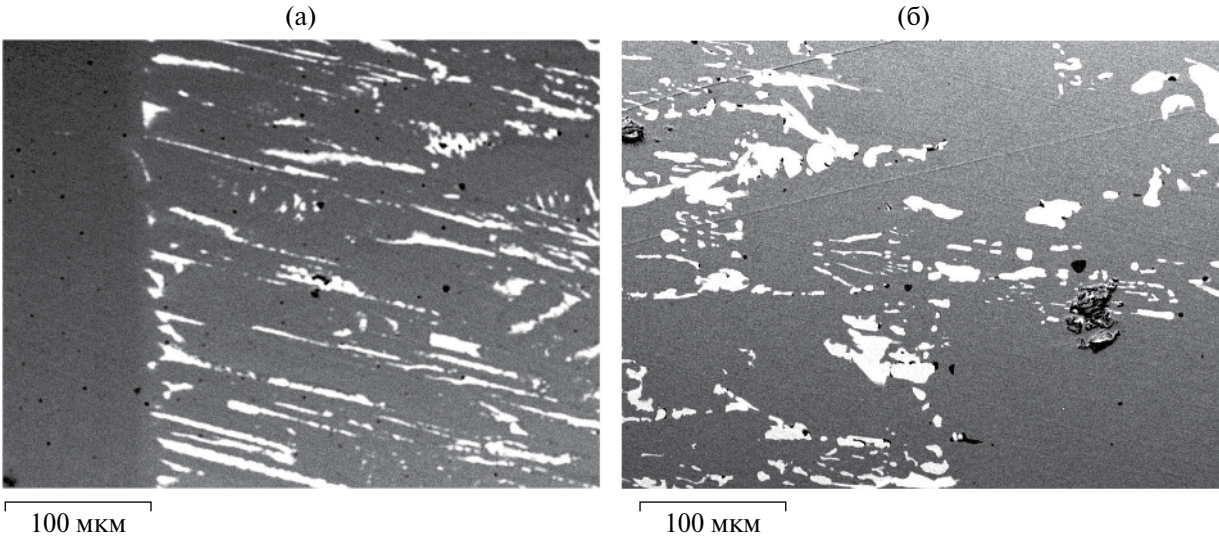


Рис. 1. СЭМ-изображения (Z-контраст) периферийных участков монокристаллов $(La_{0.86}Tb_{0.14})_3Ga_5SiO_{14}$ с включениями примесных фаз (светлые участки).

усредняли по измерениям для 100 и более точек. При анализе определенных областей кристалла усреднение проводилось по данным не менее 7 измерений.

Наибольшая концентрация замещающего РЗЭ найдена в кристаллах с гадолинием. Анализ ПРЭ в кристалле ($x = 0.2$ по закладке) показал равномерное распределение Gd при его средней концентрации 2.55 ат. %, что соответствует составу $(\text{La}_{0.81}\text{Gd}_{0.19})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

С уменьшением ионного радиуса РЗЭ в микроструктуре кристаллов на его периферийных участках появляются зоны с образованием примесных фаз. Кристаллы с тербием выращены с его раз-

личным содержанием вплоть до $x = 0.2$ по номинальной закладке. При $x \leq 0.1$ кристаллы отличались гомогенностью состава. При $x = 0.05$ состав соответствовал формуле $(\text{La}_{0.95}\text{Tb}_{0.05})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, при $x = 0.1$ — $(\text{La}_{0.924}\text{Tb}_{0.076})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. С увеличением содержания Tb в исходной шихте до $x = 0.2$ в кристаллах наблюдались включения примесных фаз (рис. 1). В гомогенной области одного из кристаллов (рис. 1а, темно-серый участок слева) его состав соответствовал $(\text{La}_{0.86}\text{Tb}_{0.14})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. Можно заключить, что состав гомогенной части кристалла довольно стабилен. В периферийной части кристалла (светлые микрообласти на рис. 1а, 1б) были выявлены 2 типа примесных фаз. Анализ состава основного типа включений показал, что соотношение элементов в них $(\text{La}+\text{Tb}) : (\text{Ga}+\text{Si}) : \text{O} = 3.06 : 4.93 : 12.01$ близко к стехиометрии граната $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. С учетом этого состав примесной фазы можно представить как $(\text{La}_{0.15}\text{Tb}_{0.85})_3(\text{Ga}_{0.99}\text{Si}_{0.01})_5\text{O}_{12}$. Фаза граната $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ в качестве примесной найдена в [18] при твердофазном синтезе лангасита $\text{Sm}_3\text{Ga}_{2.63}\text{Al}_{12.37}\text{SiO}_{14}$. Помимо примеси граната в исследуемом образце имелось незначительное количество фазы, в составе которой содержалось (ат.%): 14.73 La, 8.12 Tb, 2.25 Ga, 12.42 Si и 62.48 O. Если суммировать концентрации входящих в состав фазы катионов $C_{\text{La}+\text{Tb}+\text{Ga}} = 25.09$, то атомное содержание элементов в ней близко к теоретическому в силикатах R_2SiO_5 , равному (ат. %): 25 R; 12.5 Si и 62.5 O. В охарактеризованных как примесные к LGS фазам со структурой апатита $\text{Sm}_{4.66}\text{O}(\text{SiO}_4)_3$ [18] и крайнего представителя этого ряда $\text{La}_{14}\text{Si}_9\text{O}_{39}$ [11] атомные соотношения R : Si : O равны соответственно 22.55 : 14.52 : 62.92 и 22.58 : 14.52 : 62.90. Таким образом, в соответствии с данными ЭДРС, состав второй примесной фазы в исследованных кристаллах ближе к R_2SiO_5 , чем к фазам со структурой апатита. Кристаллы R_2SiO_5 , где R = La–Tm, принадлежат к структурному типу Gd_2SiO_5 (пр. гр. P_21/c), для силикатов иттрия и РЗЭ от Dy до Lu известны две моноклинные модификации, а Sc_2SiO_5 кристаллизуется лишь в структурном типе $(\text{M},\text{Fe})_2\text{PO}_4\text{F}$ (B-тип, пр. гр. $C2/c$) [19].

Строение фаз $\text{R}_{2-x}\text{Y}_x\text{SiO}_5$ рассмотрено в [20]. Соединения R_2SiO_5 образуются при изменении размеров катионов в широких пределах. Образование твердого раствора состава $(\text{La}_{0.59}\text{Tb}_{0.32}\text{Ga}_{0.09})_2\text{SiO}_5$ в качестве примеси при выращивании кристаллов номинального состава $(\text{La}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ представляется вполне вероятным.

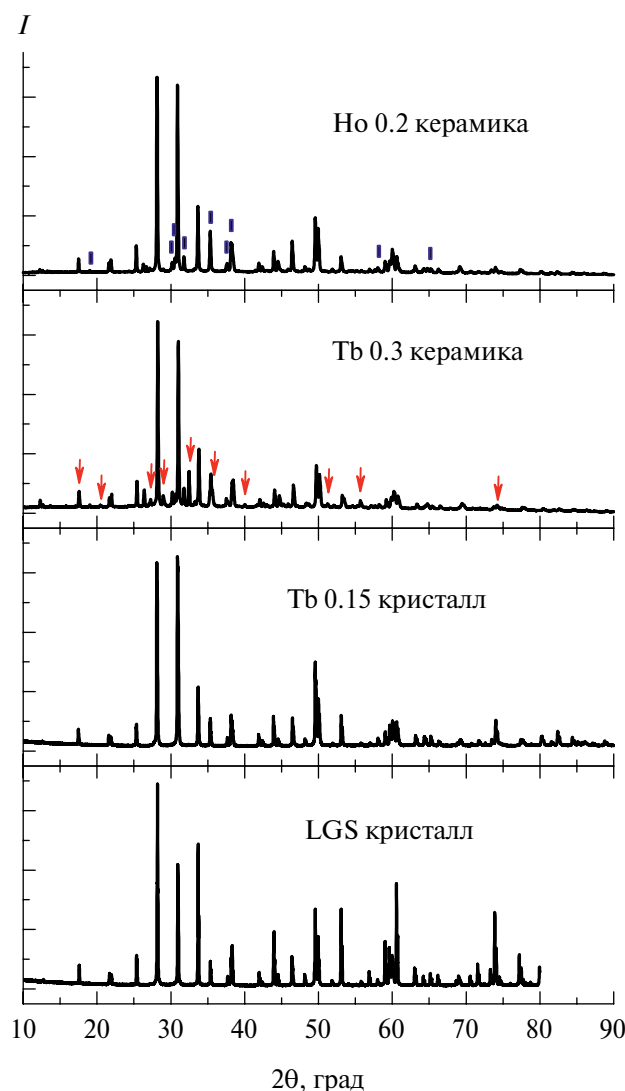


Рис. 2. Дифрактограммы монокристаллов чистого лангасита; лангасита, легированного тербием ($x = 0.15$); и керамики $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ с R = Tb ($x = 0.3$) и Ho ($x = 0.2$).

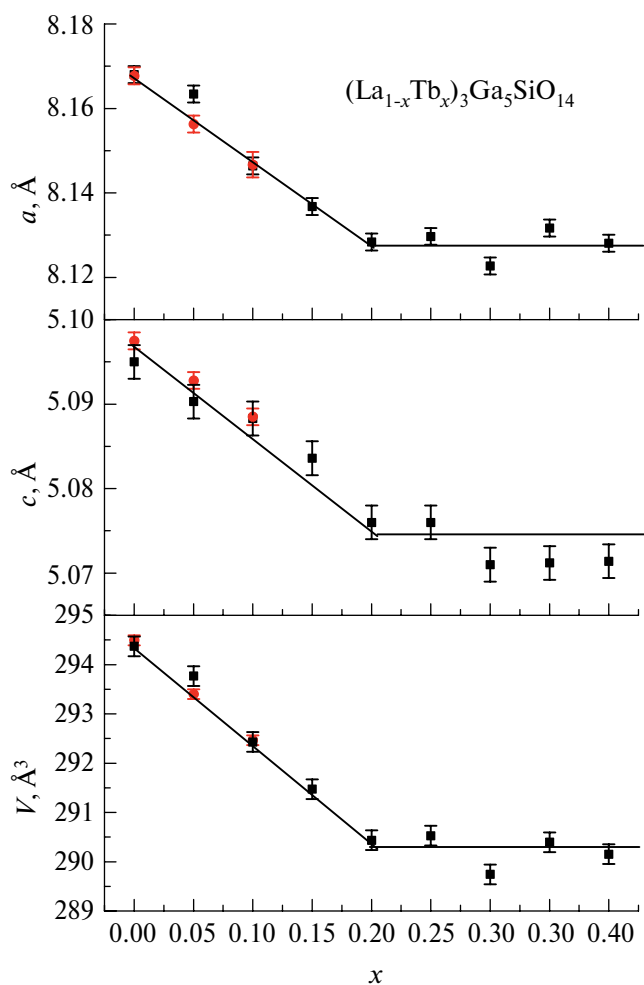


Рис. 3. Параметры решетки $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, рассчитанные по данным РФА, для образцов керамики (черные символы) и монокристаллов (красные символы).

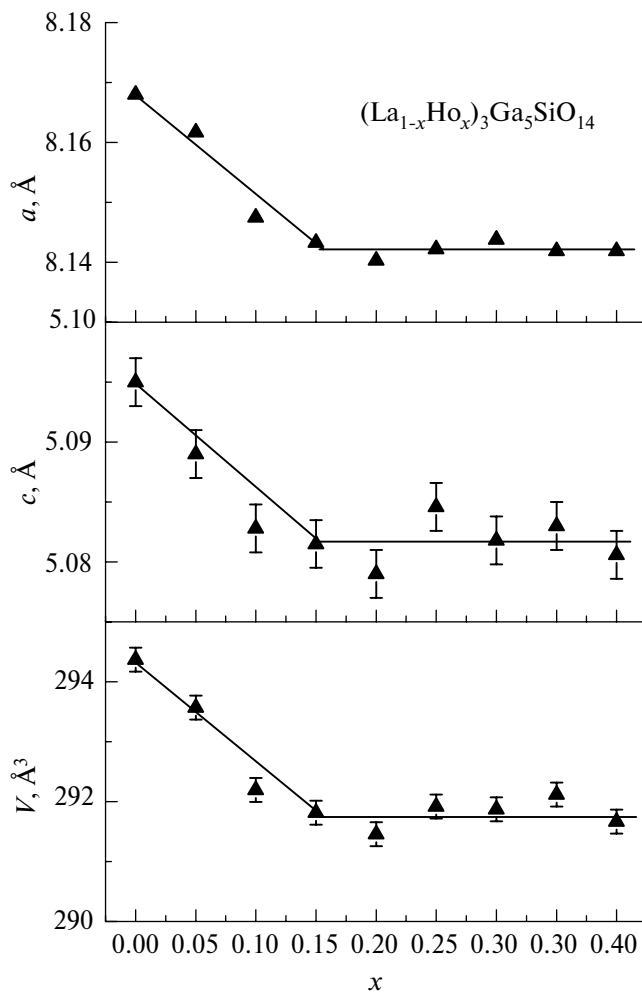


Рис. 4. Параметры решетки образцов керамики $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

В кристаллах, легированных Dy и Ho с номинальной концентрацией $x = 0.05$, по данным ЭДРС, соотношение РЗЭ и La оказалось меньше номинального. Так, для Dy-кристалла его состав в центральной гомогенной части соответствовал $(\text{La}_{0.96}\text{Dy}_{0.04})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, в случае кристалла с гольмием — $(\text{La}_{0.964}\text{Ho}_{0.036})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. В работах [11–15] показано, что при выращивании монокристаллов замещенного лангасита коэффициент распределения тяжелых РЗЭ меньше 1. Аналогичная картина наблюдалась и в исследованных нами монокристаллах лангасита.

На рис. 2 приведены выборочно рентгенограммы образцов разного состава. При небольших концентрациях x — в образцах $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ до $x = 0.1$ ($\text{R} = \text{Ho}$) и до $x = 0.15$ (для $\text{R} = \text{Tb}$) — основная кристаллическая фаза имеет структуру лангасита. С уве-

личением концентрации замещающих ионов увеличивается доля примесных фаз. Основной из них является фаза со структурой граната, что показано на примере образца Tb-замещенного лангасита, полученного твердофазным синтезом из шихты с $x = 0.3$ (соответствующие рефлексy отмечены красными стрелками). Уточненный параметр кубической решетки гранатной фазы $a = 12.3442(1) \text{ \AA}$ близок к параметру решетки граната $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ $a = 12.3474 \text{ \AA}$ (PDF Card 88-575). При дальнейшем росте x до 0.4 количество фазы граната возрастает. Аналогичная картина — образование фазы со структурой граната — наблюдается и в Ho-замещенных лангаситах. Исключение составил лишь образец керамики, полученный из шихты с $x = 0.2$, в котором в качестве примесной фазы присутствует оксид галлия (рефлексy отмечены на рис. 2 прямоугольниками). Следует отметить, что в неодно-

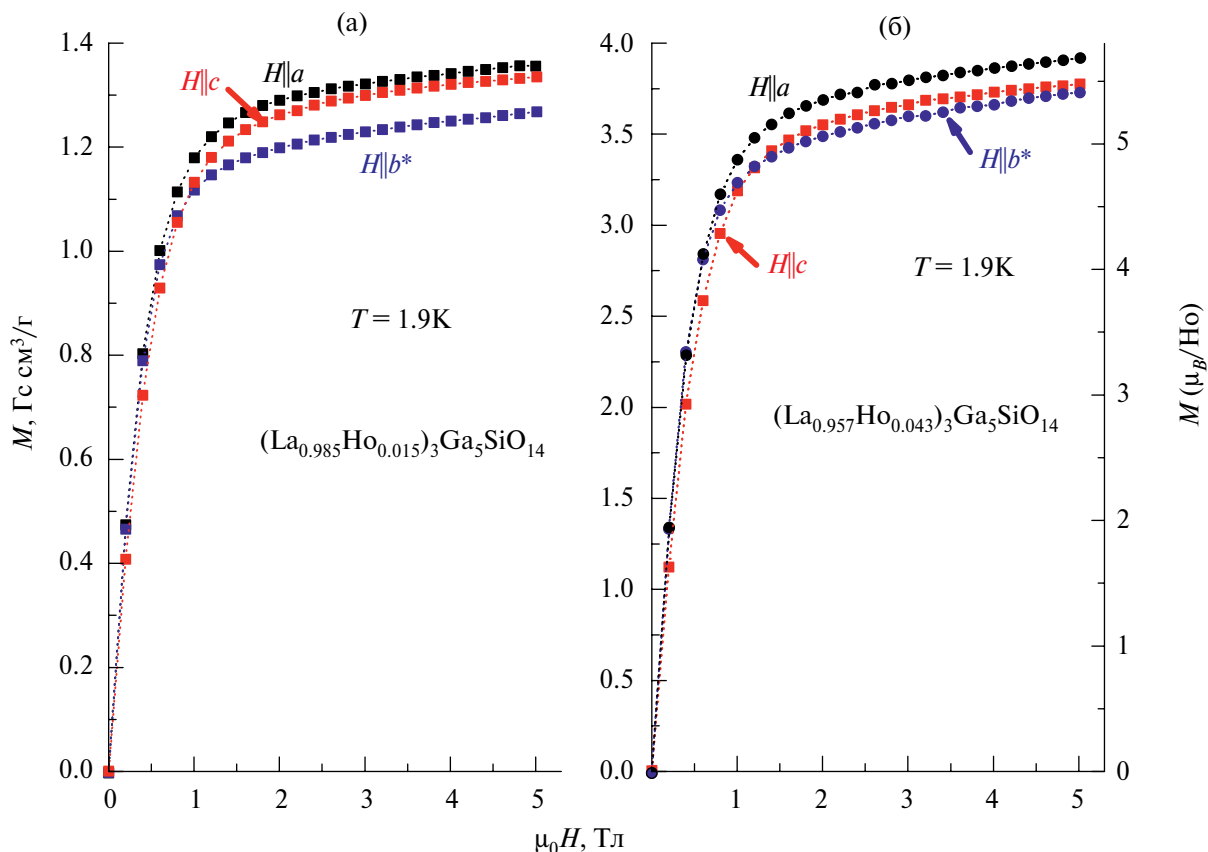


Рис. 5. Кривые намагничивания монокристаллов $(\text{La}_{1-x^*}\text{Ho}_{x^*})_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ вдоль осей a и c при $T = 1.9\text{ K}$ для $x^* = 0.015$ (а) и 0.043 (б).

фазных образцах помимо фазы граната присутствуют в незначительных количествах и другие соединения. На рентгенограммах они проявляются несколькими слабыми рефлексами, и идентифицировать их не удалось.

На рис. 3 и 4 представлены зависимости уточненных по данным РФА параметров решетки фазы лангасита от x в шихте для синтеза. Видно, что зависимость параметров и объема элементарной ячейки фазы со структурой лангасита от состава шихты при x до ~ 0.2 близка к линейной. При дальнейшем увеличении x эти величины в пределах точности эксперимента перестают зависеть от состава шихты. Величина x данного перехода соответствует пределу растворимости РЗЭ, замещающих в структуре $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ лантан. Этот предел растворимости составляет для гольмия ~ 0.15 , а для тербия ~ 0.2 . Величины параметров однофазных монокристаллических и керамических образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ совпадают (рис. 3).

Магнитные и диэлектрические свойства $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Tb}$). Проведенные на выращенных монокристаллах магнитные изме-

рения обнаружили сильную магнитокристаллическую анизотропию при низких температурах и, кроме того, послужили хорошим дополнительным критерием для определения истинной концентрации x^* замещающего лантан тяжелого РЗЭ. В качестве примеров, иллюстрирующих одинаковое магнитное поведение кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Tb}$), взятых из средней части булы, на рис 5а и 5б приведены кривые намагничивания для $\text{R} = \text{Ho}$ в единицах $\text{G cm}^3/\text{g}$ и в магнетонах Бора (μ_B) на ион Ho^{3+} [9, 21].

Концентрация гольмия в первом кристалле, выращенном Миллем методом Чохральского, была определена по флуоресцентному анализу и составляла $x^* \sim 0.015$ (заложено было $x = 0.03$). Намагниченность второго образца, выращенного методом зонной плавки, была по всем кристаллографическим направлениям примерно в 1.9 раз выше, что соответствует $x^* = 0.043$. Это значение находится в разумном согласии с приведенным в табл. 1 $x^* = 0.036$, учитывая погрешности определения концентраций в обоих методах. Для теоретического описания полевых, угловых и тем-

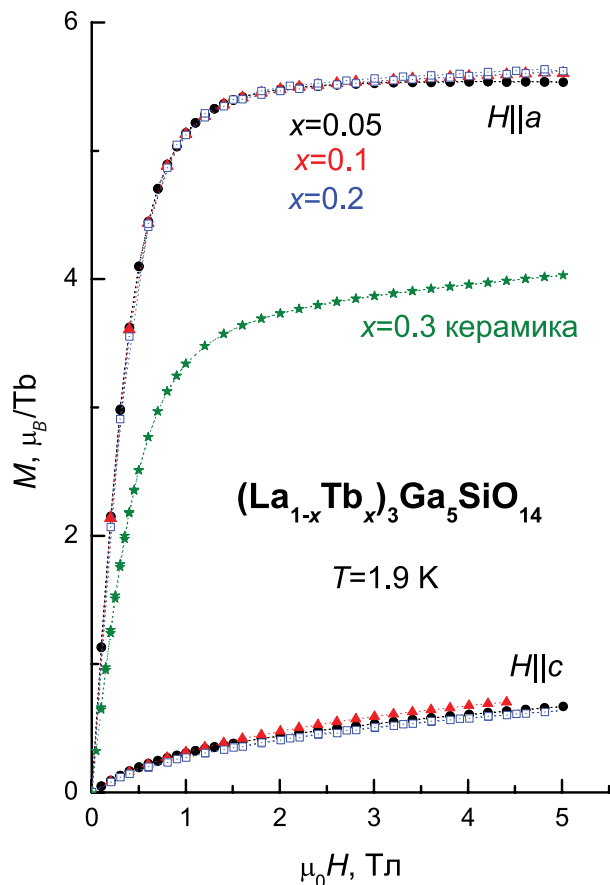


Рис. 6. Кривые намагничивания кристаллов $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ вдоль осей a и c и керамического образца с $x = 0.3$ при $T = 1.9$ К.

пературных зависимостей намагниченности (будут опубликованы в отдельной работе) для обоих составов бралось одно значение магнитного момента иона Ho^{3+} $9.4 \mu_B$ для основного состояния (квазидублет) в кристаллическом поле.

В случае замещения тербием величины намагниченности при низких температурах для кристаллов с номинальными концентрациями $x = 0.2, 0.1$ и 0.05 соотносятся приблизительно как $3 : 2 : 1$. Принимая концентрацию $x = 0.05$ за истинную x^* , для состава с $x = 0.1$ истинная концентрация $x^* = 0.1$ оказывается несколько больше, чем приведенная в табл. 1 $x^* = 0.076$ (впрочем, на другом кристалле результат ЭДРС — $x^* = 0.087$, что ближе к значению $x^* = 0.1$ по магнитным измерениям). Для образца с $x = 0.2$ получено практически полное согласие магнитных данных и ЭДРС. На рис. 6 приведены кривые намагничивания допированных тербием лангаситов вдоль кристаллографических осей a и c при $T = 1.9$ К, а также кривая намагничивания керамического образца с $x = 0.3$ в единицах μ_B/Tb .

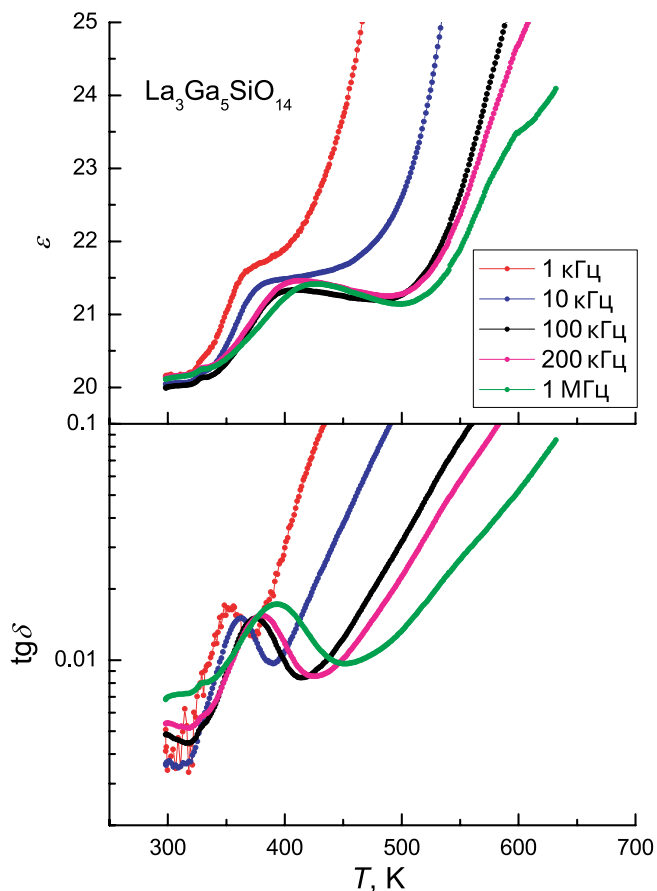


Рис. 7. Температурно-частотные зависимости ϵ и $\text{tg}\delta$ керамического образца $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$.

Видно, что кривые намагничивания вдоль соответствующих направлений для всех трех составов совпадают, а кривая намагничивания керамики примерно соответствует усредненной по всем направлениям намагниченности монокристалла. В теоретическом моделировании для всех составов использовано единое значение магнитного момента иона Tb^{3+} $8.25 \mu_B$ для основного квазидублета в кристаллическом поле.

Нами выполнены также исследования температурно-частотных зависимостей действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'$ керамических твердых растворов $(\text{La}_{1-x}(\text{Ho}, \text{Tb})_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ в криостате при $T = 77-300$ и в печи при $T = 300-650$ К в диапазоне частот $f = 1 \text{ кГц}-1 \text{ МГц}$. С понижением температуры наблюдался рост диэлектрической проницаемости ϵ' , который обусловлен известным возрастанием c -компоненты проницаемости лангаситов при низких температурах из-за смягчения фонона [22],

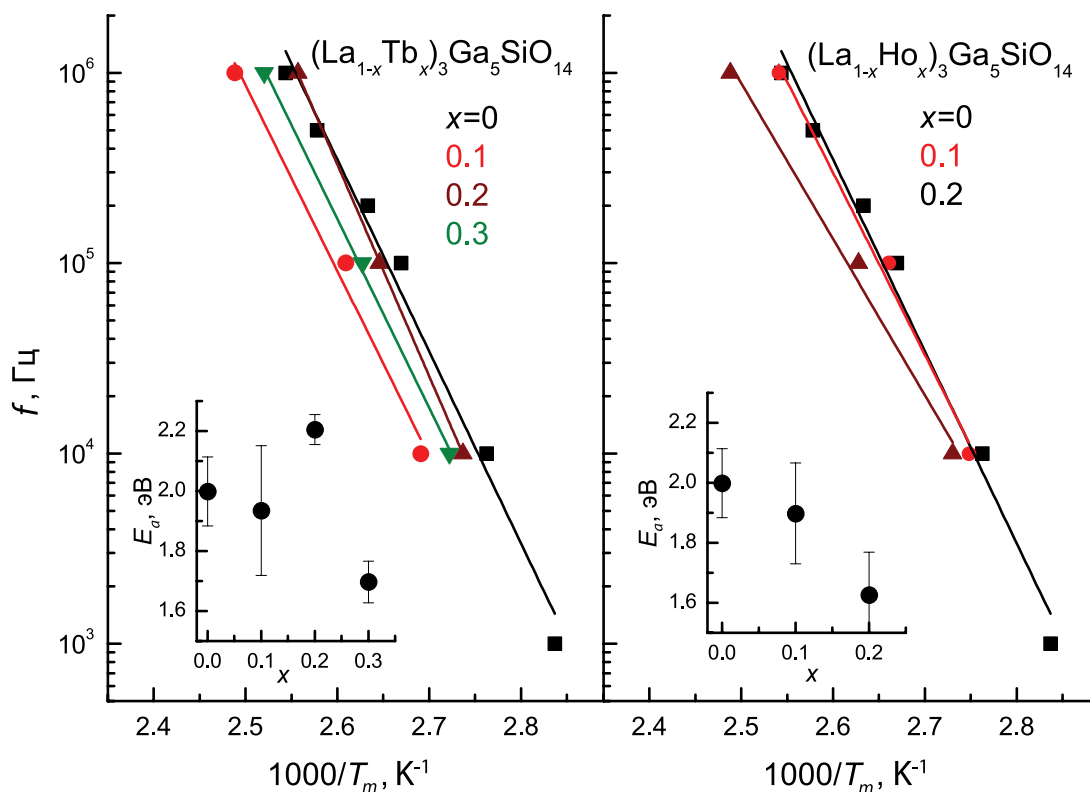


Рис. 8. Зависимости частоты релаксации от обратной температуры для керамических образцов $(\text{La}_{1-x}(\text{Ho}, \text{Tb})_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$: точки соответствуют максимумам на $\text{tg}\delta$ (T) (рис. 7), прямые линии — результаты аппроксимации наблюдаемой релаксации по формуле Аррениуса; на вставках концентрационные зависимости энергии активации.

но проявляющийся в керамических образцах заметно слабее вследствие усреднения по ориентациям зерен (на рис. 7 эта область температур не показана). Тем не менее это является свидетельством существования во всех исследованных образцах лангаситной фазы. При этих температурах никакие особенности в поведении диэлектрической проницаемости не проявлялись, однако при $T > 300$ К на температурных зависимостях ϵ' и $\text{tg}\delta$ обнаружены характерные особенности (перегибы и максимумы), температуры которых растут с ростом частоты (рис. 7). Это свидетельствует о проявлении в диэлектрической проницаемости релаксационных вкладов дебаевского типа $\sim \Delta\epsilon/(1 - i f/f_D)$, где $\Delta\epsilon$ — их вклад в статическую проницаемость, а $f_D = f_0 \exp[-E_a/(kT)]$ — релаксационная частота, которая приблизительно соответствует максимуму на температурной зависимости $\text{tg}\delta$. Наблюдаемая релаксация может быть связана с механизмом образования кислородных вакансий при увеличении температуры, который рассматривался в диапазоне температур 400–800 °С в работе [23]. Также наблюдаемая релаксация может быть связана с дипольной релаксацией [24].

Уравнение Аррениуса было использовано для расчета энергии активации релаксационного процесса E_a (вставки на рис. 8). Увеличение содержания гольмия в твердых растворах приводит к уменьшению энергии активации. При этом увеличение содержания тербия сначала приводит к увеличению энергии активации, а затем к ее уменьшению. Отсутствие прямой корреляции энергии активации с увеличением концентрации Tb может быть связано с дополнительным спеканием образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0.2, 0.3$), что могло привести к увеличению содержания вакансий кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований определены пределы растворимости для Tb- и Ho-замещенного лангасита на керамических образцах: 0.15 ± 0.02 для Ho и 0.20 ± 0.02 для Tb. По данным РФА, при небольших концентрациях РЗЭ основная кристаллическая фаза имеет структуру лангасита, увеличение концентрации повышает долю выпадающих паразитных фаз, которые идентифицированы как гранаты $\text{Ho}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ или $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$,

частично замещенные лантаном, а также соединения типа La_2SiO_5 , в котором лантан частично замещен на галлий и гольмий (тербий).

Монокристаллы лангаситов с низким уровнем замещения La на Tb, Ho и Dy ($x = 0.05$) имеют однородную структуру, но содержание в них РЗЭ меньше по сравнению с заложенным из-за оттеснения легирующего РЗЭ в раствор на границе кристаллизации. В случае соединений $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, особенно при номинальной концентрации $x = 0.2$, начинают образовываться примесные фазы, причем наряду с $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ регистрировались и фазы с существенным превышением содержания Si над Ga, предположительно структурного типа La_2SiO_5 с частичным замещением лантана на тербий и галлий.

Получены кривые намагничивания монокристаллических и керамических образцов $(\text{La}_{1-x}(\text{Ho}, \text{Tb})_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, подтвердившие образование лангаситной фазы при концентрациях тяжелого РЗЭ ниже и вблизи их предела растворимости. Это свидетельствует о пригодности монокристаллов со структурой лангасита с частичным замещением лантана тяжелыми РЗЭ для проведения детальных физических исследований. Следует, однако, иметь в виду, что по мере уменьшения ионного радиуса РЗЭ предел растворимости уменьшается. Более того, для получения высококачественных кристаллов, свободных от примесных фаз, желательно ограничиваться концентрациями ниже предела растворимости ($x \sim 0.05-0.1$).

Исследованы температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь керамических образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) и $(\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x)_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$) в температурном диапазоне $T = 77-700$ К и частотах $f = 1$ кГц–1 МГц. Наблюдаемый с понижением температуры рост диэлектрической проницаемости свидетельствует о присутствии во всех исследованных образцах лангаситной фазы. При температурах выше комнатной обнаружена релаксация дебаевского типа, видимо, связанная с несобственными процессами релаксации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-42-05004).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mill B.V., Butashin A.V., Khodzhabagyan G.G., Belokoneva E.L., Belov N.V. Modified Rare-Earth Gallates with the Structure of $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1982. V. 264. № 6. P. 1395.
2. Mill B.V., Pisarevsky Y.V. Langasite-Type Materials: from Discovery to Present State // Proc. IEEE/EIA International Frequency Control Symposium. Piscataway. Kansas City. Missouri. 2000. P. 133–144.
3. Каминский А.А., Милль Б.В., Саркисов С.Э. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.: Наука, 1986. С. 197.
4. Sato J., Takeda H., Morikoshi H., Shimamura K., Rudolph P., Fukuda T. Czochralski Growth of $\text{RE}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (RE=La, Pr, Nd) Single Crystals for the Analysis of the Influence of Rare Earth Substitution on Piezoelectricity // J. Cryst. Growth. 1998. V. 191. № 4. P. 746–753. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)00362-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00362-5)
5. Iwataki T., Ohsato H., Tanaka K., Morikoshi H., Sato J., Kawasaki K. Mechanism of the Piezoelectricity of Langasite Based on the Crystal Structures // J. Eur. Ceram. Soc. 2001. V. 21. № 10–11. P. 1409–1412. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00029-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00029-2)
6. Zhou H.D., Vogt B.W., Janik J.A., Jo Y.-J., Balicas L., Qiu Y., Copley J.R.D., Gardner J.S., Wiebe C.R. Partial Field-Induced Magnetic Order in the Spin-Liquid Kagomé $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. № 23. P. 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.236401>
7. Zhou H.D., Wiebe C.R., Yo Y.J., Balicas L., Takano Y., Case M.J., Qiu Y., Copley J.R.D., Gardner J.S. Nanoscale Freezing of the 2D Spin Liquid $\text{Pr}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$. 2008. arXiv: 0808.2819
8. Mukhin A.A., Ivanov V.Yu., Mill B.V. Observation of the Magnetic Field Induced Ferroelectricity in Rare-Earth Langasites: $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ // Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism (1–5 July 2017). Moscow: M.V. Lomonosov Moscow State Univ., 2017. P. 663.
9. Weymann L., Bergen L., Kain T. et al. Unusual Magnetoelectric Effect in Paramagnetic Rare-Earth Langasite // npj Quant. Mater. 2020. V. 5. № 1. P. 61. <https://doi.org/10.1038/s41535-020-00263-9>
10. ICSD: Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe.
11. Wang S.-Q., Uda S. Phase Relations around Langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) in the System $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ in Air // J. Cryst. Growth. 2003. V. 250. P. 463–470. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)02489-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)02489-2)

12. Wang Z., Yuan D., Shi X., Cheng X., Xu D., Lu M., Pan L., Guo S. Crystal Growth and Spectroscopic Properties of Er:La₃Ga₅SiO₁₄ Single Crystal // J. Cryst. Growth. 2003. V. 257. P. 141–145.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01411-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01411-8)
13. Wang Z., Yuan D., Shi X., Cheng X., Xu D., Lu M., Pan L. Crystal Growth and Optical Properties of Dy:La₃Ga₅SiO₁₄ Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2004. V. 263. P. 246–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2003.11.087>
14. Wang Z., Yuan D., Xu D., Lu M., Cheng X., Pan L., Shi X. Growth and Optical Properties of Eu³⁺-Doped La₃Ga₅SiO₁₄ Single Crystal // J. Cryst. Growth. 2003. V. 255. P. 348–352.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01269-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01269-7)
15. Wang Z., Yin Y., Yuan D. Optical Transitions in Ho³⁺-Doped La₃Ga₅SiO₁₄ Crystals // J. Alloys Compd. 2007. V. 436. P. 364–368.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.050>
16. Дудка А.П., Милль Б.В. Рентгеноструктурное исследование кристалла Nd₃Ga₅SiO₁₄ при 295 и 90 К и структурная основа хиральности // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 759–768.
<https://doi.org/10.7868/S0023476114050038>
17. Дудка А.П., Балбашов А.М. Рост и температурная эволюция атомной структуры кристаллов Pr₃Ga₅SiO₁₄ из семейства лангасита // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 223–228.
<https://doi.org/10.1134/S1063774520020054>
18. Zorko A., Bert F., Mendels P. et al. Quantum Tunneling in Half-Integer-Spin Kagome-Lattice Langasites. 2012. arXiv: 1210.8187
19. Iskhakova L.D., Ilyukhin A.B., Kutovoi S.A., Vlasov V.I., Zavartsev Y.D., Tarasov V.F., Eremina R.M. The Crystal Structure of New Quantum Memorystorage Material Sc_{1.368}Y_{0.632}SiO₅ // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2019. V. 75. P. 1202–1207.
<https://doi.org/10.1107/S2053229619010507>
20. Ogugua S.N., Swart H.C., Ntwaeaborwa O.M. The Dynamics of the Photoluminescence of Pr³⁺ in Mixed Lanthanum Yttrium Oxyorthosilicate Hosts // Sens. Actuators, B. 2017. V. 250. P. 285–299.
21. Тихановский А.Ю., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Мухин А.А. Влияние локальной анизотропии редкоземельного иона на макроскопические магнитные свойства лангасита (La_{0.985}Ho_{0.015})₃Ga₅SiO₁₄ // Докл. РАН. Физика, технические науки. 2024. Т. 514. № 1–2. С. 34–39.
<https://doi.org/10.31857/S2686740024010056>
22. Bergen L., Weymann L., Wettstein J., Kuzmenko A.M., Mukhin A.A., Mill B.V., Pimenov A., Constable E. Lattice Contributions to the Anisotropic Dielectric Response of Rare-Earth Langasites // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2021. V. 104. P. 024106.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.024106>
23. Fritze H., Tuller H.L., Borchard G., Fukuda T. High-Temperature Properties of Langasite // MRS Online Proceedings Library. 1999. V. 604. P. 65–70.
<https://doi.org/10.1557/proc-604-65>
24. Bokov A. A., Ye Z. Dielectric Relaxation in Relaxor Ferroelectrics // J. Adv. Dielectrics. 2012. V. 2. № 02. P. 1241010.
<https://doi.org/10.1142/s2010135x1241010x>

УДК 546.05; 546.02; 539.26

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
МАХ-ФАЗЫ Nb_2AlC ИЗ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ

© 2024 г. В. И. Вершинников *, Д. Ю. Ковалев

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия***e-mail: vervi@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 05.04.2024 г.

После доработки 13.06.2024 г.

Принята к публикации 14.06.2024 г.

Разработаны технологические основы получения МАХ-фазы Nb_2AlC методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошковых смесей $Nb+Al+C$ с энергетической добавкой $Mg+Mg(ClO_4)_2$. В результате синтеза образуется многофазный порошок, содержащий целевую фазу Nb_2AlC и вторичные фазы NbC , Nb_2C , $AlNb_2$, MgO и $MgAl_2O_4$. Показано, что фазовый состав продукта и выход целевой фазы регулируются содержанием в шихте углерода. Уменьшение количества углерода в шихте относительно его стехиометрического соотношения приводит к снижению содержания карбидов ниобия в продукте. Определены оптимальные соотношения компонентов для получения после кислотного выщелачивания порошка, содержащего ~82 мас. % Nb_2AlC .

Ключевые слова: МАХ-фаза Nb_2AlC , самораспространяющийся высокотемпературный синтез, кислотное выщелачивание

DOI: 10.31857/S0002337X24060124, EDN: MRUQWO

ВВЕДЕНИЕ

Тройная фаза Nb_2AlC относится к семейству МАХ-фаз — соединений переходных металлов с алюминием и углеродом $M_{n+1}AlC_n$ (M — переходный металл) [1]. Эти фазы имеют слоистую кристаллическую структуру с гексагональной плотной упаковкой $P6_3/mmc$, в которой карбидные блоки $[M_{n+1}C_n]$ разделены монослоями атомов Al. Интерес к подобным соединениям обусловлен их физико-химическими свойствами, сочетающими достоинства керамики и металлов, что делает их перспективными материалами для использования в условиях высоких температур и окислительных сред [2–4]. Наряду с высокой электро- и теплопроводностью Nb_2AlC обладает термостойкостью и стойкостью к окислению до 700 [5, 6]. Nb_2AlC также характеризуется стабильностью микроструктуры при нагреве: длительный отжиг при 1600°C не приводит к заметному росту зерна, что свидетельствует о высоком сопротивлении ползучести материала [7].

Впервые Nb_2AlC был получен методом дуговой плавки смеси порошков Nb, Al и C [8]. После плавки слитки отжигались при температуре 1000°C в течение 170 ч. Однако полученный материал не

был однофазным и содержал вторичные фазы — карбиды ниобия. В работе [7] однофазные образцы Nb_2AlC были изготовлены методом горячего изостатического прессования Nb, графита и Al_4C_3 при температуре 1600°C и давлении 100 МПа с выдержкой 8 ч и последующим дополнительным отжигом при этой же температуре в течение 48 ч в атмосфере Ar. Очевидно, что использование сложного и энергозатратного оборудования, когда синтез проходит при высоких температурах и давлениях в течение длительного времени, не обеспечит получение коммерчески доступного материала. Альтернативой этим методам является получение Nb_2AlC методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Авторами [9] для получения Nb_2AlC использовалась порошковая смесь $2Nb+Al+C$, реакционный синтез в которой из-за низкой экзотермичности был возможен только при использовании “химической печи”. В результате наряду с основной фазой Nb_2AlC в синтезированном продукте присутствовали NbC и алюминид ниобия. В работе [10] из смеси Nb_2O_5+Al+C с энергетической добавкой CaO_2/Al методом СВС получен литой материал на основе МАХ-фазы Nb_2AlC . В оптимальных условиях горения максимальный выход Nb_2AlC в составе слитка составил 67 мас. %.

Таблица 1. Характеристика исходных порошков

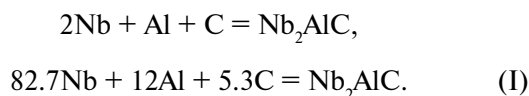
Компонент	Марка	Чистота, мас. %	Размер частиц, мкм
Nb	Нб-1а	99.6	10–63
Al	АСД-4	99.5	<5
C	П804-Т	99.9	<1
Mg	МПФ-4	99.5	<250
Mg(ClO ₄) ₂	“ч.”	92	<100

Цель настоящей работы — исследование возможности получения продукта на основе МАХ-фазы Nb₂AlC с минимальным содержанием карбидных и интерметаллидных фаз из порошковой смеси Nb+Al+C с энергетической добавкой Mg–Mg(ClO₄)₂ в режиме горения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали порошки, характеристики которых приведены в табл. 1.

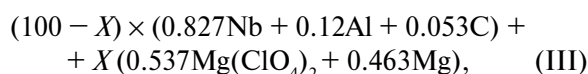
Состав (мас. %) базовой смеси рассчитывали исходя из стехиометрии реакции



Как отмечалось в [9], шихта Nb+Al+C вследствие низкой экзотермичности смеси не горит. Для того, чтобы процесс протекал в режиме горения, в базовую смесь вводили подогревающую добавку Mg+Mg(ClO₄)₂. Перхлорат магния, взаимодействуя с магнием, дает добавочное тепло, необходимое для синтеза Nb₂AlC:



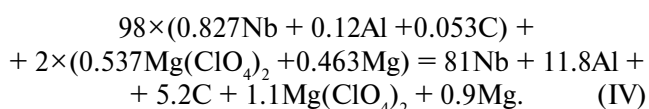
Адиабатическая температура реакции (II), рассчитанная в пакете термодинамического анализа Терто [11], составляла 3771 К. При использовании подогревающей добавки уравнение (I) можно записать как



где X — количество подогревающей добавки в мас. %.

Далее содержание всех фаз приводится в мас. %.

Для определения состава, обеспечивающего процесс горения и максимальный выход Nb₂AlC, проводилось варьирование X и содержания углерода. Для смеси III со стехиометрическим содержанием углерода X изменяли в интервале от 1 до 20%. После определения фазового состава продуктов, полученных из смесей с различным X при стехиометрическом содержании углерода, было установлено, что оптимальным является состав с $X = 2\%$. В результате получили следующий состав смеси:



Далее в смеси IV варьировали содержание углерода. Закладывали меньшее количество сажи относительно стехиометрии смеси IV (табл. 2). Недостаток по углероду составлял 0, 20, 30, 40, 50 и 60%. В табл. 2 приведен состав смесей при $X = 2\%$.

Смешение шихт проводили в барабане валковой шаровой мельницы объемом 2 л в течение 2 ч при соотношении масс шихты и стальных нержавеющих шаров 1/3. Шихту массой 100 г засыпали в графитовую лодочку. Образцы поджигали с торца вольфрамовой спиралью. Горение проводили в реакторе СВС-8 в среде аргона при давлении 3 МПа.

Сгоревшие образцы последовательно размалывали в щековой дробилке и в барабане валковой шаровой мельницы при соотношении массы полупродукта к массе шаров 1/5 в течение 1 ч. Полученный порошок полупродукта для удаления Mg, MgO и алюминидов ниобия подвергали химическому выщелачиванию в 49%-ной серной кислоте в течение 2 ч при температуре 120–140°C. Образующиеся водорастворимые соли удаляли промывкой порошка в дистиллированной воде.

Таблица 2. Составы смесей при $X = 2\%$

№	Недостаток C, мас. %	Состав, мас. %				
		Nb	Al	C	Mg(ClO ₄) ₂	Mg
1	0	81	11.8	5.2	1.1	0.9
2	20	81.9	11.9	4.2	1.1	0.9
3	30	82.3	12.0	3.7	1.1	0.9
4	40	82.7	12.1	3.2	1.1	0.9
5	50	83.2	12.1	2.7	1.1	0.9
6	60	83.7	12.1	2.2	1.1	0.9

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза проводили на дифрактометре ДРОН-3 (“Буревестник”, Россия) в CuK_α -излучении. Регистрация дифрактограмм проводилась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 8^\circ\text{--}80^\circ$ с шагом 0.02° и экспозицией 5 с в точке. Анализ фазового состава проводили на основе базы порошковой дифракции ICDD PDF2. Полнопрофильный анализ дифрактограмм методом Ритвельда выполняли в пакете JANA2006 [12]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [13] и Materials Project [14]. В качестве профильной функции использовали функцию псевдо-Фойгта. При анализе уточнялись профильные параметры рефлексов, фон, сдвиг нуля, параметры элементарной ячейки и содержание фаз. Структурные параметры фаз не уточнялись. Взвешенный фактор R_{wp} составлял менее 7%.

Распределение размера частиц исследовали на анализаторе Fritch particle sized. Морфологию частиц порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние добавки $\text{Mg-Mg}(\text{ClO}_4)_2$. В результате введения в базовую шихту I более 2% подогревающей добавки $\text{Mg-Mg}(\text{ClO}_4)_2$ происходит горение смеси. При $X < 2\%$ горение шихты в самораспро-

страняющемся режиме не наблюдается. Фазовый состав продукта синтеза существенно зависит от X (рис. 1). Оказалось, что при 10 и 20% добавки МАХ-фаза Nb_2AlC не образуется, а в составе продукта присутствуют фазы NbC , Nb_2Al , Nb_3Al и MgAl_2O_4 . При снижении количества добавки до 2 и 5% на дифрактограммах продукта появляются рефлексy Nb_2AlC , однако присутствует также фаза MgAl_2O_4 (рис. 1). Формирование шпинели связано с окислением Al и Mg перхлоратом магния с образованием Al_2O_3 и MgO , которые при высокой температуре синтеза взаимодействуют друг с другом. Шпинель не подвергается кислотному выщелачиванию, поэтому для получения целевого продукта Nb_2AlC с минимальным содержанием вторичных фаз использовалась смесь IV с содержанием подогревающей добавки 2%. Это количество обеспечивало горение базовой шихты и приводило к минимальному содержанию MgAl_2O_4 в составе продукта. Следующим шагом оптимизации состава смеси IV было уменьшение содержания углерода. На рис. 1 приведены дифрактограммы продукта горения смеси III при различном содержании X подогревающей добавки $\text{Mg-Mg}(\text{ClO}_4)_2$. Продукт подвергали кислотному выщелачиванию.

Влияние углерода. При недостатке углерода от 0 до 40% образуется продукт с высоким (12–20%) суммарным содержанием $\text{NbC} + \text{Nb}_2\text{C}$ (табл. 3, № 1–4). Удалить карбиды ниобия выщелачивани-

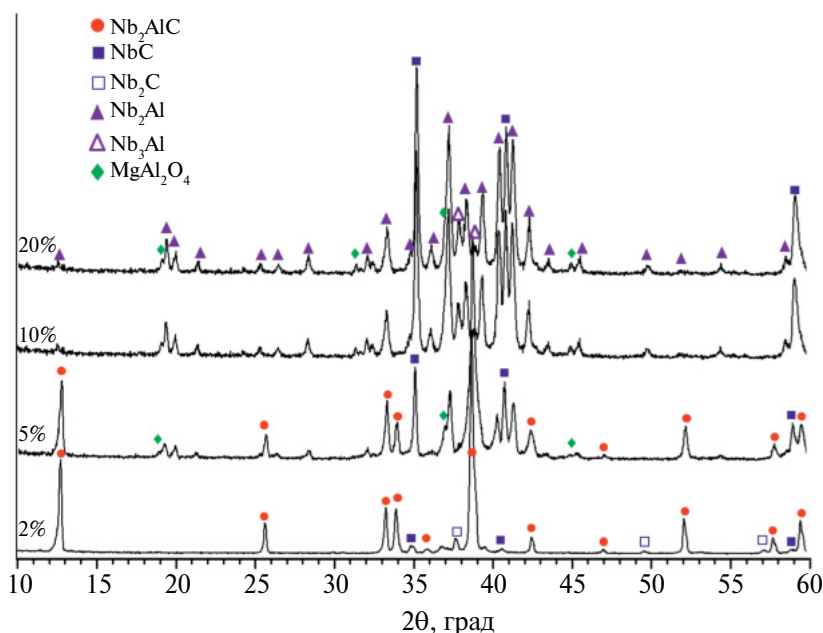


Рис. 1. Дифрактограммы продукта горения смеси III при различном содержании X подогревающей добавки $\text{Mg-Mg}(\text{ClO}_4)_2$ после кислотного выщелачивания.

Таблица 3. Влияние недостатка углерода на фазовый состав продукта после выщелачивания

№	Недостаток С, мас. %	Фазовый состав продукта, мас. %					
		Nb ₂ AlC	NbC	Nb ₂ C	Nb ₂ Al	MgAl ₂ O ₄	S
1	0	84.3	13.6	0	0	2.1	0
2	20	77.5	15.4	0.5	0	6.6	0
3	30	79.5	17.3	3.2	0	0	0
4	40	69.6	9.4	3.3	7.4	10.3	0
5	50	81.7	3.0	4.3	2.2	8.8	0
6	60	55.4	7.7	3.6	0	19.3	14

Таблица 4. Составы продукта синтеза из смеси с 50%-ным недостатком углерода до и после выщелачивания

Выщелачивание	Фазовый состав, мас. %					
	Nb ₂ AlC	NbC	Nb ₂ C	Nb ₂ Al	MgAl ₂ O ₄	MgO
До	53.3	4.6	1.9	27.2	11	2.0
После	81.7	3.0	4.3	2.2	8.8	0

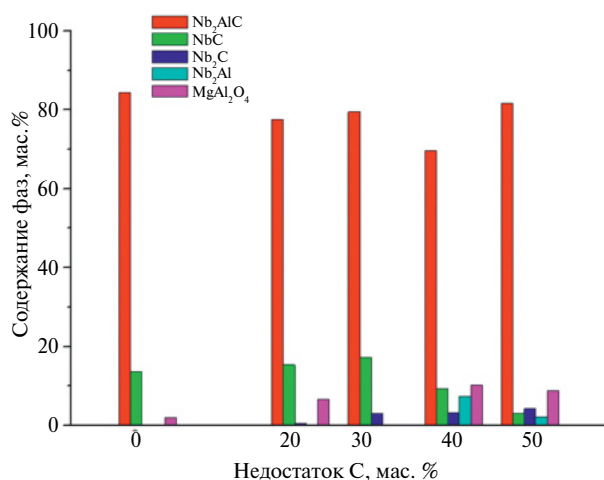
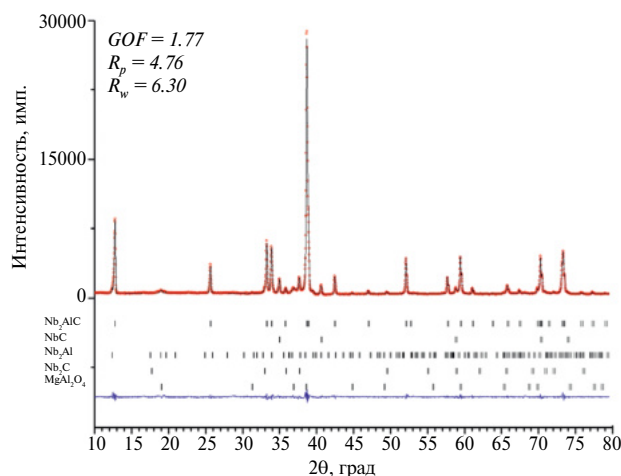
ем невозможно, поэтому содержание углерода в смеси IV снижали. В результате количество карбидов NbC и Nb₂C в продукте синтеза уменьшилось. Минимальное количество карбидов ниобия образуется при 50%-ном недостатке углерода в смеси IV (табл. 3, № 5).

При дальнейшем уменьшении количества углерода на этапе выщелачивания произошло восстановление серы из серной кислоты алюминием (табл. 3, № 6). Механизм и причины восстановления серы в работе не рассматривались.

Увеличение содержания MgAl₂O₄ при снижении углерода вызвано, по-видимому, ростом количества алюминия, не вступившего в реакцию образования Nb₂AlC из-за недостатка углерода.

Алюминий реагирует с Mg(ClO₄)₂ с образованием Al₂O₃ и последующим его взаимодействием с MgO при температуре горения с образованием шпинели. В табл. 4 приведен состав продуктов горения смеси с 50%-ным недостатком углерода до и после кислотного выщелачивания. В полупродукте присутствует значительное количество Nb₂Al, который после выщелачивания образует водорастворимые соли. Выход Nb₂AlC от исходной массы шихты составлял 55%. При недостатке углерода больше 60% горение в самораспространяющемся режиме не происходило.

Таким образом, оптимальным составом, обеспечивающим максимальный выход целевой фазы Nb₂AlC ~82%, является состав с 50%-ным недостатком углерода в смеси (табл. 2, № 5). На рис. 2

**Рис. 2.** Влияние недостатка углерода в смеси IV на фазовый состав продукта (кислотное выщелачивание в H₂SO₄ в течение 2 ч при 120–140°C).**Рис. 3.** Дифрактограмма (экспериментальная, расчетная и разностная) продукта после выщелачивания при 50%-ном недостатке углерода в смеси.

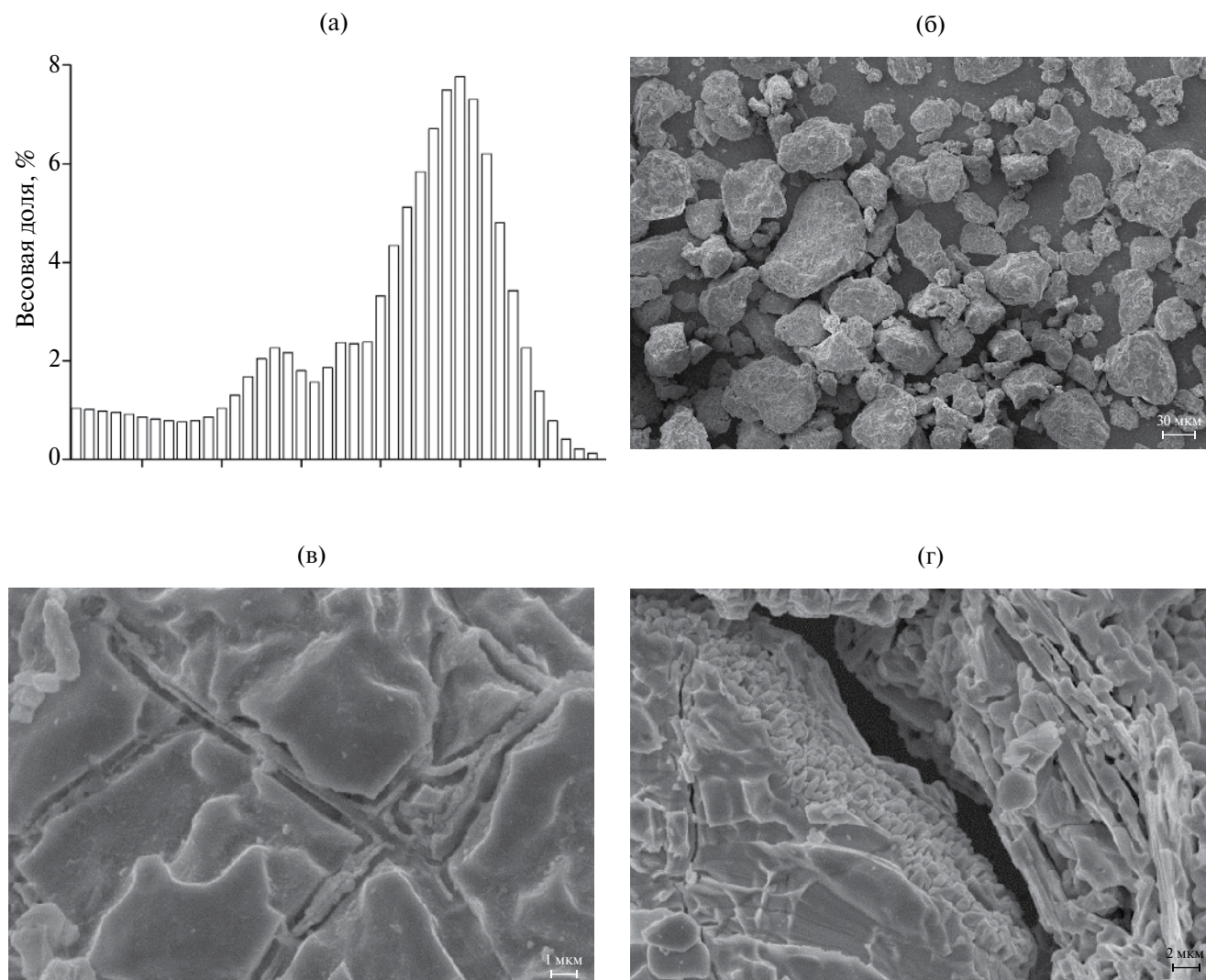


Рис. 4. Распределение по размерам (а) и микрофотографии частиц порошка (б–г) после выщелачивания при 50%-ном недостатке углерода в смеси.

показано влияние недостатка углерода в смеси IV на фазовый состав продукта после кислотного выщелачивания в H_2SO_4 в течение 2 ч при 120–140°C. На рис. 3 приведена дифрактограмма (экспериментальная, расчетная и разностная) продукта после выщелачивания при 50%-ном недостатке углерода в смеси.

Дифрактограмма порошка (рис. 3) свидетельствует о высокой степени кристалличности структуры Nb_2AlC (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$). Параметры элементарной ячейки составили $a = 3.1079(1)\text{\AA}$ и $c = 13.8815(4)\text{\AA}$.

Распределение частиц порошка по размерам показывает, что средний размер частиц составляет 35 мкм (рис. 4а). Морфология частиц Nb_2AlC характеризуется типичной для МАХ-фазы пластинчатой формой (рис. 4б–4г) с толщиной пластинок 100–500 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований показали возможность получения порошка, содержащего ~82% Nb_2AlC , методом СВС в режиме горения из элементов с использованием подогревающей добавки $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2\text{--Mg}$. Основные примесные фазы – карбиды ниобия (NbC , Nb_2C) и MgAl_2O_4 . Выход целевого продукта Nb_2AlC зависит от содержаний углерода и подогревающей добавки в шихте. Установлено, что уменьшение количества углерода относительно его стехиометрического количества приводит к снижению содержания карбидов ниобия. Определены оптимальные соотношения компонентов и условия кислотного выщелачивания для получения порошка на основе Nb_2AlC , с содержанием карбидов ниобия ~7 мас. %.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено с использованием оборудования Распределенного центра пользователей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мерджанова Российской академии наук (номер государственной регистрации 122032900080-3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsoum M.W. The MAX Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. P. 201–281.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6786\(00\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6)
2. Barsoum M.W. MAX Phases. Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. Weinheim: Wiley, 2013. P. 437.
3. Barsoum M.W., Radovic M. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 195–227.
4. Hettinger J.D., Lofland S.E., Finkel P., Meehan T., Palma J., Harrell K., Gupta S., Ganguly A., El-Raghy T., Barsoum M.W. Electrical Transport, Thermal Transport, and Elastic Properties of M_2AlC ($M=Ti, Cr, Nb$, and V) // Phys. Rev. B. Condens. Matter. 2005. V. 72. P. 115–120.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115120>
5. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M. W. Oxidation of Nb_2AlC and $(Ti,Nb)_2AlC$ Air // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 3. P. 152–158.
<https://doi.org/10.1149/1.1545461>
6. Tan L., Yang S. First-Principles Calculation of Nb_2AlC/Nb // JOM. 2013. V. 65. № 2. P. 326–330.
<https://doi.org/10.1007/s11837-012-0548-1>
7. Salama I., El-Raghy T., Barsoum M.W. Synthesis and Mechanical Properties of Nb_2AlC and $(Ti,Nb)_2AlC$ // J. Alloys Compd. 2002. V. 347. №1–2. P. 271–278.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00756-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00756-9)
8. Schuster J.C., Nowotny H. Investigations of the Ternary Systems (Zr, Hf, Nb, Ta)-Al-C and Studies on Complex Carbides // Z. Metallkd. 1980. B. 71. H. 6. P. 341–346.
9. Радишевский В.Л., Ленакова О.К., Афанасьев Н.И. Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 и Nb_2AlC // Вестн. Томского гос. ун-та. Химия. 2015. № 1. С. 33–38.
<https://doi.org/10.17223/24135542/1/5>
10. Miloserdov P., Gorshkov V., Kovalev I., Kovalev D. High-temperature Synthesis of Cast Materials Based on Nb_2AlC MAX Phase // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. Part A. P. 2689–2691.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.198>
11. Shiryayev A. Thermodynamics of SHS Processes: An Advanced Approach // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1995. V. 4. № 4. P. 351–362.
12. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. № 5. P. 345–352.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
13. Crystallography Open Database.
<http://www.crystallography.net/cod>
14. Jain S.P., Ong G. Hautier et al. The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation // Appl. Mater. 2013. V. 1. № 1. P. 011002.
<https://doi.org/10.1063/1.4812323>

УДК 54.165; 539.24

СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



©2024 г. Г. М. Калева^{1,*}, Е. Д. Политова¹, С. А. Иванов²,
А. В. Мосунов², С. Ю. Стефанович², Н. В. Садовская³

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

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

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: galina_kaleva@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 11.07.2024 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-xSrZrO_3$ ($x = 0-0.15$), модифицированные добавкой 2 мас. % ZnO, и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства. В модифицированных образцах установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой. Выявлено уменьшение среднего размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) от 91 до 54 нм. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методом диэлектрической спектроскопии. Выявлено понижение температуры фазовых переходов и ослабление нелинейных оптических свойств по мере увеличения содержания цирконата стронция в образцах.

Ключевые слова: ниобат калия-натрия, структура перовскита, рентгендифракционный анализ, микроструктура, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X24060134, EDN: MRSKWD

ВВЕДЕНИЕ

Электрокалорическое охлаждение — высокоэффективное, экологически безопасное и низкобюджетное — в настоящее время рассматривается в качестве вспомогательной альтернативной технологии для охлаждения и генерации энергии для микроэлектромеханических и микроэлектронных систем [1–3]. Электрокалорическое охлаждение основано на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ), заключающемся в изменении температуры сегнетоэлектрического материала под влиянием электрического поля в адиабатических условиях [4, 5]. Исследование керамик различных структурных типов в плане проявления ЭКЭ показало, что именно керамические материалы со структурой перовскита, в частности свинецсодержащие, характеризуются лучшими электрокалорическими свойствами вследствие наличия морфотропной фазовой границы и полярных нанообластей [6–14].

Однако актуальные проблемы экологии в современном мире и новые требования экологической безопасности к применяемым технологиям и материалам инициировали поиск и создание альтернативных, экологически безопасных не содержащих свинец, сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков с функциональными параметрами, сравнимыми с характеристиками применяемых свинецсодержащих материалов.

В настоящее время к числу активно исследуемых бессвинцовых керамик относятся составы на основе ниобата калия-натрия $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN), титаната натрия-висмута $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, ниобата стронция-бария $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$, титаната бария $BaTiO_3$, ниобата натрия $NaNbO_3$, феррита висмута $BiFeO_3$ и другие [15–18].

Одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую функциональную керамику, является ниобат калия-натрия $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) — сегнетоэлектрик с

достаточно высоким значением температуры Кюри $T_C \sim 700$ К, значительно превышающим область применения пьезокерамик, содержащих свинец (ниже ~ 450 К) [19]. Следует отметить, что состав KNN принадлежит области морфотропной фазовой границы между двумя ромбическими фазами крайних составов — KNbO_3 и NaNbO_3 . Именно керамика на основе $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ демонстрирует значительный ЭКЭ, приемлемые для практического применения пьезоэлектрические коэффициенты и высокие значения поляризации [20]. Установлено, что состав KNN характеризуется ромбической кристаллической структурой типа перовскита при комнатной температуре и претерпевает два фазовых перехода при высоких температурах: при 473 К ромбическая фаза трансформируется в тетрагональную, при 693 К тетрагональная фаза переходит в кубическую. Среди твердых растворов ниобата калия-натрия с соединениями со структурой перовскита высокие значения электрокалорического отклика были выявлены в твердых растворах $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{—SrZrO}_3$ [21, 22].

Соединения $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ и SrZrO_3 характеризуются ромбической и кубической структурами соответственно. Частичное замещение ниобата калия-натрия на цирконат стронция создает разупорядочение в кристаллической структуре, приводящее к формированию релаксорных твердых растворов на основе сегнетоэлектрика KNN, что способствует проявлению электрокалорического эффекта. Установлено, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода (температура Кюри) понижается по мере увеличения x в твердых растворах $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{—}x\text{SrZrO}_3$. Кроме того, указанные твердые растворы характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью и меньшими потерями в сравнении с KNN в широком температурном диапазоне [21, 22].

Следует отметить, что введение оксидных добавок в небольшом количестве сверх стехиометрии является одним из наиболее эффективных подходов к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов, в частности, обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [23].

В качестве модифицирующей добавки нами выбрана добавка оксида цинка ввиду того, что ZnO является многофункциональным материалом благодаря его уникальным физическим и химическим

свойствам. Особое значение имеет тот факт, что оксид цинка отличается пьезоэлектрическими и пирозлектрическими свойствами, а также высокой химической стабильностью и высоким значением коэффициента электромеханической связи [24].

Целью данной работы являлось получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых перспективных составов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{—}x\text{SrZrO}_3$ ($x = 0\text{—}0.15$), модифицированных добавкой ZnO, и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и нелинейных оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{—}x\text{SrZrO}_3$ (KNN—SZ) ($x = 0, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15$) получены методом твердофазного синтеза двукратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты K_2CO_3 (“х.ч.”), Na_2CO_3 (“ч.д.а.”), SrCO_3 (“ч.д.а.”), а также оксиды Nb_2O_5 (“ос.ч.”) и ZrO_2 (“ос.ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1173—1533 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Керамические образцы KNN—SZ синтезировали при $T_1 = 1173$ К (4 ч). После первого отжига в шихту вводили сверх стехиометрии 2 мас. % ZnO (“ос.ч.”). Спекание осуществляли при температуре $T_2 = 1533$ К (6 ч). Следует отметить, что время спекания однофазных образцов KNN—SZ без добавки ZnO составляло 8 ч при указанной температуре, что может свидетельствовать об интенсификации процесса фазообразования при введении добавки оксида цинка.

Фазовый состав и структуру керамических образцов изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (Rigaku Smartlab SE, CuK_α -излучение, шаг $0.02^\circ\text{—}0.05^\circ$, выдержка 1—10 с, интервал 2θ $5^\circ\text{—}80^\circ$). Инструментальные поправки были сделаны с помощью NIST-корундового стандарта.

Поскольку рентгендифракционный метод оказывается весьма чувствительным к размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) (кристаллитам), для описания тонкой структуры необходим тщательный анализ данных порошковой дифракции. В данной работе средние размеры ОКР обсуждаются с помощью использования взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам $G(L)$ [25—28], которая может быть интерпретирована как плотность вероятности нахождения кристаллита предполагаемого размера в

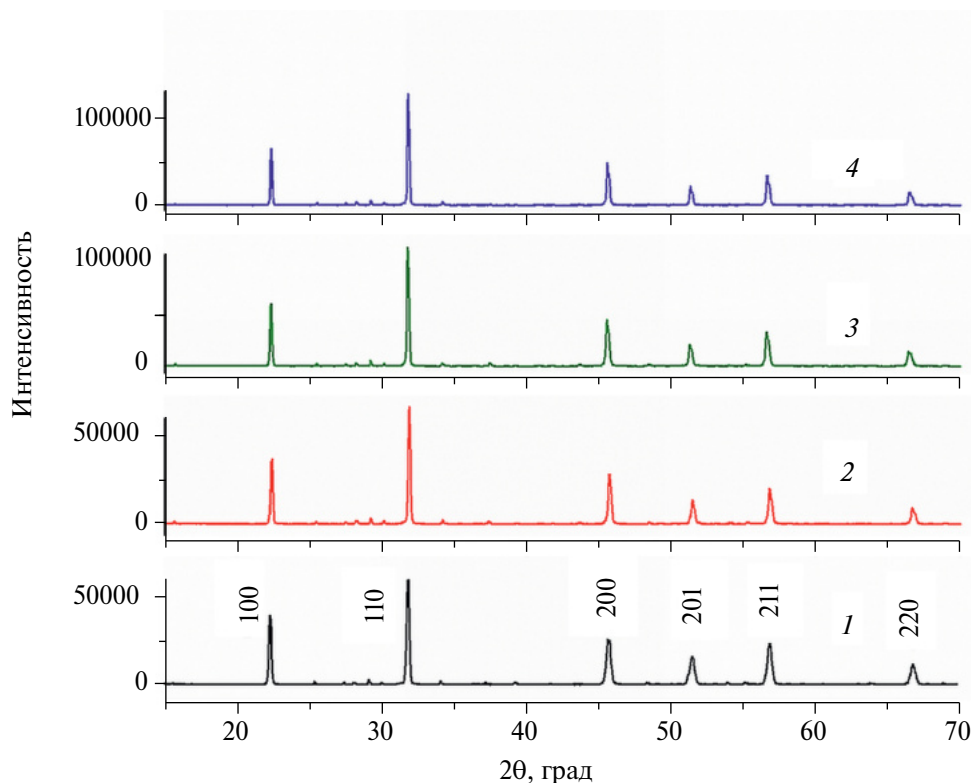


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrZrO}_3$, модифицированных ZnO , с $x = 0.05$ (1), 0.075 (2), 0.125 (3), 0.15 (4).

анализируемом образце, взятого с весом, пропорциональным его объему.

Интенсивность выбранного для анализа отражения измеряли методом пошагового сканирования с переменным шагом (в зависимости от интенсивности отражений) для всех протестированных образцов; измерения проводились до -2.5° и $+2.5^\circ$ (2θ) от максимального значения интенсивности пика. Процедура определения функции распределения кристаллитов по размерам подробно описана в работе [29].

Метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения применяли для констатации нецентросимметричности строения получаемой при синтезе керамики, а также для обнаружения возможных переходов из нецентросимметричного состояния в центросимметричное, где сигнал ГВГ либо отсутствует, либо значительно ослаблен. Исследования ГВГ проводили по классическому “порошковому” методу Курца и Перри [30]. В качестве источника излучения использовался алюмо-иттриевый гранат: Nd-лазер (твердотельный лазер, в котором в качестве активной среды применяется алюмо-иттриевый гранат, легированный ионами

неодима) Minilite-1 с длиной волны $\lambda_w = 1.064$ мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса около 0.1 МВт и длительностью около 3 нс. Измеряемый сигнал ГВГ лазерного излучения $q = \lambda_{2\omega} / \lambda_{2\omega}$ (SiO_2), где $\lambda_{2\omega}$ (SiO_2) – интенсивность ГВГ лазерного излучения мелкого порошка кварца $\alpha\text{-SiO}_2$, используемого в качестве репера при измерениях ГВГ на порошках, пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$ [30].

Диэлектрические свойства керамики изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) на воздухе в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Электроды на образцы (толщина и диаметр образцов составляли 1–1.4 и 8–9 мм соответственно) наносили вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

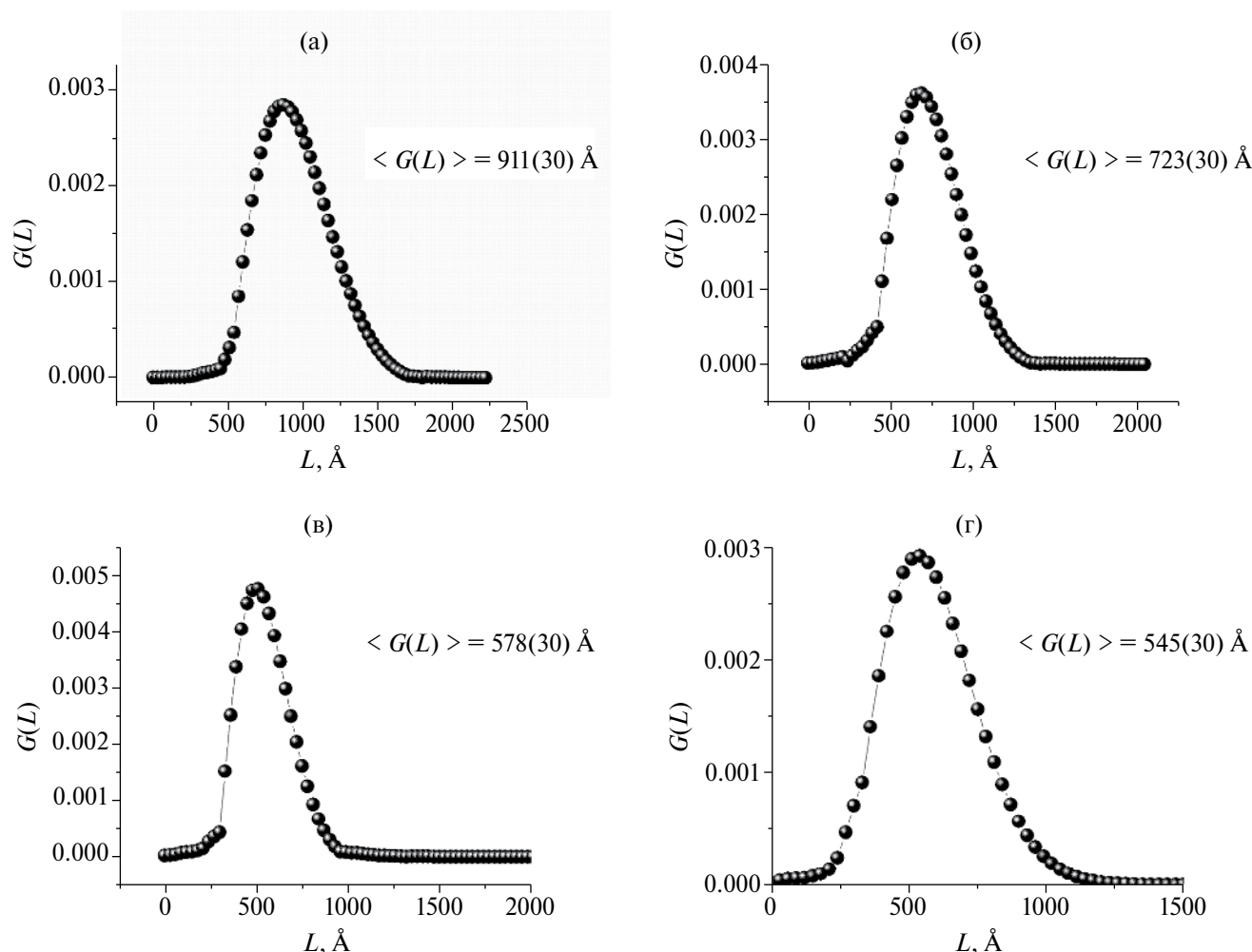


Рис. 2. Кривые распределения ОКР для образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrZrO}_3$, модифицированных ZnO, с $x = 0$ (а), 0.075 (б), 0.125 (в), 0.15 (г); рассчитанный средний размер кристаллитов изменяется от 911 Å (а) до 723 Å (б), 578 Å (в) и 545 Å (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в изученных образцах в процессе отжига при температуре $T_1 = 1173$ К (4 ч) наблюдается формирование основной фазы со структурой перовскита. В результате спекания образцов KNN–SZ, модифицированных добавкой ZnO, при температуре $T_2 = 1533$ К (6 ч) получены однофазные образцы, характеризующиеся ромбической кристаллической структурой типа перовскита при $x = 0$ и псевдокубической кристаллической структурой типа перовскита при $x = 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15$. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов KNN–SZ.

Чтобы оценить распределение кристаллитов по размерам для полученных керамических образцов был выполнен анализ профиля линии выбранных

дифракционных пиков. Протестированные рентгенограммы образцов содержали удобные отражения 100 (рис. 1). Следует также отметить, что оценка геометрической формы кристаллитов (близкой к изометрической) дополнительно была проведена с использованием рефлексов, возникающих вследствие дифракции вдоль основных кристаллографических направлений. В случае всех исследованных составов асимметрии изученных низкоугловых рефлексов не наблюдалось. Это позволило сделать вывод, что вклад в их уширение не связан с влиянием микронапряжений и определяется только размером ОКР.

Взвешенные по объему функции распределения кристаллитов по размерам $G(L)$ вдоль [100] приведены на рис. 2. Характерной особенностью всех полученных распределений по размерам является

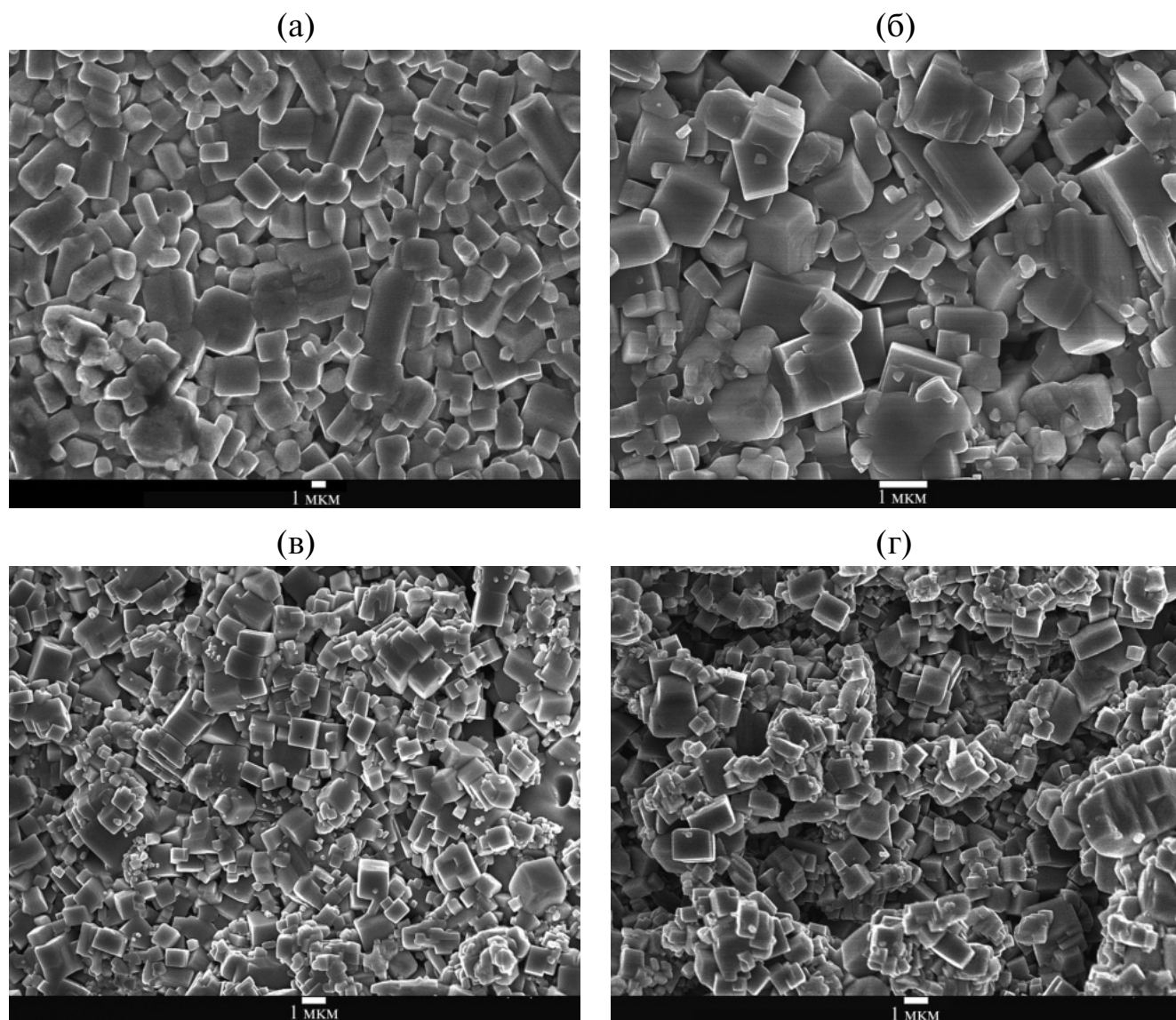


Рис. 3. Микроструктура образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrZrO}_3$, модифицированных ZnO , с $x = 0$ (а), 0.075 (б), 0.125 (в) и 0.15 (г).

их унимодальность с отсутствием заметного вклада предельно малых кристаллитов. В большинстве случаев такое распределение можно объяснить сходным механизмом образования частиц в процессе твердофазного синтеза и оптимальным режимом кристаллизации. Вместе с тем, увеличение содержания цирконата стронция в образцах приводит к заметному уменьшению среднего размера ОКР от $911 \text{ \AA}$ (а) до $723 \text{ \AA}$ (б), $554 \text{ \AA}$ (в) и $545 \text{ \AA}$ (г).

Микроструктуру образцов KNN–SZ исследовали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено, что образцы состоят преимущественно из зерен кубической формы (рис. 3). Форма кристаллитов из рентгендифракционного анализа определялась

по трем рефлексам: 100, 110 и 111. Этого было недостаточно, чтобы сделать вывод о форме кристаллитов. Однако полученные размеры вдоль этих направлений позволяют предположить изометричность формы исследованных кристаллитов, что согласуется с данными электронной микроскопии. Изученные образцы характеризуются плотной упаковкой зерен. Уплотнение образцов, полученных с использованием добавки оксида цинка, оценивали по результатам измерения усадки. Выявлено увеличение усадки образцов, модифицированных ZnO , на $\sim 10\text{--}15\%$ в сравнении с немодифицированными образцами. Керамика базового состава ниобата калия-натрия состоит из зерен размером $\sim 2\text{--}5 \text{ мкм}$ (рис.

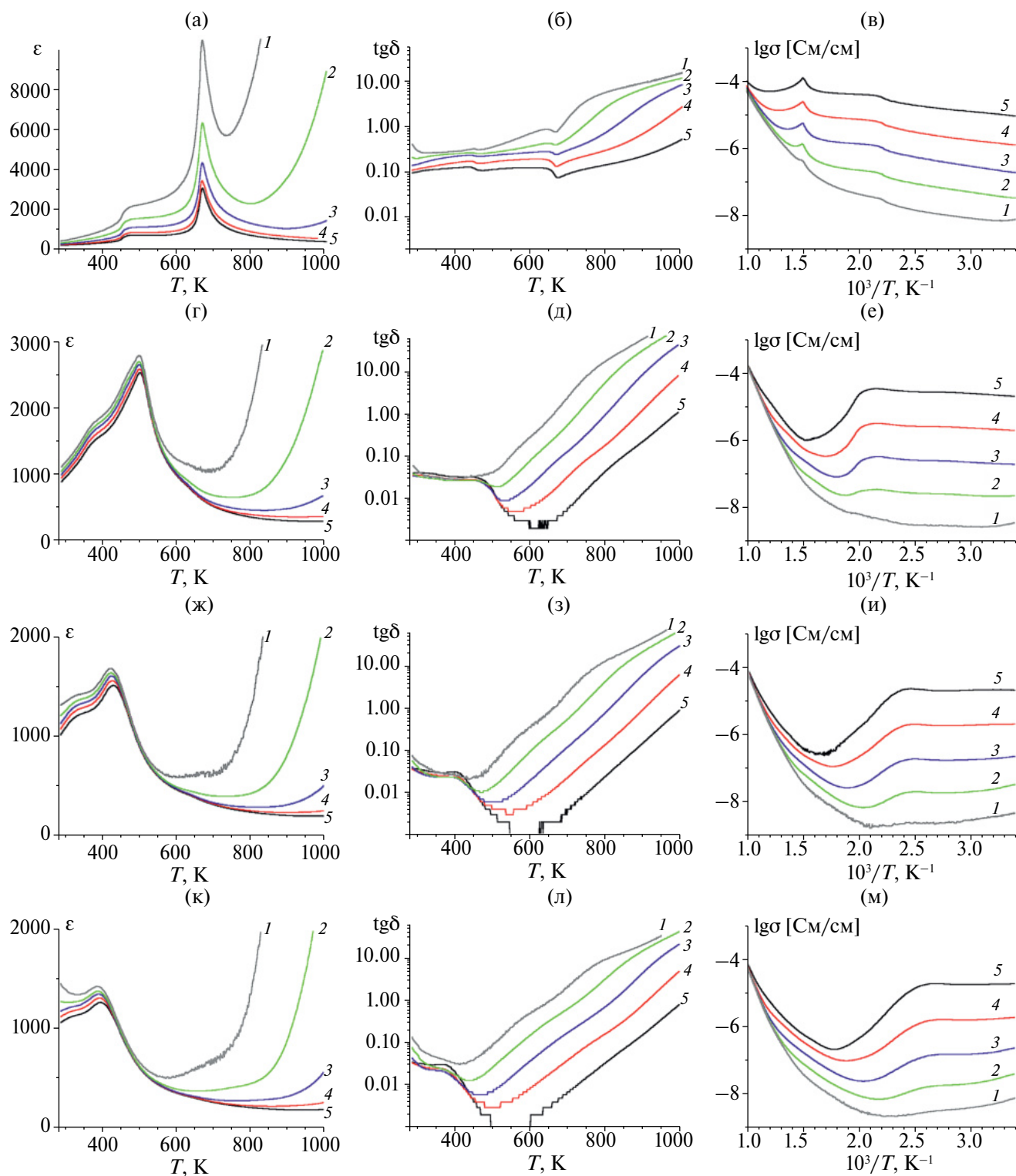


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$, диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ и электропроводности $\lg\sigma(1/T)$ образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrZrO}_3$, модифицированных ZnO , с $x = 0.0$ (а–в), 0.05 (г–е), 0.075 (ж–и), 0.125 (к–м), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5).

3а). Заметное различие размеров ОКР и кристаллитов, по-видимому, обусловлено блочной структурой кристаллитов.

В керамике с низким содержанием SrZrO_3 ($x = 0.05$ и 0.75) размер зерен варьируется от менее 1 мкм (небольшой объем мелкозернистой фракции) до 2–3 мкм (основная фракция) (рис. 3б). При более высоком содержании SrZrO_3 ($x = 0.125$ и 0.75) микроструктура становится более однородной, при этом средний размер зерен уменьшается и составляет ~1 мкм (рис. 3в и 3г) соответственно.

Нелинейные оптические свойства образцов были изучены методом ГВГ лазерного излучения. Как и предполагалось, все синтезированные образцы принадлежат к полярному классу веществ. Изученные образцы характеризуются наличием сигнала ГВГ лазерного излучения, пропорционального величине спонтанной поляризации, в широком температурном интервале, при этом интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образца $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, модифицированного ZnO , при комнатной температуре составляет 2500. По мере увеличения содержания второго компонента SrZrO_3 наблюдается последовательное снижение интенсивности сигнала ГВГ до 1300 в образцах с $x = 0.05$; 450 – с $x = 0.075$ и 220–250 – с $x = 0.10$ –0.15. Падение интенсивности сигнала ГВГ в образцах с ростом x обусловлено увеличением содержания SrZrO_3 , являющегося centrosymmetричным перовскитом, а также уменьшением среднего размера зерен, что находит отражение на представленных микрофотографиях поверхности образцов, поскольку интенсивность сигнала ГВГ снижается с уменьшением размеров зерен в образцах близкого состава. Как показано в [30], интенсивность сигнала ГВГ порошков квадратично растет с размером образующих их частиц, поэтому даже небольшое, на 30–50%, уменьшение размера зерна керамики приводит к его двукратному и более падению.

При измерении диэлектрических характеристик синтезированных образцов выявлены характерные для систем на основе KNN фазовые сегнетоэлектрические переходы, проявляющиеся в виде ступеньки диэлектрической проницаемости вблизи ~450 К и пика при $T_{\text{max}} \sim 650$ К при $x = 0$ (рис. 4) [20–26]. С ростом концентрации SrZrO_3 как “низкотемпературные”, так и “высокотемпературные” аномалии ϵ монотонно уменьшаются и смещаются в область низких температур. Соответствующие фазовым переходам аномалии диэлектрических потерь и электропроводности также смещаются в область низких температур

(рис. 4). Таким образом, при повышении содержания SrZrO_3 наблюдается понижение температуры “низкотемпературного” фазового перехода до значений ~400, 350 и 300 К и температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) до ~500, 450 и 400 К в образцах с $x = 0.05$, 0.075 и 0.10–0.15 соответственно (рис. 4).

Электропроводность модифицированных образцов при различных значениях x изменяется незначительно. Энергия активации, рассчитанная из температурных зависимостей электропроводности в высокотемпературной области (900 К и выше), в модифицированных образцах монотонно повышается в пределах 1.5–1.7 эВ при увеличении x от 0.05 до 0.15.

Ступенчатый вид температурной зависимости $\text{tg}\delta(T)$ вблизи 600 К обусловлен ограничением предела разрешения измерительного прибора, составляющего 0.001 по $\text{tg}\delta$. Учитывая, что температурные зависимости $\text{tg}\delta(T)$ представлены в логарифмическом масштабе, линии, соединяющие экспериментальные точки, носят ступенчатый характер.

Сравнительный анализ влияния SrZrO_3 и BaZrO_3 [29] на фазовые переходы в исследуемых твердых растворах, их диэлектрические и нелинейные оптические свойства позволил определить общие тенденции в характере такого влияния, а именно: при увеличении содержания вторых компонентов температура сегнетоэлектрического перехода понижается при одновременном размытии самого превращения. Кроме того, выявленные “низкотемпературные” и “высокотемпературные” аномалии диэлектрической проницаемости ϵ монотонно уменьшаются и смещаются в низкотемпературную область с ростом концентрации SrZrO_3 и BaZrO_3 [29]. Следует отметить также ослабление эффекта ГВГ в обоих твердых растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{SrZrO}_3$ ($x = 0$ –0.15), модифицированные добавкой оксида ZnO , со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой. Выявлено, что введение сверхстехиометрической добавки оксида цинка интенсифицирует процесс фазообразования и способствует уплотнению керамики. Наряду с формированием более мелкозернистой микроструктуры при увеличении содержания

SrZrO_3 в керамике выявлено уменьшение среднего размера ОКР от 91 до 54 нм, рассчитанного с использованием взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методом диэлектрической спектроскопии. Выявлено понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при одновременном размытии самого превращения по мере увеличения содержания цирконата стронция

Полученные результаты подтверждают перспективы использования таких модифицированных материалов на основе ниобата калия-натрия в качестве новых бессвинцовых экологически безопасных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет субсидии Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер №122040500071-0), и в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valant M. Electrocaloric Materials for Future Solid-State Refrigeration Technologies // *Progr. Mater. Sci.* 2012. V. 57. P. 980–1009. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001>
2. Bai Y., Han X., Ding K., Qiao L. Electrocaloric Refrigeration Cycles with Large Cooling Capacity in Barium Titanate Ceramics near Room Temperature // *Energy Technol.* 2017. V. 5. P. 703–707. <https://doi.org/10.1002/ente.201600456>
3. Ozbolt M., Kitanovski A., Tusek J., Poredos A. Electrocaloric Refrigeration: Thermodynamics, State of the Art and Future Perspectives // *Int. J. Refrig.* 2014. V. 40. P. 174–188. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.007>
4. Lu S.-G., Zhang Q. Electrocaloric Materials for Solid-State Refrigeration // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 1983–1987. <https://doi.org/10.1002/adma.200802902>
5. Axelsson A.-K., Goupil F. Le, Valant M., Alford N.M. Electrocaloric Effect in Lead-Free Aurivillius Relaxor Ferroelectric Ceramics // *Acta Mater.* 2017. V. 124. P. 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.001>
6. Weyland F., Acosta M., Koruza J., Breckner P., Rödel J., Novak N. Criticality: Concept to Enhance the Piezoelectric and Electrocaloric Properties of Ferroelectrics // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 7326–7333. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602368>
7. Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D. Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ // *Science*. 2006. V. 311. P. 1270–1271. <https://doi.org/10.1126/science.1123811>
8. Suchaneck G., Gerlach G. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics for Electrocaloric Cooling // *Mater. Today: Proceed.* 2016. V. 3. P. 622–631. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.100>
9. Grünebohm A., Ma Y.B., Marathe M., Xu B.X., Albe K., Kalcher C., Meyer K.C., Shvartsman V.V., Lupascu D.C., Ederer C. Origins of the Inverse Electrocaloric Effect // *Energy Technol.* 2018. V. 6. P. 1491–1511. <https://doi.org/10.1002/ente.201800166>
10. Samantaray K.S., Amin R., Rini E., Bhaumik I., Mekki A., Harrabi K., Sen S. Defect Dipole Induced Improved Electrocaloric Effect in Modified NBT-6BT Lead-Free Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 903. P. 163837. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163837>
11. Luo L., Jiang X., Zhang Y., Li K. Electrocaloric Effect and Pyroelectric Energy Harvesting of $(0.94-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-0.06\text{BaTiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 2803–2812. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.047>
12. Srikanth K., Vaish R. Enhanced Electrocaloric, Pyroelectric and Energy Storage Performance of $\text{BaCe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 3927–3933. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.058>
13. Kimmel A., Gindele O., Duffy D., Cohen R. Giant Electrocaloric Effect at the Antiferroelectric-to-Ferroelectric Phase Boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 023902. <https://doi.org/10.1063/1.5096592>
14. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // *Offic. J. Eur. Union L* 37. 2003. V. 46. P. 19–23. <http://data.europa.eu/eli/dir/2002/95/oj>
15. Yang Z., Du H., Jin L. and Poelman D. High-Performance Lead-Free Bulk Ceramics for Electrical Energy Storage Applications: Design Strategies and Challenges // *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. P. 18026–18085. <https://doi.org/10.1039/d1ta04504k>
16. Wu J. Perovskite Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127 P. 190901. <https://doi.org/10.1063/5.0006261>
17. Panda P.K. Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5049–5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>

18. Rödel J., Jo W., Seifert T.P., Anton E.–M., Granzow T., Damjanovic D. Perspective of the Development of Lead-Free Piezoceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 1153–1177.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
19. Bernard J., Bencan A., Rojac T., Holc J., Malic B., Kosec M. Low Temperature Sintering of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 2409–2411. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x>
20. Kumar R., Singh S. Enhanced Electrocaloric Effect in Lead-Free $0.9(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.1Sr(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Ferroelectric Nanocrystalline Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 723. P. 589–594.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.252>
21. Liu Z., Fan H., Lei S., Ren X., Long C. Duplex Structure in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SrZrO_3$ Ceramics with Temperature-Stable Dielectric Properties // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 115–123.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.024>
22. Kumar R., Singh S. Enhanced Electrocaloric Response and Energy-Storage Properties in Lead-Free $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-xSrZrO_3$ Nanocrystalline Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 764. P. 289–294.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.083>
23. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Chichkov M.V., Panda P.K. Structure, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of KNN-Based Perovskite Ceramics // *Ferroelectrics.* 2019. V. 538 P. 45–51.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
24. Kołodziejczak-Radzimska A. and Jesionowski T. Zinc Oxide—from Synthesis to Application: A Review // *Materials.* 2014. V. 7. P. 2833–2881.
<https://doi.org/10.3390/ma7042833>
25. Louër D., Weigel D., Louboutin R. Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. I. Méthode Numérique de Déconvolution // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1969. V. 25. P. 335–338.
<https://doi.org/10.1107/s0567739469000556>
26. Louboutin R., Louër D. Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. III. Sur la Recherche de la Solution Optimale Lors de la Déconvolution // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1972. V. 28. P. 396–400. <https://doi.org/10.1107/S056773947200107X>
27. Le Bail A., Louër D. Smoothing and Validity of Crystallite-Size Distributions from X-ray Line-Profile Analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. P. 50–55.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012662>
28. Zhurov V.V., Ivanov S.A. PROFIT Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC with a Graphic User Interface // *Crystallogr. Rep.* 1997. V. 42. P. 202–206.
29. Калева Г. М., Политова Е. Д., Иванов С. А., Мосунов А. В., Стефанович С. Ю., Садовская Н. В. Синтез, структура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства керамики системы $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-BaZrO_3$ // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 2. С. 208–215.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23020082>
30. Kurtz S.K., Perry T.T. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 8. P. 3798–3813.
<https://doi.org/10.1109/JQE.1968.1075108>

СЕЧЕНИЯ ФОТОИОНИЗАЦИИ ОСНОВНЫХ И ВОЗБУЖДЕННЫХ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ЛАНТАНОИДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РФЭС И РАСЧЕТ СПЕКТРА КЛАСТЕРА $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$

© 2024 г. В. Г. Яржемский¹, Ю. А. Тетерин², М. В. Рыжков³,
А.Ю. Тетерин^{2,*}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

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

*e-mail: antonxray@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.02.2024 г.

После доработки 30.05.2024 г.

Принята к публикации 31.05.2024 г.

Сечения фотоионизации атомных оболочек необходимы при исследованиях электронного строения материалов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В химической связи лантаноидов с другими атомами участвуют электроны как основных конфигураций, так и возбужденных. Однако в существующих таблицах присутствуют сечения фотоионизации только основных конфигураций лантаноидов. В настоящей работе рассчитаны сечения фотоионизации основных и впервые возбужденных состояний атомов лантаноидов для энергий фотонов 1253.6 и 1486.6 эВ. Расчеты проводились на основе релятивистских волновых функций самосогласованного поля, полученных методом Дирака—Фока. Обсуждается приложение полученных результатов к экспериментальным рентгеновским фотоэлектронным спектрам соединений лантаноидов на примере экспериментального спектра CeO_2 и впервые рассчитанного спектра кластера $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$.

Ключевые слова: сечение фотоионизации, лантаноиды и их соединения, электронное строение, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, диоксид Ce

DOI: 10.31857/S0002337X24060143, EDN: MRMDSE

ВВЕДЕНИЕ

Лантаноиды находят широкое применение при создании новых материалов [1–5]. Методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновского поглощения широко применяются при изучении соединений лантаноидов, но в основном изучается структура спектров электронов остовных уровней и края поглощения (см. [6–11] и ссылки в них). Структура спектров валентных электронов рассматривалась в основном только в нерелятивистском приближении [12–14]. Для корректной расшифровки структуры спектров РФЭС валентных электронов необходимы результаты релятивистских расчетов электронного строения и сечения фотоионизации возбужденных состояний, которые, за исключением для CeO_2 [15], практически отсутствуют в литературе.

Метод РФЭС позволяет определять химическое состояние и концентрацию элементов по положениям и интенсивностям линий, соответствующих остовным электронным оболочкам [16–19]. Кроме того, спектров РФЭС валентной зоны содержат информацию об электронном строении [12, 20]. Согласно модели Гелиуса—Зигбана [21, 22], интенсивность фотоэлектронной линии, соответствующей молекулярной орбитали i , выражается следующей формулой:

$$I_i = \sum_{A,\lambda} P_i(A, \lambda) \sigma(A, \lambda), \quad (1)$$

где $P_i(A, \lambda)$ — заселенность молекулярной орбитали i атомной орбиталью λ атома A , $\sigma(A, \lambda)$ — сечение фотоионизации атомной орбитали.

Современные программы расчетов электронного строения молекул и кристаллов [23] для моделирования спектров РФЭС валентной зоны применяют формулу (1) и теоретические сечения фотоионизации [24–26]. В спектрах РФЭС лантаноидов (Ln) можно выделить области валентных молекулярных орбиталей (МО) с энергиями связи $0 < E_b < 15$ эВ и внутренних валентных МО с $15 < E_b < 50$ эВ [12]. Для идентификации структуры спектров валентных электронов необходимы результаты расчетов плотности состояний валентных электронов и сечений фотоионизации. В ряду лантаноидов существенно взаимодействие конфигураций, и при образовании валентных МО в химической связи участвуют наряду с занятыми атомными орбиталями (АО) и вакантные АО. Поэтому для расчета спектров РФЭС валентных электронов необходимы также величины сечения фотоионизации для таких вакантных АО. Отсутствие величин таких сечений не позволяет получить теоретические спектры соединений лантаноидов и сравнить их с экспериментальными спектрами РФЭС.

Для расчета электронного строения используется релятивистский метод дискретного варьирования (РДВ) самосогласованного поля [15, 27–29]. В расчетах используется приближение МО как линейных комбинаций АО, а вклады АО в кластерные МО являются результатом расчетов. При расчетах было получено, что занятые Ln 5s-, 5p-, 4f-, 5d-, 6s- и вакантные 6p-орбитали вносят вклад в основное молекулярное состояние. В частности, в работе [15] проведен релятивистский расчет электронного строения спектров РФЭС валентных электронов CeO₂ в приближении кластерного метода РДВ и получено качественное согласие с экспериментальным спектром РФЭС.

Актуальность расчета сечений фотоионизации основных и возбужденных валентных уровней лантаноидов не вызывает сомнения. Эти результаты будут способствовать идентификации сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов соединений ряда лантаноидов La–Lu. Таким образом, существующие сечения фотоионизации основных состояний атомов лантаноидов [24–26] должны быть дополнены сечениями фотоионизации возбужденных состояний. Ранее [30] такие сечения были получены для ряда актиноидов.

Целью работы является расчет сечений фотоионизации основных и возбужденных валентных электронов лантаноидов, которые отсутствуют в литературе. Эти величины необходимы для построения РФЭС на основе плотности состояний элек-

тронов соединений лантаноидов, рассчитанных в релятивистском приближении. В качестве примера рассмотрено построение структуры спектра РФЭС валентных электронов CeO₂.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчетов использовались волновые функции основного состояния атома и непрерывного спектра в приближении Хартри–Фока–Дирака [25, 31]. Сечение фотоионизации рассчитывалось по формуле [24, 25]

$$\sigma_i = \frac{4\pi\alpha^2}{\omega} \sum_L \sum_{\kappa} (2L+1) Q_{LL}^2(\kappa) + L Q_{L+1,L}^2(\kappa) + (L+1) Q_{L-1,L}^2(\kappa) - 2\sqrt{L(L+1)} Q_{L-1,L}(\kappa) Q_{L+1,L}(\kappa), \quad (2)$$

где α — постоянная тонкой структуры, ω — энергия фотона, L — мультипольность в разложении плоской волны фотона, l и j — орбитальный и полный моменты электрона в атоме, $\kappa = (l-j)(2j+1)$ — релятивистское квантовое число, а величины Q даются формулой

$$Q_{\lambda,L}(\kappa) = (-1)^{\bar{l}-l} [\bar{l} l j_i j_k \Lambda 1]^{1/2} \begin{pmatrix} \bar{l} & l & \Lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{l} & 1/2 & j_k \\ l & 1/2 & j_i \\ \Lambda & 1 & L \end{Bmatrix} \int G_l F_k j_{\Lambda}(kr) r^2 dr +$$

$$+ (-1)^{k-\bar{l}} [\bar{l} l j_i j_k \Lambda 1]^{1/2} \begin{pmatrix} \bar{l} & \bar{l} & \Lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \bar{l} & 1/2 & j_k \\ \bar{l} & 1/2 & j_i \\ \Lambda & 1 & L \end{Bmatrix} \int F_l F_k j_{\Lambda}(kr) r^2 dr. \quad (3)$$

В формуле $\bar{l} = 2j - l$, F и G — большая и малая компоненты волновой функции, $j_L(kr)$ — функция Бесселя, выражения в круглых и фигурных скобках — 3j- и 6j-символы [32], а число в квадратных скобках обозначает $[ab] = (2a+1)(2b+1)$.

В формуле (2) идет суммирование по всем моментам L в разложении плоской волны фотона по мультиполям. Следует отметить, что недипольные эффекты при фотоионизации существенны при рентгеновских фотоэлектронных исследованиях с угловым разрешением при больших энергиях фотона, однако их вклад в полное сечение фотоионизации небольшой. Однако недипольные эффекты заметно влияют на угловую зависимость РФЭС при больших энергиях фотона и их учет важен при исследовании поверхности материалов методом РФЭС с угловым разрешением [33, 34].

В табл. 1 приведены теоретические сечения фотоионизации основных и возбужденных состояний лантаноидов в расчете на полностью заполненную j -оболочку. Для получения сечения,

нормированного на один электрон, надо сечение из табл. 1 разделить на $2j+1$. Нормированные на один электрон сечения фотоионизации возбужденной $4f$ -оболочки La $\sigma(4f_{5/2}) = 1530$ барн (MgK_α) по порядку величины мало отличаются от сечений занятых $5d$ - и $5p$ -оболочек: $\sigma(5d_{3/2}) = 1041$ барн и $\sigma(5p_{1/2}) = 2091$ барн. Из табл. 1 также видно, что сечения фотоионизации $6p$ -оболочек лантаноидов, которые обычно не включают в основные конфигурации, близки по величине сечениям фотоионизации $6s$ -оболочек.

Теоретические расчеты показывают, что $4f$ -оболочка La и $6p$ -оболочки некоторых других лантаноидов участвуют в химической связи. Вклад вакантных АО в МО соединений лантаноидов может быть весьма значительным. Например, электроны La $4f$ не относятся к основному состоянию La и их сечения фотоионизации отсутствуют в таблицах [24–26], но, согласно расчетам [12], La $4f$ -электроны вносят вклад во внешние МО соединений, и поскольку сечение фотоионизации La $4f$ достаточно

велико, то это может привести к значительному увеличению интенсивности линий.

Соединение CeO_2 рассчитывалось по программе РДВ [15, 28, 29] для кластера CeO_8^{12-} точечной группы симметрии D_{4h} , отражающий ближайшее окружение церия в CeO_2 , и представляет собой объемно-центрированный куб, в центре которого находится церий, а в вершинах – восемь кислорода с длиной связи Ce–O, равной 0.2344 нм [15]. Расчеты такого кластера проведены в приближении самосогласованного поля РДВ, основанного на решении уравнения Дирака–Слэтера для 4-компонентных спиноров, с обменно-корреляционным потенциалом. Расширенный базис численных АО, полученных при решении уравнения Дирака–Слэтера для изолированных атомов, включал помимо заполненных также вакантные Ce $6p_{1/2}$, $6p_{3/2}$ -состояния.

Атом церия в основном состоянии имеет валентную конфигурацию

$$\text{Ce } 5s^2 5p_{1/2}^2 5p_{3/2}^4 5d_{3/2}^1 5d_{5/2}^0 6s^2 4f_{5/2}^2 4f_{7/2}^0 6p_{1/2}^0 6p_{3/2}^0. \quad (4)$$

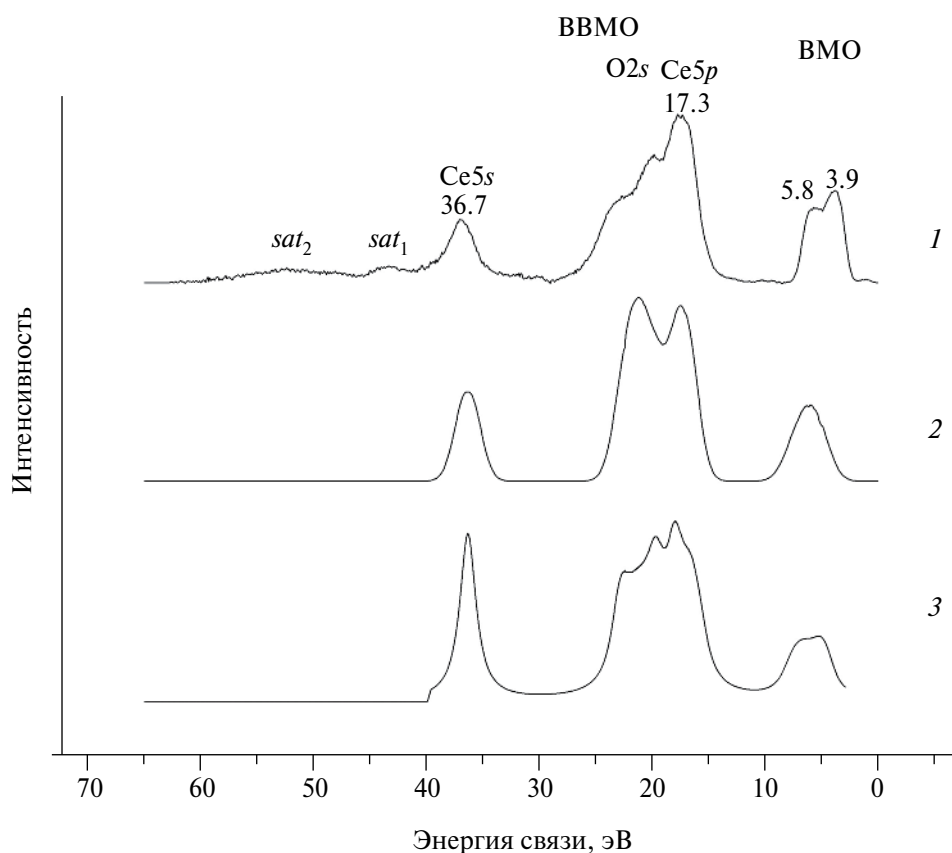


Рис. 1. Спектры РФЭС валентных электронов CeO_2 : 1 – экспериментальный спектр [15], 2 – теоретический спектр CeO_8 , 3 – теоретический спектр $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$.

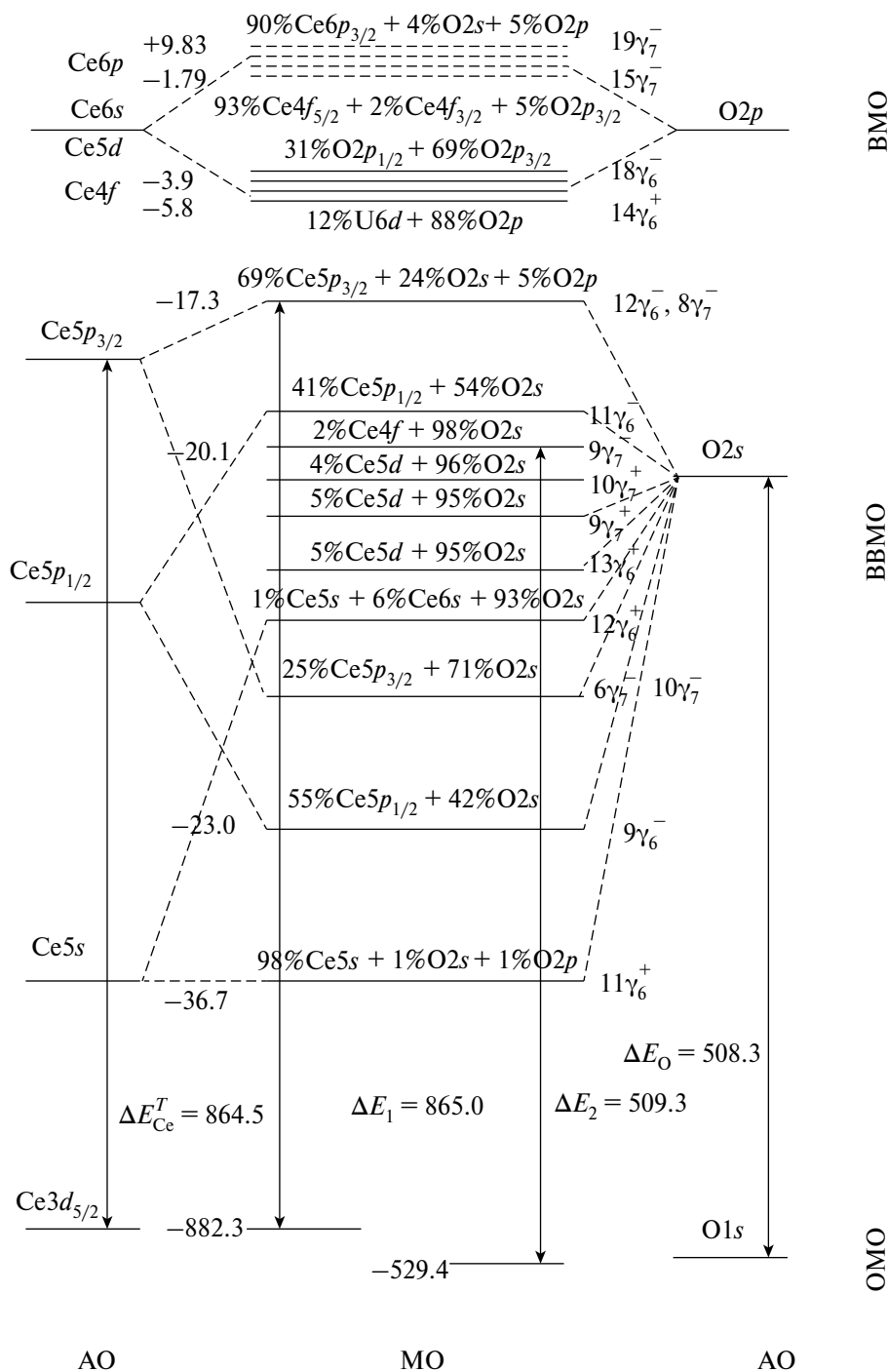


Рис. 2. Схема МО кластера CeO_8 точечной группы симметрии D_{4h} , построенная с учетом экспериментальных и теоретических данных (ВМО – внешние валентные МО, ВВМО – внутренние валентные МО, ОМО – остовные МО).

Согласно результатам расчетов методом РДВ, конфигурацию Се в CeO_2 можно записать как

$$\text{Ce } 5s^{1.96} 5p_{1/2}^{1.98} 5p_{3/2}^{3.96} 5d_{3/2}^{0.68} 5d_{5/2}^{0.48} 6s^{0.24} 4f_{5/2}^{0.42} 4f_{7/2}^{0.46} 6p_{1/2}^{0.18} 6p_{3/2}^{0.36}. \quad (5)$$

В полученной конфигурации по сравнению с атомной число $6s$ -электронов существенно уменьшилось (с 2 до 0.24), также примерно в 2 раза уменьшилось число $4f$ -электронов, однако приблизительно 0.5 электрона перешло на $6p$ -орбиталь, которая в основной конфигурации

Таблица 1. Сечения фотоионизации σ_p лантаноидов в мегабарнах в расчете на заполненную $(2j+1)$ -оболочку лантаноида для энергии возбуждения $(h\nu)$ MgK_α (1253.6 эВ) и AlK_α (1486.6 эВ)

АО	La $4f^6 5d^1 6s^2$ $Z = 57$		Ce $4f^7 5d^1 6s^2$ $Z = 58$		Pr $4f^6 6s^2$ $Z = 59$		Nd $4f^6 6s^2$ $Z = 60$	
	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α
$6p_{3/2}$	.7297E+03	.5361E+03	.7342E+03	.5407E+03	.7363E+03	.5442E+03	.7379E+03	.5463E+03
$6p_{1/2}$	.3676E+03	.2749E+03	.3689E+03	.2767E+03	.3689E+03	.2777E+03	.3684E+03	.2782E+03
$6s$	.4560E+03	.3383E+03	.4624E+03	.3437E+03	.4012E+03	.2990E+03	.4725E+03	.3526E+03
$4f_{7/2}$	.1183E+05	.6320E+04	.1543E+05	.8366E+04	.1788E+05	.9628E+04	.1992E+05	.1087E+05
$4f_{5/2}$	.9182E+04	.4915E+04	.1195E+05	.6491E+04	.1294E+05	.7046E+04	.1545E+05	.8455E+04
$5d_{5/2}$	.5951E+04	.3976E+04	.6171E+04	.4145E+04	.6354E+04	.4291E+04	.6499E+04	.4413E+04
$5d_{3/2}$	.4167E+04	.2798E+04	.4329E+04	.2923E+04	.4465E+04	.3032E+04	.4579E+04	.3127E+04
$5p_{3/2}$	.8460E+04	.6224E+04	.8790E+04	.6483E+04	.8406E+04	.6219E+04	.8676E+04	.6435E+04
$5p_{1/2}$	.4183E+04	.3132E+04	.4329E+04	.3253E+04	.4141E+04	.3124E+04	.4257E+04	.3223E+04
$5s$	.4270E+04	.3178E+04	.4430E+04	.3302E+04	.4336E+04	.3239E+04	.4471E+04	.3347E+04
$4d_{5/2}$	.7773E+05	.5191E+05	.8379E+05	.5626E+05	.8899E+05	.6009E+05	.9489E+05	.6445E+05
$4d_{3/2}$	.5361E+05	.3600E+05	.5783E+05	.3905E+05	.6150E+05	.4177E+05	.6555E+05	.4480E+05
$4p_{3/2}$	.5309E+05	.3946E+05	.5565E+05	.4149E+05	.5780E+05	.4323E+05	.6018E+05	.4516E+05
$4p_{1/2}$	.2536E+05	.1925E+05	.2639E+05	.2012E+05	.2721E+05	.2084E+05	.2810E+05	.2163E+05
$4s$	.2153E+05	.1625E+05	.2241E+05	.1695E+05	.2316E+05	.1757E+05	.2393E+05	.1820E+05
$3d_{5/2}$	.5860E+06	.3775E+06	.6348E+06	.4109E+06	.6890E+06	.4482E+06	.7379E+06	.4825E+06
$3d_{3/2}$	.4034E+06	.2615E+06	.4363E+06	.2843E+06	.4733E+06	.3101E+06	.5067E+06	.3338E+06

АО	Pm $4f^6 6s^2$ $Z = 61$		Sm $4f^6 6s^2$ $Z = 62$		Eu $4f^7 6s^2$ $Z = 63$		Gd $4f^7 5d^1 6s^2$ $Z = 64$	
	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α
$6p_{3/2}$	.7383E+03	.5479E+03	.7376E+03	.5487E+03	.7361E+03	.5489E+03	.7333E+03	.5481E+03
$6p_{1/2}$	.3668E+03	.2779E+03	.3648E+03	.2773E+03	.3621E+03	.2762E+03	.3588E+03	.2746E+03
$6s$	.4080E+03	.3052E+03	.4104E+03	.3077E+03	.4125E+03	.3098E+03	.4912E+03	.3693E+03
$4f_{7/2}$	.2350E+05	.1288E+05	.2744E+05	.1511E+05	.3174E+05	.1756E+05	.3929E+05	.2185E+05
$4f_{5/2}$	.1833E+05	.1007E+05	.2143E+05	.1182E+05	.2486E+05	.1378E+05	.3070E+05	.1711E+05
$5d_{5/2}$	.6619E+04	.4519E+04	.6709E+04	.4606E+04	.6777E+04	.4678E+04	.6814E+04	.4730E+04
$5d_{3/2}$	.4674E+04	.3210E+04	.4749E+04	.3280E+04	.4808E+04	.3341E+04	.4847E+04	.3387E+04
$5p_{3/2}$	.8924E+04	.6636E+04	.9157E+04	.6826E+04	.9379E+04	.7010E+04	.1031E+05	.7724E+04
$5p_{1/2}$	.4361E+04	.3314E+04	.4455E+04	.3397E+04	.4541E+04	.3476E+04	.4940E+04	.3792E+04
$5s$	.4606E+04	.3454E+04	.4725E+04	.3551E+04	.4840E+04	.3644E+04	.5194E+04	.3916E+04
$4d_{5/2}$	.1011E+06	.6906E+05	.1071E+06	.7357E+05	.1130E+06	.7814E+05	.1202E+06	.8360E+05
$4d_{3/2}$	.6984E+05	.4802E+05	.7396E+05	.5116E+05	.7806E+05	.5435E+05	.8297E+05	.5812E+05
$4p_{3/2}$	.6249E+05	.4704E+05	.6476E+05	.4891E+05	.6699E+05	.5076E+05	.6962E+05	.5290E+05
$4p_{1/2}$	.2898E+05	.2241E+05	.2976E+05	.2312E+05	.3048E+05	.2380E+05	.3132E+05	.2457E+05
$4s$	.2458E+05	.1876E+05	.2528E+05	.1935E+05	.2595E+05	.1992E+05	.2671E+05	.2056E+05
$3d_{5/2}$	.7906E+06	.5188E+06	.8459E+06	.5560E+06	.9085E+06	.5944E+06	.9607E+06	.6340E+06
$3d_{3/2}$	.5432E+06	.3592E+06	.5824E+06	.3847E+06	.6274E+06	.4112E+06	.5434E+06	.4383E+06

АО	Tb $4f^6 6s^2$ $Z = 65$		Dy $4f^{10} 6s^2$ $Z = 66$		Ho $4f^{11} 6s^2$ $Z = 67$		Er $4f^{12} 6s^2$ $Z = 68$	
	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α
$6p_{3/2}$	.7300E+03	.5470E+03	.7262E+03	.5453E+03	.7216E+03	.5431E+03	.7165E+03	.5404E+03
$6p_{1/2}$	.3552E+03	.2728E+03	.3512E+03	.2706E+03	.3467E+03	.2681E+03	.3418E+03	.2653E+03
$6s$	.4154E+03	.3132E+03	.4163E+03	.3144E+03	.4169E+03	.3153E+03	.4172E+03	.3159E+03
$4f_{7/2}$	.4166E+05	.2326E+05	.4724E+05	.2651E+05	.5325E+05	.3003E+05	.5971E+05	.3384E+05
$4f_{5/2}$	.3271E+05	.1831E+05	.3714E+05	.2089E+05	.4193E+05	.2371E+05	.4708E+05	.2675E+05
$5d_{5/2}$	.6832E+04	.4769E+04	.6825E+04	.4790E+04	.6797E+04	.4796E+04	.6747E+04	.4788E+04
$5d_{3/2}$	.4769E+04	.3425E+04	.4882E+04	.3451E+04	.4876E+04	.3467E+04	.4856E+04	.3473E+04
$5p_{3/2}$	.9786E+04	.7351E+04	.9972E+04	.7510E+04	.1015E+05	.7661E+04	.1032E+05	.7807E+04
$5p_{1/2}$	.4688E+04	.3614E+04	.4749E+04	.3675E+04	.4803E+04	.3730E+04	.4849E+04	.3780E+04
$5s$	.5051E+04	.3818E+04	.5147E+04	.3898E+04	.5238E+04	.3975E+04	.5324E+04	.4048E+04
$4d_{5/2}$	.1248E+06	.8733E+05	.1305E+06	.9192E+05	.1362E+06	.9650E+05	.1417E+06	.1011E+06
$4d_{3/2}$	.8614E+05	.6075E+05	.9008E+05	.6394E+05	.9394E+05	.6712E+05	.9771E+05	.7028E+05
$4p_{3/2}$	.7127E+05	.5436E+05	.7333E+05	.5611E+05	.7532E+05	.5782E+05	.7725E+05	.5951E+05
$4p_{1/2}$	.3173E+05	.2503E+05	.3225E+05	.2558E+05	.3270E+05	.2608E+05	.3308E+05	.2653E+05
$4s$	.2716E+05	.2099E+05	.2771E+05	.2148E+05	.2821E+05	.2194E+05	.2867E+05	.2238E+05
$3d_{5/2}$	.4686E+06	.6772E+06						

АО	Tm $4f^{13} 6s^2$ $Z = 69$		Yb $4f^{14} 6s^2$ $Z = 70$		Lu $4f^{14} 5d^1 6s^2$ $Z = 71$	
	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α	MgK_α	AlK_α
$6p_{3/2}$	.7107E+03	.5373E+03	.7045E+03	.5338E+03	.6979E+03	.5300E+03
$6p_{1/2}$	.3366E+03	.2621E+03	.3310E+03	.2587E+03	.3252E+03	.2551E+03
$6s$	.4171E+03	.3164E+03	.4167E+03	.3166E+03	.4986E+03	.3792E+03
$4f_{7/2}$	.6661E+05	.3794E+05	.7395E+05	.4234E+05	.8601E+05	.4951E+05
$4f_{5/2}$	.5260E+05	.3004E+05	.5848E+05	.3358E+05	.6783E+05	.3916E+05
$5d_{5/2}$	.6676E+04	.4764E+04	.6587E+04	.4725E+04	.6479E+04	.4673E+04
$5d_{3/2}$	.4822E+04	.3468E+04	.4775E+04	.3454E+04	.4715E+04	.3430E+04
$5p_{3/2}$	.1048E+05	.7945E+04	.1062E+05	.8077E+04	.1154E+05	.8786E+04
$5p_{1/2}$	.4888E+04	.3824E+04	.4919E+04	.3863E+04	.5254E+04	.4138E+04
$5s$	.5404E+04	.4117E+04	.5479E+04	.4183E+04	.5786E+04	.4424E+04
$4d_{5/2}$	.1471E+06	.1056E+06	.1524E+06	.1100E+06	.1587E+06	.1152E+06
$4d_{3/2}$	.1014E+06	.7340E+05	.1049E+06	.7649E+05	.1091E+06	.8004E+05
$4p_{3/2}$	.7912E+05	.6115E+05	.8093E+05	.6275E+05	.8306E+05	.6459E+05
$4p_{1/2}$	.3338E+05	.2693E+05	.3361E+05	.2728E+05	.3388E+05	.2766E+05
$4s$	.2908E+05	.2279E+05	.2945E+05	.2316E+05	.2988E+05	.2358E+05
$3d_{5/2}$						

*Для получения сечения в расчете на один электрон надо данные таблицы разделить на величину $(2j + 1)$.

не заполнена. Таким образом, для точного расчета спектра РФЭС валентной зоны необходимы также сечения фотоионизации некоторых возбужденных орбиталей.

Теоретический спектр CeO_2 был сначала рассчитан по формуле (1) с использованием теоретических заселенностей МО и сечений фотоионизации, а затем был уширен гауссианами с шириной, равной приборному уширению. Теоретический спектр CeO_2 находится в качественном согласии с экспериментальным спектром РФЭС валентных электронов [15] (рис. 1).

Для того, чтобы получить лучшее согласие между экспериментальным и теоретическим спектрами, был проведен расчет спектра для расширенного кластера $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$ с использованием результатов расчета плотности валентных электронных состояний, полученных ранее [15] (рис. 1).

Обозначения и энергии связи всех особенностей (условных максимумов) тонкой структуры экспериментального спектра и сопоставление их с наличием в теоретическом спектре с соответствующим подробным объяснением рассмотрены в работе [15, см. табл. 1 и 2, рис. 1 и 5].

Уширенные линии при 40.3 и 50.2 эВ представляют собой низкоэнергетический (sat_1) и высокоэнергетический (sat_2) shake up-сателлиты, которые приводят к уменьшению интенсивности основной $\text{Ce } 5s$ -линии примерно, в два раза. Эти сателлиты наиболее ярко проявляются в спектрах основных электронов CeO_2 [6]. В результате экспериментальная интенсивность линии $\text{Ce } 5s$ -электронов примерно вдвое меньше теоретической величины, что качественно согласуется с результатами расчета (рис. 1).

Для понимания структуры спектров РФЭС валентных электронов (рис. 1) и особенностей природы химической связи CeO_2 построена схема валентных МО диоксида церия (рис. 2) [15]. Химический сдвиг уровней при образовании кластера из отдельных атомов не показан. Стрелками отмечены некоторые разности энергий уровней, которые могут быть измерены в экспериментальном спектре. Слева приведены экспериментальные значения энергии связи электронов (эВ). Пунктиром отмечены незаполненные МО. Состав МО из отдельных АО приведен в %. Энергетический масштаб не выдержан.

Наблюдается удовлетворительное качественное согласие спектральных характеристик схемы и экспериментального спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены расчеты сечения фотоионизации возбужденных состояний всего ряда атомов лантаноидов для энергий фотонов 1253.6 и 1486.6 эВ на основе релятивистских волновых функций самосогласованного поля, полученных методом Дирака–Фока.

Найденные величины сечений фотоионизации позволяют получить теоретические спектры РФЭС валентных электронов соединений лантаноидов и сравнить их с соответствующими экспериментальными спектрами. Это позволяет установить корреляцию параметров сложной структуры спектров РФЭС валентных электронов с различными физико-химическими свойствами (строение ближайшего окружения, степень окисления и др.) и особенностями характера химической связи в соединениях лантаноидов.

Рассматривается использование полученных результатов при расчете теоретического спектра РФЭС валентных электронов CeO_2 . Наблюдается удовлетворительное согласие впервые рассчитанного спектра для кластера $\text{Ce}_{63}\text{O}_{216}$ и экспериментального спектра CeO_2 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” и в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрОРАН (тема № 124020600024-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шацурин Д.А., Суслова Е.В., Рожков В.А., Сотенский Р.В., Медведев О.С., Шелков Г.А. Контрастные агенты Gd_2O_3 -малослойные графитовые фрагменты для энергочувствительной компьютерной томографии // Журн. прикл. химии. 2023. Т. 96. № 4. С. 337–344. <https://doi.org/10.31857/S0044461823040023>
2. Голикова М.В., Япрыцев А.Д., Цзя Ч., Фатюшина Е.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Синтез и физико-химические свойства лактатов РЗЭ иттриевой подгруппы $\text{Ln}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Tb}–\text{Lu}$) // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1422–1432. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601050>

3. Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Исакова Л.Д., Котцов С.Ю., Филиппова А.Д., Гоева Л.В., Симоненко Н.П., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Превращения гидратированного тетрафторида церия в гидротермальных условиях. Новый гидрат фторида церия $\text{Ce}_3\text{F}_{103}\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 10. С. 1348–1357. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600688>
4. Teterin Yu.A., Smirnova M.N., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Nikiforova G.E., Glazkova Ya.S., Sobolev A.N., Presnyakov I.A., Ketsko V.A. Synthesis, Ionic, and Phase Compositions of Ferrogarnet $\text{Y}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 7. P. 904–912. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600831>
5. Teterin Yu.A., Smirnov M.N., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Kop'eva M.A., Nikiforova G.E., Ketsko V.A. Ionic and Phase Compositions of $\text{Y}_{2.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}$ Ferrogarnet Powder Produced by Gel Combustion // Dokl. Phys. Chem. 2022. V. 503. № 2. P. 45–49. <https://doi.org/10.1134/s0012501622040029>
6. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnan I. XPS Study of ION Irradiated and Unirradiated CeO_2 Bulk and Thin Film Samples // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 448. P. 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.077>
7. Idriss H. A Core and Valence-Level Spectroscopy Study of the Enhanced Reduction of CeO_2 by Iron Substitution—Implications for the Thermal Water-Splitting Reaction // Inorganics. 2024. V. 12. P. 42. <https://doi.org/10.3390/inorganics12020042>
8. Yang C., Lu Y., Zhang, L., Kong Z., Yang T., Tao L., Zou Y., Wang S. Defect Engineering on CeO_2 -Based Catalysts for Heterogeneous Catalytic Applications. // Small Struct. 2021. V. 2. P. 2100058. <https://doi.org/10.1002/sstr.202100058>
9. Cheng L., Yue X., Fan J., Xiang Q. Site-Specific Electron-Driving Observations of CO_2 -to- CH_4 Photoreduction on Co-Doped CeO_2 /Crystalline Carbon Nitride S-Scheme Heterojunctions // Adv. Mater. 2022. V. 34. P. 2200929. <https://doi.org/10.1002/adma.202200929>
10. Zhao S., Kang D., Liu Y., Wen Y., Xie X., Yi H. Tang X. Spontaneous Formation of Asymmetric Oxygen Vacancies in Transition-Metal-Doped CeO_2 Nanorods with Improved Activity for Carbonyl Sulfide Hydrolysis. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 11739–11750. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02832>
11. Lykaki M., Stefa S., Carabineiro S.A.C., Pandis P.K., Stathopoulos V.N., Konsolakis M. Facet-Dependent Reactivity of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ Nanocomposites: Effect of Ceria Morphology on CO Oxidation // Catalysts. 2019. V. 9. P. 371. <https://doi.org/10.3390/catal9040371>
12. Teterin Yu.A., Teterin A.Yu. Structure of X-Ray Photoelectron Spectra of Lanthanide Compounds // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. № 5. P. 347–381. <https://doi.org/10.1070/RC2002v071n05ABEH000717>
13. Ryzkov M.V., Gubanov V.A., Teterin Yu.A., Baev A.S. Electronic Structure, Chemical Bonding and X-Ray Photoelectron Spectra of Light Rare-Earth Oxides // J. Phys. B – Condens. Matter. 1985. V. 59. P. 1–6. <https://doi.org/10.1007/bf01325376>
14. Ryzkov M.V., Gubanov V.A., Teterin Yu.A., Baev A.S. Electronic Structure, Chemical Bonding and X-Ray Photoelectron Spectra of Heavy Rare-Earth Oxides // J. Phys. B: - Condens. Matter. 1985. V. 59. P. 7–14. <https://doi.org/10.1007/bf01325376>
15. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov St.N., Petrov V.G., Petrove P.K., Farnand I. The Electronic Structure and the Nature of the Chemical Bond in CeO_2 // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16167–16175. <https://doi.org/10.17863/CAM.25910>
16. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971. 493 с.
17. Неведов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
18. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д. и др. М.: Мир, 1987. 598 с.
19. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. Springer Series in Solid-State Sciences. 2013. V. 82. 506 p.
20. Солдатов А.В., Гусатинский А.Н., Карин М.Г., Сидорин К.К., Садовская О.А. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное исследование структуры энергетических полос в полуторных сульфидах Р.З.Э // Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 7. С. 1052–1055.
21. Gelius U., Allan C.J., Johansson G., Siegbahn H., Allison D.A., Siegbahn K. The ESCA Spectra of Benzene and Thiophene Series, Thiophene, Pyrrole and Furan // Phys. Scr. 1971. V. 3. P. 237–242. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/3/5/008>
22. Yarzhevsky V.G., Nefedov V.I., Amusya M.Ya., Cherepkov N.A., Chernysheva L.V. Relative Intensities in X-ray Photoelectron Spectra Part VIII // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1981. V. 23. № 2. P. 175–186. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(81\)80033-3](https://doi.org/10.1016/0368-2048(81)80033-3)
23. Blaha P., Schwarz K., Tran F., Laskowski R., Madsen G.K.H., Marks L.D. WIEN2k: An APW+lo Program for Calculating the Properties of Solids // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. P. 074101. <https://doi.org/10.1063/1.5143061>

24. *Trzhaskovskaya M.B., Nefedov V.I., Yarzhemsky V.G.* Photoelectron Angular Distribution Parameters for Elements $Z = 1$ to $Z = 54$ in the Photoelectron Energy Range 100–5000 eV // *At. Data Nucl. Data Tables*. 2001. V. 77. № 1. P. 97–159.
<https://doi.org/10.1006/adnd.2000.0849>
25. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G.* Dirac-Fock Photoionization Parameters for HAXPES Applications // *At. Data Nucl. Data Tables*. 2018. V. 119. P. 99–174.
<https://doi.org/10.1016/j.adt.2017.04.003>
26. *Scofield J.H.* Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487 eV // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. V. 8. P. 129–137.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1)
27. *Rosen A., Ellis D.E.* Relativistic Molecular Calculations in the Dirac-Slater Model // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 62. № 8. P. 3039–3049.
<https://doi.org/10.1063/1.430892>
28. *Губанов В.А., Курмаев Э.З., Ивановский А.Л.* Квантовая химия твердого тела. М.: Наука, 1984. 304 с.
29. *Губанов В.А., Ивановский А.Л., Рыжков М.В.* Квантовая химия в материаловедении. М.: Наука, 1987. 336 с.
30. *Yarzhemsky V.G., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Trzhaskovskaya M.B.* Photoionization Cross-Sections of Ground and Excited Valence Levels of Actinides // *Nucl. Technol. Rad. Prot.* 2012. V. 27. № 2. P. 103–106.
<https://doi.org/10.2298/NTRP1202103Y>
31. Grant I.P. *Relativistic Atomic Structure Calculations/Methods in Computational Chemistry*/Ed Wilson S. Boston: Springer, 1988.
https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0711-2_1
32. *Amusia M.Ya., Chernysheva L.V., Yarzhemsky V.G.* Handbook of Theoretical Atomic Physics. Data for Photon Absorption, Electron Scattering, and Vacancies Decay. Berlin: Springer, 2012.
33. *Nefedov V.I., Yarzhemsky V.G., Hesse R., Streubel P., Szargan R.* Influence of Nondipolar Parameters on the XPS Intensities in Solids // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2002. V. 125. P. 153–156.
[https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(02\)00135-4](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00135-4)
34. *Нефедов В.И., Яржемский В.Г., Нефедова И.С., Зарган Р.* Метод определения толщин сверхтонких пленок по данным РФЭС // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 8. С. 1020–1024.

УДК 532.64

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЭФФЕКТЫ СМАЧИВАНИЯ ПРИ РОСТЕ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПО МЕХАНИЗМУ ПАР→ЖИДКОСТЬ→КРИСТАЛЛ

© 2024 г. В. А. Небольсин*, В. А. Юрьев, А. С. Самофалова

Воронежский государственный технический университет,
ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394026 Россия

*e-mail: vcmsao13@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Представлены модели возникновения гистерезисных эффектов на периметре смачивания жидкофазной капли металла-катализатора, связанных с влиянием кромки торцевой (вершинной) грани нитевидных нанокристаллов (ННК) и линейного натяжения границы трехфазного контакта на краевые углы. Показано, что гистерезис краевого угла капли каталитической жидкости на торце растущего по механизму пар→жидкость→кристалл ННК обусловлен ее индифферентным равновесием на периметре смачивания. Сделан вывод о двойственной, не строго равновесной природе гистерезисного краевого угла при смачивании капель катализатора кристаллической поверхности ННК.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, рост, катализатор, угол смачивания, двойственная природа, гистерезис, трехфазная система

DOI: 10.31857/S0002337X24060152, EDN: MRKQKE

ВВЕДЕНИЕ

При выращивании нитевидных нанокристаллов (ННК) методом пар→жидкость→кристалл (ПЖК) на вершине кристалла присутствует капля катализатора в виде усеченной в основании сферы [1]. Наряду с поверхностной энергией параметром, характеризующим каплю жидкости на вершине ННК, является контактный угол θ . Угол θ выступает в роли ключевого параметра, характеризующего мениск жидкой фазы, и определяется между касательной к поверхности капли и торцевой сингулярной гранью ННК в точке на линии сопряжения трех фаз [2, 3]. От величины и стабильности контактного угла зависят радиус и форма поперечного сечения кристалла, скорость роста ННК, форма фронта кристаллизации, ориентация (обычно $\langle 111 \rangle$ для ННК Si и Ge), полярность граней (111)A или $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})B$ в ННК GaAs, GaP, InAs и др. [1–4]. Совсем недавно было обнаружено, что от величины угла θ зависит тип формируемой кристаллической фазы нанопроволок $A^{III}B^V$ [5–8]. Кроме того, мониторинг роста ННК *in situ* показывает, что образование внутренних наклонных плотноупакованных граней (усечение) на фронте кристаллизации (ФК) под каплей возникает при больших контактных углах ННК и отсутствует при малых углах [9].

Однако именно с контактным углом капли катализатора в литературе по росту ННК связаны наибольшие недопонимание и путаница [3, 10]. Данная ситуация не может быть приемлемой и определяется тем, что в процессе роста ННК величина угла θ отличается от краевого угла θ_0 , определяемого соотношением величин удельной свободной поверхностной энергии (УСПЭ) на границах раздела трех фаз [11]. Проявление гистерезиса краевого угла не позволяет обеспечить воспроизводимый и управляемый рост ННК. Из-за наличия гистерезиса не удастся устойчиво выращивать ННК соединений $A^{III}B^V$ через жидкие капли одного из компонентов [3]. Без учета гистерезиса нельзя правильно интерпретировать результаты экспериментов по выращиванию ННК и управлять ростом в желаемом направлении.

Цель настоящей работы — детальное рассмотрение и анализ факторов, приводящих к гистерезису краевого угла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ННК Si, Ge и Si_xGe_{1-x} выращивали по методике [1, 2] на Si(111)-подложках методами химического парового осаждения (ХПО) при температурах 773–1373 К с использованием частиц Au, Ni, Pt,

Cu, Ga, Cu, Sn, Al, In и двойных сплавов AuAl, AuGa в качестве катализатора процесса роста. Диаметр частиц составлял от 30 нм до 20 мкм. Применялись химические системы $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ и $\text{GeCl}_4 + \text{H}_2$. Используемый для выращивания ННК кремния H_2 имел точку росы 215 К. ННК GaP выращивали методом химических газотранспортных реакций при 1100–1200 К. Максимальная температура в зоне источника составляла 1300–1480 К. Подложками служили пластины GaP ориентации $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ В, катализаторами – частицы Ga, Cu, Sn и In. Для анализа также использовали результаты работ [9, 12]. ННК $\beta\text{-SiC}$ выращивали методом ХПО на графитовых подложках из жидкостных источников, содержащих SiCl_4 и CH_3SiCl_3 . Катализаторами процесса роста были частицы Cu, Mn, Fe и Ni. Температура процесса выращивания составляла 1473–1873 К. Выращенные ННК исследовались методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Для металлографических исследований изготавливались шлифы ННК [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдения за ростом ННК Si, Ge, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, GaP, $\beta\text{-SiC}$ показывают следующее. Капля М(металла)-катализатора на вершине ННК представляет собой усеченный шаровой сегмент практически идеальной сферической формы (рис. 1). ФК ННК, как правило, представлен кристаллографической гранью семейства $\{111\}$ или $\{0001\}$ под каплей. Капли катализаторов М–Si, М–Ge и М–Si–Ge, М–Ga–P, М–Si–C и др. на вершинах ННК Si, Ge и $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, GaP, $\beta\text{-SiC}$, имеющих круглое поперечное сечение, не опускаются на боковую поверхность кристаллов, а смачивают вершинную грань $\{111\}$

для ННК Si, Ge и $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ В для ННК GaP или $\{0001\}$ для кристаллов $\beta\text{-SiC}$, расположенную перпендикулярно оси кристалла. Поперечная сингулярная грань примыкает к округлой трехфазной линии (ТЛ) на периметре смачивания капли, расположенном по кромке кристалла, а в стационарных условиях вырастают ННК постоянного диаметра. При этом для ННК Si, выращенных в системе Au–Si с малыми углами контакта $\theta < 100^\circ$, установлено, что кольцевая кромка (ребро) кристалла на вершине представляет собой излом с атомарно-резким углом между поперечной гранью $\{111\}$ и боковыми стенками.

На подложке Si(111) краевой угол смачиваемости твердой поверхности каплями Au составляет $\sim 25^\circ$ для диапазона температур 950–1100°C и $\sim 45^\circ$ для температур 500–650°C. При этом величина контактного угла капли на вершинной грани ННК Si, Ge, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, GaP и SiC всегда превышает 90° и обычно составляет 100° – 150° (рис. 1). По наблюдениям установлено, что с уменьшением диаметра нанокристалла контактный угол увеличивается (рис. 1б). У кристаллов, выращенных в системах AuAl–Si, AuGa–Si, Au–Ge и др., т.е. при больших углах контакта $\theta \sim 125^\circ$ – 150° , ФК вблизи ТЛ искривляется [9]. В этом случае вместо излома на торце кристалла наблюдается плавный переход от торцевой поперечной грани к боковой поверхности ННК.

По мере подъема капли от подложки до участка цилиндрического роста ННК контактный угол θ увеличивается от значения равновесного краевого угла $\theta = \theta_0 < 90^\circ$ до $\theta > 90^\circ$ и далее сохраняется практически постоянным (рис. 2а). Однако при резком понижении и затем повышении темпера-

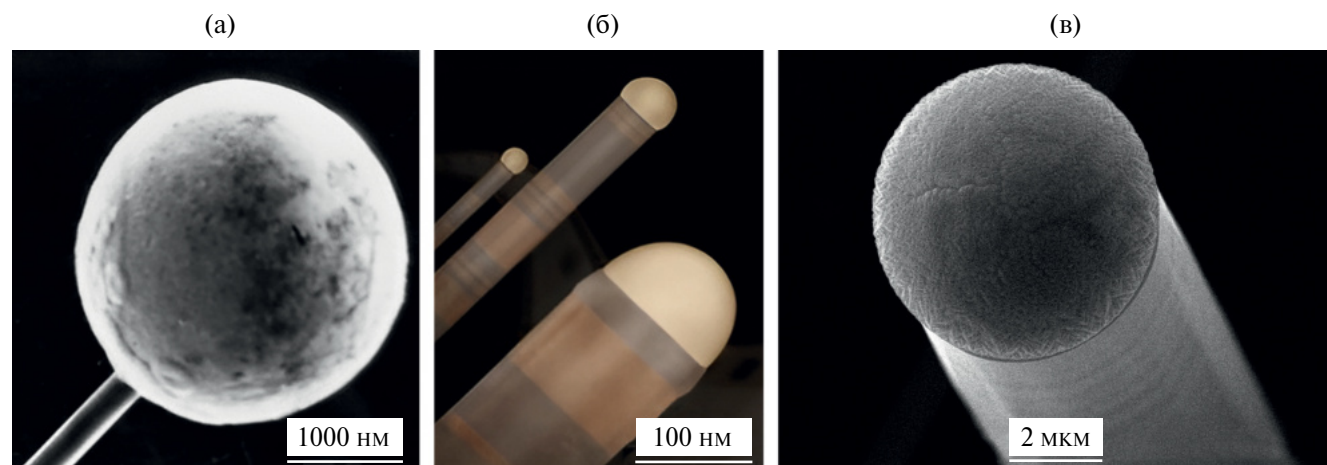


Рис. 1. РЭМ-изображения вершин ННК SiC (а), GaAs [14] (б) и Si (в), иллюстрирующие практически идеальную форму усеченной сферы капель катализатора.

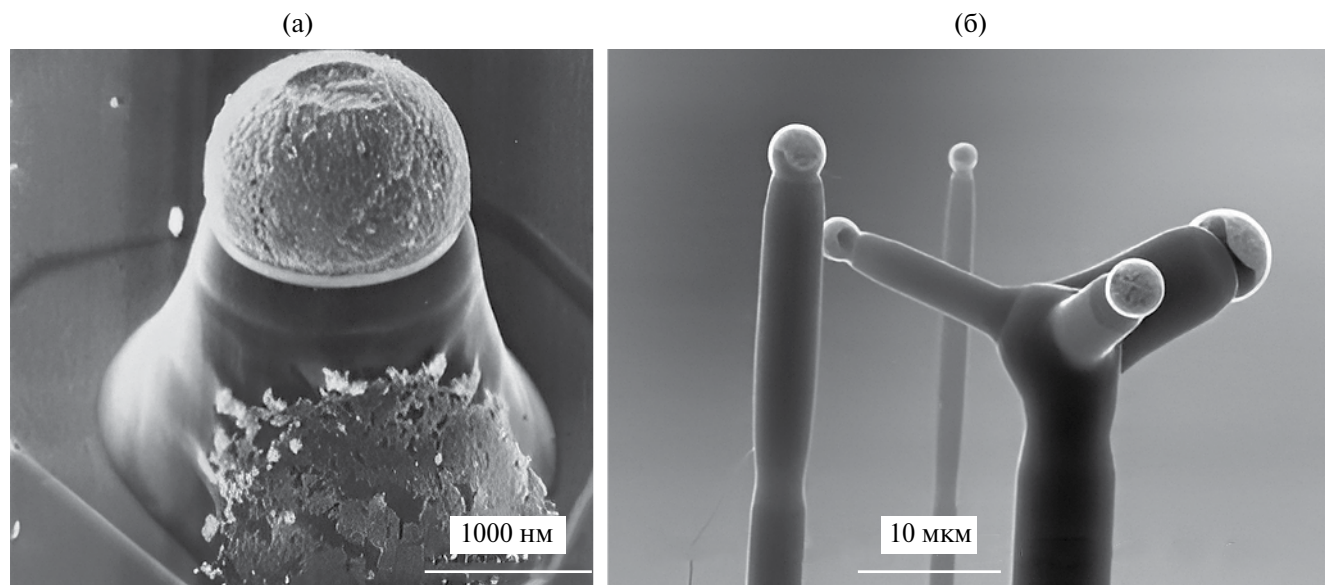


Рис. 2. Образование “пьедестала” ННК Si в системе Au—Si (а); скачкообразное изменение диаметра ННК (слева) и разрыв капли (справа) при резком изменении температуры в процессе роста ННК $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ (б).

туры примерно на 10–100 К происходит скачкообразное изменение диаметра ННК и даже разрыв капли на отдельные фрагменты, катализирующие впоследствии самостоятельный рост кристаллов (рис. 2б).

При наличии поперечного градиента температуры кристаллы изгибаются в сторону зоны реак-

тора с более высокой температурой (рис. 3а). В отсутствие роста ННК (при отжиге) и достаточном боковом градиенте температуры капля катализатора сползает на боковую поверхность ННК также в сторону с более высокой температурой (рис. 3б).

В отличие от идеальной протяженной поверхности твердого тела, для которой существует един-

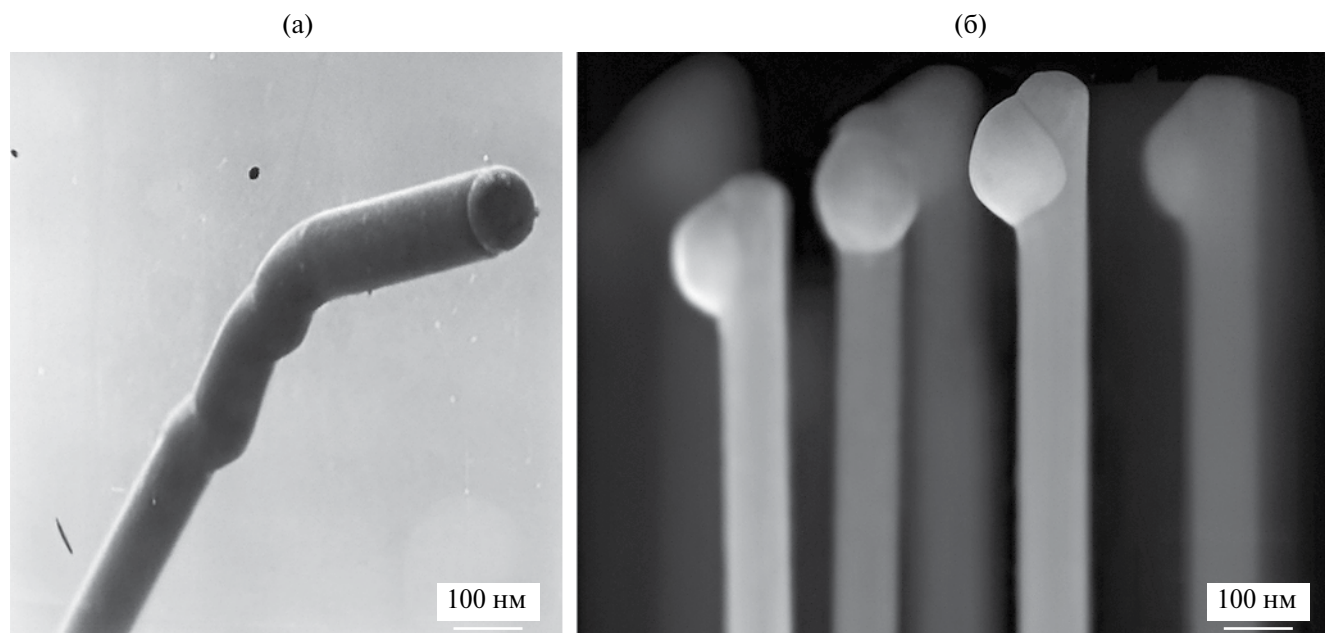


Рис. 3. Изгибание ННК Si в сторону более горячей зоны реактора при росте в условиях поперечного градиента температур (а) и сползание каталитических капель In на боковые стенки ННК InAs, выращенных на подложках GaAs{111}В при $T = 803\text{ K}$, в результате послеростового отжига в течение 15 мин [6] (б).

ственное значение равновесного краевого угла θ_0 жидкофазной капли М-катализатора, определяемого уравнением Юнга [15, 16], на реальной твердой поверхности ННК может существовать множество краевых углов, которые можно назвать кажущимися (видимыми) краевыми углами. Далее контактным углом смачивания $\theta = \varphi + 90^\circ$ мы будем называть кажущийся краевой угол на вершине ННК. Термином “контактный” мы подчеркиваем неравновесный характер данного угла на периметре смачивания.

Влияние кромки кристалла (кольцевого излома).

Пусть капля катализатора растекается по гладкой торцевой грани $\{111\}$ ННК (или $\{0001\}$), но на периферии (кромке) грани имеется кольцевой излом (ребро кристалла, образованное краем боковой поверхности и торцевой поперечной гранью ННК), представляющий собой энергетический барьер для беспрепятственного растекания жидкости. Кромка кристалла как характерный поверхностный дефект меняет условия формирования краевых углов капли катализатора, в результате чего возникает гистерезис. Угол наклона внешней поверхности излома к горизонтальной торцевой грани $\{111\}$ δ может быть произвольным, но в случае роста ННК постоянного диаметра он составляет 90° . Существование кромки кристалла в виде кольцевого излома на вершине ННК вызывает искривление контактной поверхности, в результате чего появляется вертикальная составляющая поверхностного натяжения (точнее – составляющая, перпендикулярная к торцу кристалла $\{111\}$). Таким образом, на вершине ННК УСПЭ границ раздела фаз кристалл/пар α_{SV} и кристалл/жидкость α_{SL} действует не в одной плоскости, а в разных плоскостях.

При наличии кольцевого излома на периферии торцевой грани $\{111\}$ для растекания капли ситуация осложняется тем, что при затекании жидкости за излом площадь ее поверхности увеличивается сильнее, чем при перемещении ТЛ по гладкой грани $\{111\}$ вдоль направления x (пунктирная линия на рис. 4). Сила поверхностного натяжения действует по отношению к новому направлению растекания AN под углом $(\theta - \delta)$. Сопротивление излома может быть преодолено каплей лишь при условии, что угол, образованный поверхностью жидкости и внешней поверхностью излома (боковой поверхностью ННК) $(\theta - \delta)$, больше равновесного краевого угла смачивания боковой поверхности кристалла θ'_0 ($(\theta - \delta) > \theta'_0$). Сила сопротивления кольцевого излома аналогична “силе трения” и должна исчезать при

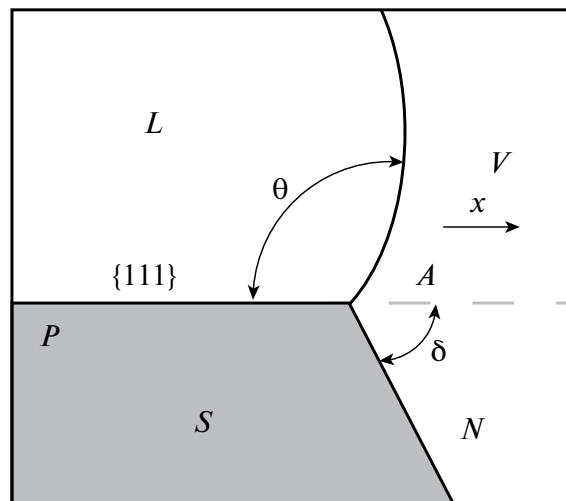


Рис. 4. Остановка периметра смачивания капли катализатора у кольцевого излома PAN (кромки кристалла) на торцевой грани $\{111\}$ ННК.

достижении равновесного угла контакта [17, 18].

Для установления взаимосвязи между гистерезисным углом θ и краевым углом θ_0 запишем и решим систему уравнений

$$\begin{cases} \alpha_{SL} + \alpha_{LV} \cos \theta = 0 \\ \alpha_{SV} - \alpha_{LV} \cos \theta_0 - \alpha_{SL} = 0. \end{cases} \quad (1)$$

Здесь α_{LV} – УСПЭ границы жидкость/пар.

Первое уравнение в (1) выражает механическое равновесие капли на вершине цилиндрического ННК при $\delta = 90^\circ$ [1]. Второе – уравнение Юнга [15]. В результате решения системы уравнений (1) получим

$$\cos \theta = \cos \theta_0 - \frac{\alpha_{SV}}{\alpha_{LV}}. \quad (2)$$

Для ННК Si, выращиваемых через жидкие капли Au–Si, при $\delta = 90^\circ$, значениях УСПЭ $\alpha_{LV}^{\text{Au}} = 1.0$ Дж/м² и $\alpha_{SV}^{\text{Si}} = 1.2$ Дж/м² [1, 2], краевом угле $\theta_0 \approx 45^\circ$ [10] в соответствии с (2) находим, что $\theta \approx 120^\circ$.

Проанализируем уравнение (2) подробнее. Пусть на единицу длины ТЛ действует сила сопротивления кольцевого излома ψ (Дж/м²), т.е. сила, необходимая для сдвига ТЛ из неподвижного состояния. Растекание происходит до тех пор, пока движущая сила $f > 0$. При $f = 0$ контактный угол θ , соответствующий постоянной смоченной площади

кристалла, определится уравнением

$$\cos \theta = \cos \theta_0 \pm \frac{\psi}{\alpha_{LV}}, \quad (3)$$

где знак “+” соответствует оттеканию, знак “–” – натеканию.

В работе [11] было получено выражение

$$\alpha_{LV} \cos \theta + \alpha_{SL} = \alpha_{SV} \cos \delta, \quad (4)$$

представляющее собой механическое равновесие сил, соответствующих УСПЭ трех фаз, в точке *A* на периметре смачивания.

Подставим выражение (4) в (3). Получим

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{\alpha_{SV}(\cos \delta - 1)}{\alpha_{LV}}. \quad (5)$$

Из сопоставления выражений (3) и (5) можно видеть, что при смачивании капель катализатора торцевой грани ННК сила сопротивления

$$\psi = \alpha_{SV}(\cos \delta - 1). \quad (6)$$

Из последнего выражения следует, что, во-первых, сила сопротивления ψ зависит от угла наклона боковой поверхности ННК δ . При $\delta = 0$ из (5) и (6) получаем $\cos \theta = \cos \theta_0$, $\theta = \theta_0$ и $\psi = 0$. Следовательно, на гладкой твердой поверхности сила сопротивления излома отсутствует. При $\delta = 90^\circ$ сила сопротивления излома $\psi = -\alpha_{SV}$. Это означает, что ψ возникает только в том случае, если ТЛ движется перпендикулярно плоскости, в которой она расположена (или под углом к этой плоскости при $\delta < 90^\circ$). При движении вдоль линии трехфазного контакта $\delta = 0$ и $\psi = 0$. При $\delta = 90^\circ$ действует сила сопротивления, равная по величине α_{SV} (3), но противоположно направленная относительно силы, соответствующей УСПЭ твердой фазы. Тогда сила, соответствующая α_{SV} , полностью компенсируется силой $\psi = -\alpha_{SV}$, поэтому равновесие капли на вершине цилиндрического ННК обеспечивается за счет α_{LV} и α_{SL} (см. первое уравнение в (1)).

Во-вторых, контактный угол на вершине ННК $\theta > 90^\circ$, так как это угол натекания, а при натекании он должен быть больше равновесного угла смачивания торцевой грани $\{111\}$ ($\theta > \theta_0$), поскольку при актуальных значениях $0 \leq \delta \leq 90^\circ$ сила сопротивления ψ имеет отрицательный знак, т.е. противоположный знаку α_{SV} . Уравнение (3) показывает, что при натекании капли на боковую поверхность ННК $\cos \theta_A = \cos \theta_0 - \psi_A/\alpha_{LV}$, где θ_A – краевой угол натекания, ψ_A – сопротивление при натекании.

Аналогично, при оттекании $\cos \theta_R = \cos \theta_0 + \psi_R/\alpha_{LV}$ (θ_R – краевой угол оттекания, ψ_R – сопротивление при оттекании) и $\theta = \theta_R < \theta_0$. Краевые углы натекания капли на вершине ННК могут изменяться в пределах от равновесного θ_0 до максимального θ_A^* , т.е. $\theta_0 < \theta_A < \theta_A^*$. Соответственно, краевые углы оттекания находятся в интервале $\theta_R^* < \theta_R < \theta_0$. Необходимо сказать, что для роста ННК имеет значение лишь краевой угол натекания θ_A .

В-третьих, капля катализатора на периметре смачивания вершинной грани ННК будет находиться в состоянии безразличного равновесия, описываемого двойным неравенством $\theta_0 < \theta < (\theta_0' + \delta)$, где θ_0' – равновесный угол смачивания боковой поверхности ННК, а условие перетекания капли жидкости через кольцевой излом на боковые стенки кристалла запишется как $(\theta - \delta) > \theta_0'$. Так, например, контактный угол на торце ННК в системе Au–Si может изменяться от $\sim 25^\circ$ до $\sim 115^\circ$. Тогда в пределах этого разрешенного диапазона углов θ и при $\delta = 90^\circ$ капля катализатора может принять равновесную форму, определяемую выражением [1]

$$\alpha_{SL} = -\alpha_{LV} \cos \theta. \quad (7)$$

Растягивающие α_{LV} и сжимающие α_{SL} силы в этом случае в динамике компенсируются, и последнее выражение является условием динамического равновесия на периметре смачивания. При образовании контактного угла на плоской вершинной грани $\{111\}$ взаимно уравновешиваются только составляющие поверхностных сил, направленные вдоль смачиваемой поверхности. Баланс этих сил означает, что линия смачивания не может перемещаться по твердой поверхности без совершения внешней работы. Таким образом, устойчивость форм роста ННК определяется устойчивостью равновесной формы капель катализатора, находящихся на их вершинах.

За пределами вышеуказанного диапазона углов θ (например, при изменении θ в условиях поперечного $\text{grad } T$) индифферентное равновесие и симметрии контактного угла относительно оси кристалла нарушаются, на определенных участках ТЛ со стороны более высокой температуры достигается условие $\theta > \theta_0'$ и капля смещается по боковой поверхности кристалла до положения, где справедливо уравнение Юнга. В результате либо ННК будет изгибаться, либо капля сместится на боковую стенку так, что температурный градиент в жидкости будет нивелирован (рис. 3).

В-четвертых, соотношение (5) определяет не истинное равновесие трехфазной системы на периметре смачивания капли, а метастабильное равновесие на вершине ННК, характеризуемое одним из локальных минимумов свободной энергии Гиббса [18, 19]. При отсутствии сил, препятствующих свободному движению ТЛ, т.е. при $\psi = 0$ уравнение Юнга можно получить из (4). В этом случае $\delta = 0$ и $\theta = \theta_0$.

Таким образом, наличие кромки в форме кольцевого излома приводит к возникновению состояния метастабильного равновесия трехфазной системы на периметре смачивания [19, 20]. Поэтому гистерезисные углы капли катализатора θ существенно отличаются от угла Юнга θ_0 [21, 22]. Гистерезисные краевые углы зависят от крутизны наклона боковых стенок ННК, характеризуемой углом δ , например на стадии образования “пьедестала” ННК (рис. 2), и от направления течения жидкости, поскольку положение ТЛ в состояниях метастабильного равновесия различно при натекании и оттекании.

Влияние линейного натяжения. При рассмотрении наноразмерных и особенно ультрамалоразмерных систем нельзя пренебрегать вкладом линейной плотности энергии в равновесие капли. При искривлении поверхности раздела фаз на ТЛ возникает двумерное давление $\alpha_\chi = \chi/r$ (χ – удельная линейная энергия (или натяжение), $1/r$ – кривизна ТЛ) [1]. Очевидно, что χ (Дж/м) создает существенный энергетический барьер и сопротивление растеканию капли $\psi_1 = \chi/r$. Тогда для механического равновесия капли на вершине ННК с учетом влияния χ можно записать

$$\alpha_{SL} + \alpha_{LV} \cos \theta_\chi + \frac{\chi}{r} = 0, \quad (8)$$

где θ_χ – угол смачивания капли с учетом влияния линейной энергии χ .

Пренебрегая изменением величины свободной межфазной энергии границ раздела трех фаз с изменением радиуса r ННК (для $r > 2$ нм), из совместного решения уравнений (7) и (8) получаем

$$\cos \theta_\chi = \cos \theta - \frac{\chi}{\alpha_{LV} \cdot r}. \quad (9)$$

Выражение (9) представляет собой математическую запись наноразмерного эффекта при смачивании капель торцевой грани ННК. С уменьшением r под влиянием χ угол θ_χ увеличивается. Знак “–” перед вычитаемым в (9) соответствует натеканию капли.

Из (9) следует, что чем хуже смачивание (больше краевой угол θ и, следовательно, меньше α_{LV}), тем больше сила сопротивления растеканию ψ_1 и тем больше гистерезис смачивания на вершине ННК (больше угол θ_χ). Естественно, что в предельном случае, как и при $\delta = 0$ в уравнении (5), при $r \rightarrow \infty$ или $\chi \rightarrow 0$ из уравнения (8) следует, что $\theta_\chi = \theta$ и все полученные нами выражения переходят в известные соотношения теории капиллярности. Величина χ составляет по различным оценкам $\sim 1 \times 10^{-7}$ Дж/м. Поэтому для жидкофазных катализаторов с УСПЭ 0.8–1.2 Дж/м² заметный вклад в величину θ_χ оно может внести в случае кристаллов с $r < 100$ нм.

Физико-химическая природа краевого угла.

Как видим, контактный угол смачивания капель катализатора вершинной грани ННК θ имеет двойственную, механо-термодинамическую, природу. С одной стороны, угол θ определяется кинетическими ограничениями на периметре смачивания и находится в диапазоне $\theta_0 < \theta < (\theta_0' + \delta)$. С другой стороны, в пределах указанного гистерезисного диапазона в условиях подвижности ТЛ к углу контакта применима термодинамическая трактовка: краевой угол θ определяется условием минимума свободной поверхностной энергии капли, чему при $\delta = 90^\circ$ отвечает пропорциональность УСПЭ различных участков ее поверхности их расстояниям от центра капли (первое уравнение в (1)).

Двойственную, не строго равновесную природу контактного угла на вершине ННК можно объяснить смешанной механо-термодинамической природой трехфазной системы ПЖК. Суть ее заключается в том, что реальное равновесие здесь может быть только между паром и жидкостью, т.к. в силу заторможенности релаксации равновесного состояния твердых тел контактная поверхность ННК неравновесна. Это приводит к появлению энергетических барьеров для движения периметра смачивания и задержкам при его перемещении. Поэтому наблюдаемые экспериментально и изменяемые в широких пределах контактные углы капли катализатора на вершине ННК – это кажущиеся, гистерезисные краевые углы, характеризующие метастабильные состояния равновесия трехфазной системы (локальные минимумы на гиббсовской энергетической кривой). Отсюда следует вывод о некорректности традиционной трактовки контактного угла капли катализатора на вершине ННК как чисто термодинамического параметра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что гистерезисные эффекты смачивания при росте ННК по ПЖК-механизму обусловлены индифферентным равновесием жидкофазной капли катализатора на периметре смачивания торцевой грани ННК в пределах значений контактного угла θ , определяемых двойным неравенством $\theta_0 < \theta < (\theta_0' + \delta)$. Наблюдаемый гистерезис краевого угла определяется влиянием кольцевого излома (кромки кристалла), представляющего собой энергетический барьер для беспрепятственного растекания жидкости $\psi = \alpha_{sv}(\cos\delta - 1)$, и размерно-зависимого натяжения линии трехфазного контакта $\cos\theta_x = \cos\theta - \chi/(\alpha_{sv} \cdot r)$. Первый фактор свидетельствует о том, что контактный угол смачивания каплей катализатора вершинной грани ННК θ имеет двойственную, механо-термодинамическую, природу, определяемую смешанной природой трехфазной ростовой системы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00449 на оборудовании ЦКП “Наноэлектроника и нанотехнологические приборы”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nebol'sin V.A., Dunaev A.I., Tatarenkov A.F., Shmakova S.S.* Scenarios of stable VLS nanowire growth // *J. Cryst. Growth*. 2016. № 450. P. 207–214.
2. *Givargizov E.I.* Fundamental aspects of VLS growth // *J. Cryst. Growth*. 1975. V. 31. P. 20–30.
3. *Dubrovskii V.G.* Development of Growth Theory for VLS NWs: Contact Angle, Facets, Crystal Phase // *Cryst. Growth Des.* 2017. V.17. № 5. P. 2544–2548.
4. *Maurice J.-L., Bulkin P., Ngo É., Wang W., Foldyna M., Florea I., Roca I., Cabarrocas P., Béjaud R., Duparc O.H.* Visualizing the effects of plasma-generated H atoms in situ in a transmission electron microscope // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2022. V. 97. № 7. P. 1–5.
5. *Jacobsson D., Panciera F., Tersoff J., Reuter M.C., Lehmann S., Hofmann S., Dick K.A., Ross F.M.* Interface dynamics and crystal phase switching in GaAs nanowires // *Nature*. 2016. № 531. P. 317–339.
6. *Panciera F., Baraissov Z., Patriarche G., Dubrovskii V.G., Glas F., Travers L., Mirsaidov U., Harmand J.-C.* Phase selection in self-catalysed GaAs nanowires // *Nano Lett.* 2020. V. 20. № 3. P. 1669–1675.
7. *Marnauza M., Tornberg M., Mårtensson E.K., Jacobsson D., Dick A.K.* Supporting information: In-situ observations of size effects in GaAs nanowire growth // *Nanoscale Horizons*. 2023. V. 8. № 8. P. 291–296.
8. *Nebol'sin V., Levchenko E.V., Swaikat N., Yuryev V.* About a fundamental uncertainty of the contact angle of the catalyst drop on the top of the nanowire // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. P. 164302.
9. *Wen C.-Y., Hillerich K., Reuter M.C., Park J.H., Kodambaka S., Stach E.A., Ross F.M.* Periodically changing morphology of the growth interface in Si, Ge and GaP nanowires // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. № 12. P. 025503.
10. *Ghisalberti L., Potts H., Friedl M., Zamani M., Günat L., Tütüncüoğlu G., Carter W.C., Fontcuberta I., Morral A.* Questioning liquid droplet stability on nanowire tips: from theory to experiment // *Nanotechnology*. 2019. V. 30. P. 285604–285613.
11. *Nebol'sin V.A., Yuriev V.A., Swaikat N., Korneeva V.V., Vasin E.N.* On the Stability of Catalyst Drops at the VLS Contact during the Growth of Nanowires // *RENSIT*. 2022. V. 14. № 4. P. 381–392.
12. *Ressel B., Prince K.C., Heun S.* Wetting of Si surfaces by Au-Si liquid alloys // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. № 7. P. 3886–3892.
13. *Harmand J.-C., Patriarche G., Glas F., Panciera F., Florea I., Maurice J.-L., Travers L., Ollivier Y.* Atomic Step Flow on a Nanofacet // *Phys. Rev. Lett.* 2018. №16. P.166101–166109.
14. *Свайкат Н.* Физико-технологические аспекты управляемого роста ННК полупроводников: Дис. канд. техн. наук. Воронеж. 2022. 299 с.
15. *Young T.* An essay on the cohesion of fluids // *Philos. Trans. R. Soc. London*. 1805. V. 95. P. 65–87.
16. *Nebol'sin V., Levchenko E. V., Swaikat N., Yuryev V.* About a fundamental uncertainty of the contact angle of the catalyst drop on the top of the nanowire // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. P. 164302.
17. *Ребиндер П.А., Лунец И.Е., Римская М.М., Таубман А.Б.* Физико-химия флотационных процессов. Свердловск: Металлургиздат, 1933. 232 с.
18. *Adam N.K., Jessop G.* Angles of contact and polarity of solid surfaces // *J. Chem. Soc.* 1925. V. 127. P. 1863–1868.
19. *Huhtamäki T., Tian X., Korhonen J.T., Ras R.H.A.* Surface-wetting characterization using contact-angle measurements // *Nat. Protocols*. 2018. V. 13. P. 1521–1538.
20. *Peeters W.H.J., Vettori M., Fadaly E.M.T., Danescu A., Mao C., Verheijen M.A., Bakkers E.P.A.M.* Onset of uncontrolled polytypism during the Au-catalyzed growth of wurtzite GaAs nanowires // *Phys. Rev. Mater.* 2024. V. 8. P. L020401.
21. *Nebol'sin V.A., Dolgachev A.A., Dunaev A.I., Zavalishin M.A.* On the general regularities of the growth of micro- and nanoscale Si whiskers // *Bull. Rus. Acad. Sci., Phys.* 2008. V. 72. № 9. P. 1217–1220.
22. *Cirlin G.E., Reznik R.R., Samsonenko Yu.B., Khrebtov A.I., Kotlyar K.P., Ilkiv I.V., Soshnikov I.P., Kirilenko D.A., Kryzhanovskaya N.V.* Phosphorus-Based Nanowires Grown by Molecular-Beam Epitaxy on Silicon // *Semiconductors*. 2018. V. 52. № 11. P. 1416–1419.

УДК 541.123:546.74

РАВНОВЕСИЕ ПАР–ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –ПРИМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ C_5 – C_8 И ХЛОРАЛКАНОВ $\text{CH}_{4-n}\text{Cl}_n$ ($n = 2-4$)

© 2024 г. Д. М. Зимина^{1,*}, О. Ю. Трошин^{1,2}, А. Ю. Созин^{1,2}¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия²Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, ул. Тropicина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

*e-mail: daria.m.zimina@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.04.2024 г.

После доработки 22.05.2024 г.

Принята к публикации 22.05.2024 г.

Методом статического уравнивания фаз определены значения коэффициентов разделения пар–жидкость для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –примеси пентана (3.8 ± 0.8), гексана (1.3 ± 0.3), гептана (0.6 ± 0.2), дихлорметана (3.5 ± 0.8), трихлорметана (1.5 ± 0.3), тетрахлорметана (3.0 ± 0.7), фторида фосфора(III) (27.7 ± 7.8) и разветвленных алканов (2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилгексан) при 298 К. Экспериментальные данные согласуются с результатами оценки значений коэффициента разделения пар–жидкость на основании теории конформных растворов с использованием параметров потенциала Леннард–Джонса.

Ключевые слова: равновесие пар–жидкость, тетраakis(трифторфосфин) никеля, примесь, хлоралканы**DOI:** 10.31857/S0002337X24060165, **EDN:** MQXSLM

ВВЕДЕНИЕ

Для получения чистого никеля в виде компактных образцов и пленок используется тетраakis(трифторфосфин) никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ [1]. Вследствие летучести и моноизотопности фтора и фосфора это вещество применяют для разделения стабильных изотопов никеля [2], а также при выделении радиоактивного изотопа ^{63}Ni [3], применяемого в компактных бета-вольтаических источниках тока [4]. Исходный $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ может являться источником примесей в образцах никеля, поэтому для получения никеля с высокой химической, а также изотопной чистотой необходима информация о примесном составе исходного вещества.

Тетраakis(трифторфосфин) никеля при обычных условиях представляет собой легколетучую жидкость ($T_b = 344$ К), что позволяет использовать для его очистки дистилляционные методы, однако в литературе информация о фазовом равновесии пар–жидкость в системах $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –примеси отсутствует. В работе [5] методом хромато-масс-спектрометрии исследован примесный

состав паровой и жидкой фаз коммерческого образца $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, в котором идентифицированы примеси фторида фосфора(III), дихлорметана, бензола, предельных углеводородов, а также примеси $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ и $\text{Ni}(\text{PF}_3)_3(\text{PF}_2\text{OC}_2\text{H}_5)$. Однако в [5] отсутствует информация о количественном содержании указанных примесей в паровой и жидкой фазах, которая позволила бы провести оценку коэффициентов разделения пар–жидкость и рационально организовать процесс дистилляционной очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

Цель настоящей работы – определение коэффициентов распределения пар–жидкость в системах на основе $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ для разработки эффективной методики дистилляционной очистки $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, полученный по реакции никеля с фторидом фосфора(III) [6]; содержание примесей нормальных и разветвленных алканов C_5 – C_8 , дихлорметана, трихлорметана, тетрахлорметана в полу-

Таблица 1. Содержание примесей углеводородов C_5-C_8 и хлоралканов $CH_{4-n}Cl_n$ ($n = 2-4$) в образцах $Ni(PF_3)_4$ и значения коэффициента разделения пар–жидкость

Примесь	Содержание примеси в $Ni(PF_3)_4$, мол. %		$\alpha_{\text{эксп}}$
	паровая фаза (y)	жидкая фаза (x)	
<i>n</i> -Пентан	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	$(6.5 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	3.8 ± 0.8
2-Метилпентан	$(8.6 \pm 1.1) \times 10^{-4}$	$(4.8 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	1.8 ± 0.4
3-Метилпентан	$(1.3 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(7.6 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	1.7 ± 0.3
<i>n</i> -Гексан	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	1.3 ± 0.3
2-Метилгексан	$(2.9 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(6.1 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	0.5 ± 0.1
3-Метилгексан	$(6.9 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	0.5 ± 0.1
3-Этилгексан	$(3.0 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(7.4 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	0.4 ± 0.1
<i>n</i> -Гептан	$(7.5 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	0.6 ± 0.2
CH_2Cl_2	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(1.4 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	3.5 ± 0.8
$CHCl_3$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	$(8.4 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	1.5 ± 0.3
CCl_4	$(3.9 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	3.0 ± 0.7
PF_3	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	$(9.7 \pm 1.5) \times 10^{-3}$	27.7 ± 7.8

ченных модельных смесях находилось на уровне $n \times 10^{-1} - n \times 10^{-4}$ мол. %.

Коэффициент разделения пар–жидкость определяли методом статического уравнивания фаз [7] при температуре 298 К. Модельную смесь загружали в кварцевую ампулу объемом 50 см³, где она находилась в виде жидкости и пара в равном объемном соотношении, и выдерживали в термостате при температуре 298 К в течение 6 ч.

Качественный и количественный составы примесей в образцах $Ni(PF_3)_4$ определяли методом хромато-масс-спектрометрии с использованием прибора Agilent 6890/MSD 5973N [5]. Ввод пробы в хромато-масс-спектрометр проводили с использованием вакуумируемой системы дозирования, выполненной из трубок нержавеющей стали марки 12X18H10T и мембранных кранов. Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5. Для хроматографического разделения компонентов пробы использовали кварцевую капиллярную колонку DB-5MS 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм.

Масс-спектры примесей регистрировали в режиме электронной ионизации. Идентификацию примесей проводили путем сравнения их масс-спектров с данными базы NIST. Количе-

ственное определение примесей пентана, гексана, хлоралканов проводили методом внешнего стандарта с использованием аттестованных образцов сравнения. Для ряда примесей (2-метилпентан, 3-метилпентан, гептан) образцы сравнения отсутствовали; определение концентраций этих веществ проводили с использованием зависимости коэффициентов чувствительности их детектирования от величины полных сечений ионизации [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Опытные значения коэффициента разделения пар–жидкость $\alpha_{\text{эксп}}$ в системах на основе $Ni(PF_3)_4$ с указанными примесями, а также примесями фторида фосфора(III) определяли на основании данных по количественному составу жидкой и паровой фаз проб по формуле [9]

$$\alpha_{\text{эксп}} = y / x, \quad (1)$$

где y и x – концентрации примеси в паровой и жидкой фазах соответственно. Содержание примесей в образцах $Ni(PF_3)_4$ и значения коэффициента разделения пар–жидкость $\alpha_{\text{эксп}}$ при 298 К приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что примеси пентана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, гексана, дихлорметана, трихлорметана, тетрахлорметана и фторида фос-

фора(III) в Ni(PF₃)₄ концентрируются в паровой фазе.

Значение идеального коэффициента разделения пар–жидкость $\alpha_{ид}$ вычисляли на основании данных [10] о температурной зависимости давления паров примесей и Ni(PF₃)₄ по формуле

$$\alpha_{ид} = p_1^0 / p_2^0, \quad (2)$$

где p_1^0 и p_2^0 – давление насыщенных паров примеси и Ni(PF₃)₄ при 298 К соответственно. Результаты расчета $\alpha_{ид}$ приведены в табл. 2. Так как температура опыта выше критической температуры фторида фосфора(III) ($T_c = 271.1$ К), при расчете $\alpha_{ид}$ для него использовали значение, полученное экстраполяцией уравнения Антуана.

Также проводили оценку коэффициента разделения пар–жидкость для систем Ni(PF₃)₄–примеси на основании теории конформных растворов (ТКР) с использованием параметров потенциала Леннард–Джонса ϵ и σ компонентов. Значение коэффициента разделения пар–жидкость для изучаемых систем при $T = 298$ К рассчитывали по формуле

$$\ln \alpha = 1 - \omega_\sigma - \left(\frac{U}{RT} \right) \cdot \omega_\epsilon, \quad (3)$$

где

$$\omega_\epsilon = \left[2 \left(1 - \frac{\epsilon_{21}}{\epsilon_{11}} \right) \cdot \left(\frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right)^3 \right], \quad \omega_\sigma = \left[2 \left(\frac{\sigma_{21}}{\sigma_{11}} \right)^3 - 1 \right],$$

$$\frac{U}{RT} = - \frac{8.696614}{T^*} + 3.04195 + 0.78583 \cdot T^*,$$

$$T^* = \frac{k_B \cdot T}{\epsilon_{11}}.$$

(k_B – постоянная Больцмана.)

Индексы “11” относятся к взаимодействию молекул основы, “21” – к взаимодействию примеси и основы. Значения σ и ϵ/k для ряда веществ взяты из [10]; для некоторых веществ при отсутствии литературных данных рассчитывали с использованием значений температуры кипения по алгоритму из работы [11]. Значения σ_{21} и ϵ_{21} рассчитывали при помощи комбинационных правил Бергло и Лоренца [9]. Значения коэффициента разделения пар–жидкость в системе Ni(PF₃)₄ – примеси, рас-

Таблица 2. Параметры потенциала Леннард–Джонса (ϵ/k_B , σ) и значения коэффициента разделения пар–жидкость для примесей углеводородов и хлоралканов в Ni(PF₃)₄ (для Ni(PF₃)₄ $\epsilon/k = 395.1$ К, $\sigma = 0.71$ нм)

Примесь	ϵ/k_B , К	σ , нм	$\alpha_{экср}$	$\alpha_{ид}$	$\alpha_{ТКР}$
<i>n</i> -Пентан	357.6	5.7	3.8 ± 0.8	4.2	5.0
2-Метилпентан	383.5	6.1	1.8 ± 0.4	1.7	2.1
3-Метилпентан	387.9	6.0	1.7 ± 0.3	1.6	2.0
<i>n</i> -Гексан	392.3	6.1	1.3 ± 0.3	1.2	1.7
2-Метилгексан	417.5	6.4	0.5 ± 0.1	0.5	0.9
3-Метилгексан	417.8	6.3	0.5 ± 0.1	0.5	0.9
3-Этилгексан	450.4	6.6	0.4 ± 0.1	0.2	0.5
<i>n</i> -Гептан	427.3	6.4	0.6 ± 0.2	0.4	0.8
CH ₂ Cl ₂	356.0	4.9	3.5 ± 0.8	3.6	4.1
CHCl ₃	340.2	5.4	1.5 ± 0.3	1.6	4.7
CCl ₄	415.5	5.6	3.0 ± 0.7	0.9	1.7
PF ₃	190.0	4.4	27.7 ± 7.8	470	35.1
CCl ₄	415.5	5.6	3.0 ± 0.7	0.9	1.7
PF ₃	190.0	4.4	27.7 ± 7.8	470	35.1

считанные указанными методами, представлены в табл. 2. Наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений коэффициентов разделения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом статического уравнивания фаз определены значения коэффициентов разделения пар–жидкость для систем $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ –примеси пентана (3.8 ± 0.8), гексана (1.3 ± 0.3), гептана (0.6 ± 0.2), дихлорметана (3.5 ± 0.8), трихлорметана (1.5 ± 0.3), тетрахлорметана (3.0 ± 0.7), фторида фосфора(III) ($27.7.3 \pm 7.8$) и разветвленных алканов (2-метилпентан, 3-метилпентан, 2-метилгексан, 3-метилгексан, 3-этилгексан) при 298 К. Экспериментальные результаты согласуются с результатами оценки коэффициента разделения пар–жидкость по ТКР с использованием параметров потенциала Леннарда–Джонса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИХВВ РАН, тема FFSR-2022-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Uhm Y. R., Choi B. G., Kim J. B., Jeong D.-H., Son K. J.. Study of a Betavoltaic Battery Using Electroplated Nickel-63 on Nickel Foil as a Power Source // Nucl. Eng. Technol. 2016. V. 48. № 3. P. 773–777. <https://doi.org/10.1016/j.net.2016.01.010>
2. Орлов А.А., Ушаков А.А., Совач В.П. Разделение изотопов никеля в процессе заполнения каскада газовых центрифуг с различным количеством ступеней // Теор. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 2. С. 146–151. <https://doi.org/10.1134/S0040357119020131>
3. Асадулин Р.С., Галкин Д.Е., Маслов А.Ю., Палиенко А.А., Совач В.П., Тухватуллин В.К., Ушаков А.А. Способ получения радионуклида никель-63: Патент РФ № 2748573. Оpubл. 27.05.2021. Бюл. № 15.
4. Харитонова И. Д., Мазгунова В. А., Бабаин В. А. и др. CVD–технология производства атомных источников на основе ^{63}Ni // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 2. С. 143–147. <https://doi.org/10.1134/S1066362218020054>
5. Созин А.Ю., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Трошин О.Ю., Буланов А.Д. Идентификация примесей в тетракис(трифторфосфине) никеля с использованием метода хромато–масс–спектрометрии // Аналитика и контроль. 2018. Т. 22. № 3. С. 253–258. <https://doi.org/10.15826/analitika.2018.22.3.010>
6. Прусаков В.Н., Петров Ю.В., Симонов Н.Ф., Хрусталева Б.В. Способ получения тетракис(трифторфосфин)никеля: Пат. СССР № 3392407/23–26. Оpubл. 15.02.1987. Б.И. № 6.
7. Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Чернова О.Ю. Равновесие жидкость–пар в системе $\text{SiCl}_{4-n}\text{F}_n$ ($n = 1-4$) // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 888–891. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1808016X>
8. Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А., Берёзкин В.Г., Крылов А.В. Хроматомасс–спектрометрическое определение примесей в изотопно–обогащенном силане высокой чистоты // Масс–спектрометрия. 2008. Т. 6. № 4. С. 225–233.
9. Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Сорочкина Т.Г., Колесников А.Н. Равновесие жидкость–пар в системе GeF_4 –примеси алканов C_1-C_4 // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 785–788. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070179>
10. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико–химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета). Справ. изд. 2-е изд., перераб. и доп. СПб: Химия, 1996. 312 с.
11. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Уч. пособие для вузов / Под ред. Б. П. Никольского. 2-е изд.. Л.: Химия, 1987. 880 с.