

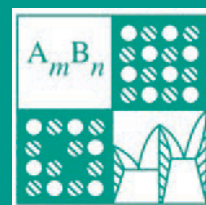
Том 60, Номер 5

ISSN 0002-337X

Май 2024



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 5, 2024

Электронное строение Cd-замещенных кремниевых клатратов <i>Н. А. Борщ, Н. С. Переславцева, В. Р. Радина, С. И. Курганский</i>	521
Особенности формирования слоистых сульфидно-гидроксидных материалов (валлериитов) в гидротермальных условиях <i>Р. В. Борисов, М. Н. Лихацкий, С. А. Воробьев, А. М. Жижжаев, Е. В. Томашевич</i>	530
Влияние температурного воздействия и окислительной среды на свойства карбидокремниевое волокна <i>Д. В. Валяев, М. А. Голосов, В. В. Лозанов, Н. И. Бакланова</i>	543
Ударное воздействие наносекундных лазерных импульсов на поверхность бескислородной меди в воде <i>В. Ю. Железнов, Т. В. Малинский, С. И. Миколуцкий, В. Е. Рогалин, Ю. В. Хомич, В. А. Ямщиков, А. А. Сергеев, С. В. Ивакин, И. А. Каплунов, А. И. Иванова</i>	555
Полиметаллическая среднеэнтропийная система Fe–Ni–Co–Cu, полученная методом гальванического замещения <i>А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков, Е. А. Ермолаева</i>	563
Электрохимические характеристики MnO_2/C -электродов в нейтральных водных электролитах <i>В. В. Чернявина, А. Г. Бережная, Я. А. Дышловая</i>	572
Химическое взаимодействие в системе $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ и выделение низкоплавких областей на основе 3D-модели стабильного треугольника LiF–NaF–KBr <i>А. В. Бурчаков, У. А. Емельянова, И. К. Гаркушин, Е. М. Дворянова, А. А. Финогенов</i>	580
Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$ <i>П. А. Попов, А. В. Щёлоков, А. И. Зенцова, А. А. Александров, Е. В. Чернова, П. П. Федоров</i>	590
Рост кристаллов и исследование взаимосвязи тепло- и электропроводности суперионного проводника $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ <i>И. И. Бучинская, П. А. Попов, Н. И. Сорокин</i>	601
Уровень чистоты хрома, молибдена и вольфрама (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) <i>О. П. Лазукина, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов</i>	612
Смачивание и работа адгезии расплава стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ к различным конструкционным материалам <i>С. В. Мишинов, Б. С. Степанов, В. С. Ширяев, Е. Н. Лашманов, А. С. Степанов, Р. Д. Благин</i>	627

Получение стеклокерамики на основе Er:YAG и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ методом селективного лазерного спекания

*А. Д. Плехович, А. М. Кутьин, Е. Е. Росткина, М. Е. Комшина, К. В. Балуева, К. Ф. Шумовская,
И. И. Евдокимов, А. Е. Курганова*

635

Европийсодержащие люминесцирующие композиты на основе модифицированного свинцом (II) полиметилметакрилата

В. П. Смагин, П. М. Котельникова

646

УДК 546.28

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ Cd-ЗАМЕЩЕННЫХ КРЕМНИЕВЫХ КЛАТРАТОВ

© 2024 г. Н. А. Борщ^{1, *}, Н. С. Переславцева¹, В. Р. Радина², С. И. Курганский²

¹Воронежский государственный технический университет, Россия, 394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84

²Воронежский государственный университет, Россия,

394018 Воронеж, Университетская пл., 1

*e-mail: n.a.borshch@ya.ru

Поступила в редакцию 18.02.2024 г.

После доработки 27.03.2024 г.

Принята к публикации 28.03.2024 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронного строения ряда Cd-замещенных клатратов на основе кремния. Расчет проводился методом линеаризованных присоединенных плоских волн. В результате расчета была получена зонная структура, полные и парциальные плотности электронных состояний. Проведен анализ влияния количества замещающих атомов кадмия и их кристаллографической позиции в элементарной ячейке на электронно-энергетический спектр клатратов.

Ключевые слова: клатраты, кремний, электронное строение, термоэлектрики

DOI: 10.31857/S0002337X24050019, **EDN:** MXIFUR

ВВЕДЕНИЕ

Получение термоэлектрических материалов с оптимальными характеристиками является одной из актуальных задач современной науки. В 90-х годах прошлого века появилась гипотеза о том, что высокоэффективные термоэлектрические материалы могут быть получены на основе соединений, в которых слабо связанные атомы колеблются в ограниченном объеме [1]. В настоящее время наиболее перспективны с этой точки зрения так называемые клатратные кристаллы на основе элементов IV группы — кремния, германия и олова. Элементарная ячейка этих кристаллов строится из сфероидальных кластеров Si, Ge или Sn, внутри которых интеркалирован атом, стабилизирующий сфероид [2–4]. Благодаря такой специфической структуре появляется возможность модифицировать свойства клатратных кристаллов, изменяя сорт интеркалированного атома и/или замещающая часть атомов клатратной подрешетки атомами другого сорта [5–12].

Способы оптимизации термоэлектрических свойств клатратов не разработаны. Например, установлено, что коэффициент Зеебека значительно изменяется при различных замещениях в клатратной подрешетке [13–15]. Однако причины этих изменений до сих пор не ясны. Величина коэффициента Зеебека связана с особенностями электронного строения кристалла, а точнее, с деталями электронной структуры и плотности состояний вблизи уровня Ферми, поэтому очевидно, что изучение электронного строения термоэлектрических клатратов является необходимым шагом на пути получения новых материалов с оптимальными термоэлектрическими характеристиками.

В данной работе представлены результаты расчета электронной структуры ряда Cd-замещенных клатратов на основе кремния. Клатрат $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$ впервые был синтезирован в 2009 г. [16], и его электронная структура не изучена ни экспериментально, ни теоретически. Представлены также результаты

расчета электронной структуры клатратов $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Si}_{40}$ и $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$, что позволило проанализировать влияние количества замещающих атомов Cd на электронно-энергетический спектр клатратов. Кроме того, для клатратов $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$ и $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$ были рассмотрены случаи с различным положением замещающих атомов в элементарной ячейке и на этой основе изучено влияние кристаллографической позиции замещающего атома на электронные свойства кристалла.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчет электронной структуры клатратов проводился методом линейаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) [17] в рамках локального приближения функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала в аппроксимации [18] и скалярно-релятивистского приближения [19]. В этом приближении учитываются все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. Для расчетов электронной структуры использовался базис из 2500 ЛППВ. В разложении базисной функции по сферическим гармоникам учитывались вклады до $l_{\text{max}} = 7$.

Полученные в результате зонного расчета собственные функции $\psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и собственные значения энергии $E_i(\mathbf{k})$ использовались для расчета полных плотностей электронных состояний

$$n(E) = \frac{2}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{\Omega_{BZ}} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k}$$

и локальных парциальных плотностей электронных состояний

$$n_{sl}(E) = \frac{2}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int_{\Omega_{BZ}} Q_{\mathbf{k}}^{sl} \delta(E - E_i(\mathbf{k})) d\mathbf{k}$$

(i – номер энергетической зоны, Ω_{BZ} – объем первой зоны Бриллюэна, $Q_{\mathbf{k}}^{sl}$ – заряд l -типа симметрии, содержащийся внутри атомной сферы, окружающей в элементарной ячейке атомы s -типа).

Cd-замещенные кремниевые клатраты кристаллизуются в примитивную кубическую ячейку пр. гр. $Pm\bar{3}n$ [16]. На одну элементарную ячейку в этой структуре прихо-

дятся два полиэдра Si_{20} и шесть полиэдров Si_{24} . Атомы бария заполняют пустоты в этих полиэдрах. В элементарной ячейке имеются две неэквивалентные кристаллографические позиции атомов бария – $2a$ и $6b$ и три неэквивалентные позиции атомов клатратной решетки – $6c$, $16i$ и $24k$ (обозначения кристаллографических позиций даны в соответствии с [16]). В расчете использовались данные о параметрах кристаллической решетки и координатах атомов для клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$ из работы [16]. В этой работе сообщается о синтезе клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$, в котором шесть атомов кадмия замещают атомы кремния в позициях $6c$ и один атом – в позиции $24k$ (далее обозначается как Cd7($6c$, $24k$)-замещенный клатрат). Чтобы изучить влияние кристаллографической позиции замещающих атомов на электронно-энергетический спектр клатрата, было проведено также теоретическое исследование электронной структуры клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$, в котором шесть атомов кадмия занимают $6c$ -позиции, и один атом – $16i$ -позицию (Cd7($6c$, $16i$)-замещенный клатрат). Для изучения влияния числа замещающих атомов на электронные свойства клатрата была рассчитана электронная структура Cd6-замещенного клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Si}_{40}$ и Cd8-замещенного клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Si}_{40}$ атомы кадмия замещают атомы кремния только в позициях $6c$, для Cd8-замещенного клатрата рассматривались два варианта замещения: во-первых, когда шесть атомов Cd занимают позиции $6c$, а еще два – позиции $16i$ (Cd8($6c$, $16i$)-замещенный клатрат), во-вторых, когда шесть атомов Cd занимают позиции $6c$, а еще два – позиции $24k$ (Cd8($6c$, $24k$)-замещенный клатрат).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В валентной зоне Cd6-замещенного клатрата имеются 122 энергетические зоны, валентную зону Cd7-замещенных клатратов образуют 127 энергетических зон, а Cd8-замещенных – 132 зоны. Зонную картину рассматриваемых клатратов можно разделить на три группы энергетических зон (рис. 1), что характерно для клатрат-

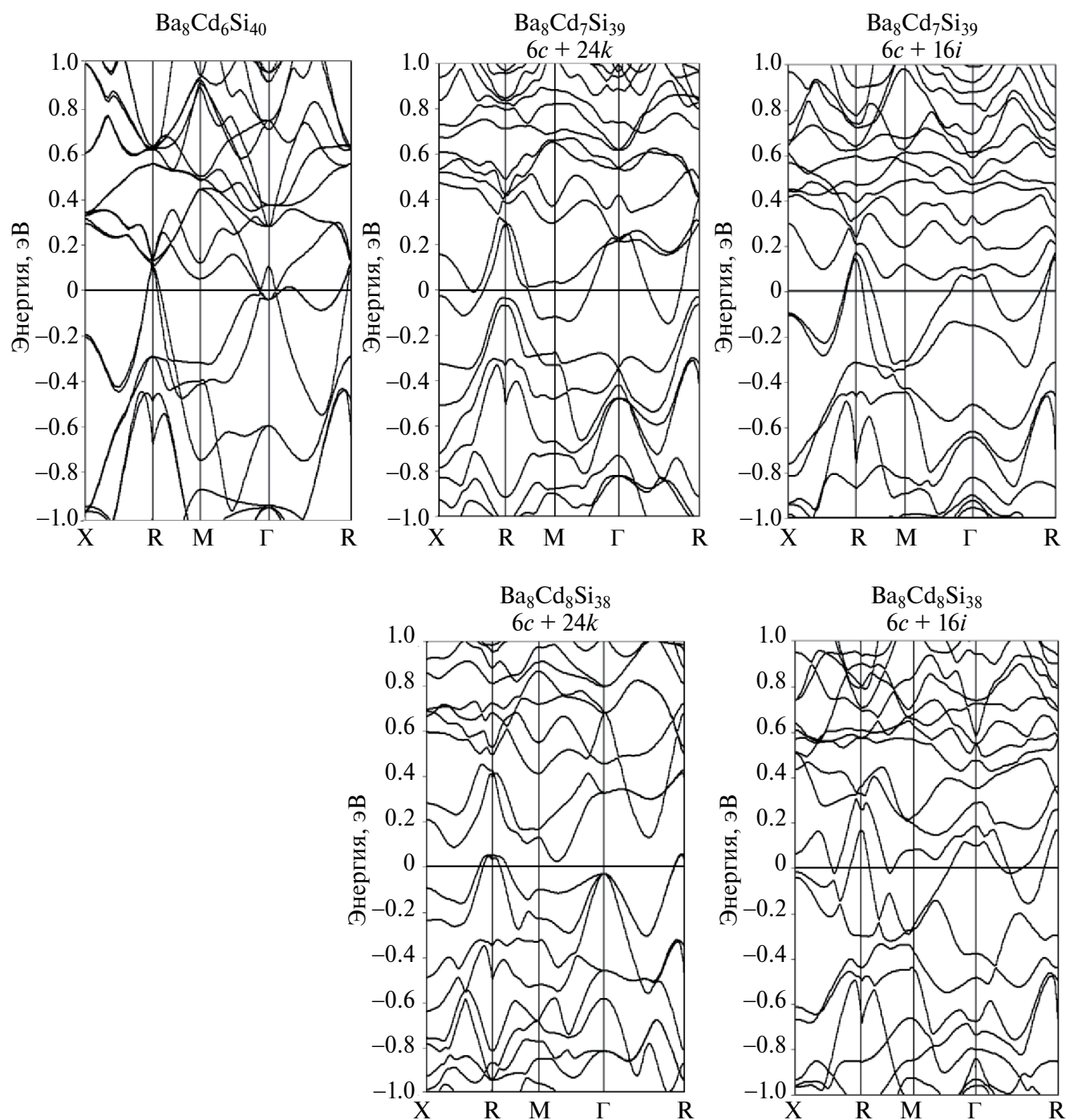


Рис. 1. Зонная структура Cd-замещенных кремниевых клатратов в окрестности уровня Ферми.

ных кристаллов [20–23]. Расчет плотностей электронных состояний показал (рис. 2–4), что первая группа зон, находящаяся в низкоэнергетической части валентной зоны в интервале энергий от -12 до -6 эВ, включает Si $3s$ - и Cd $4d$ -зоны. Вторая группа, расположенная при энергиях от -6 эВ до энергии Ферми, включает зоны, заполнен-

ные Si $3p$ -электронами, а также Cd $5s$ - и Cd $5p$ -электронами. Третья группа зон практически полностью находится в зоне проводимости клатрата.

За исключением зон, соответствующих Cd $4d$ -состояниям, в валентной зоне каждого из рассматриваемых клатратов содержится одинаковое количество зон, а имен-

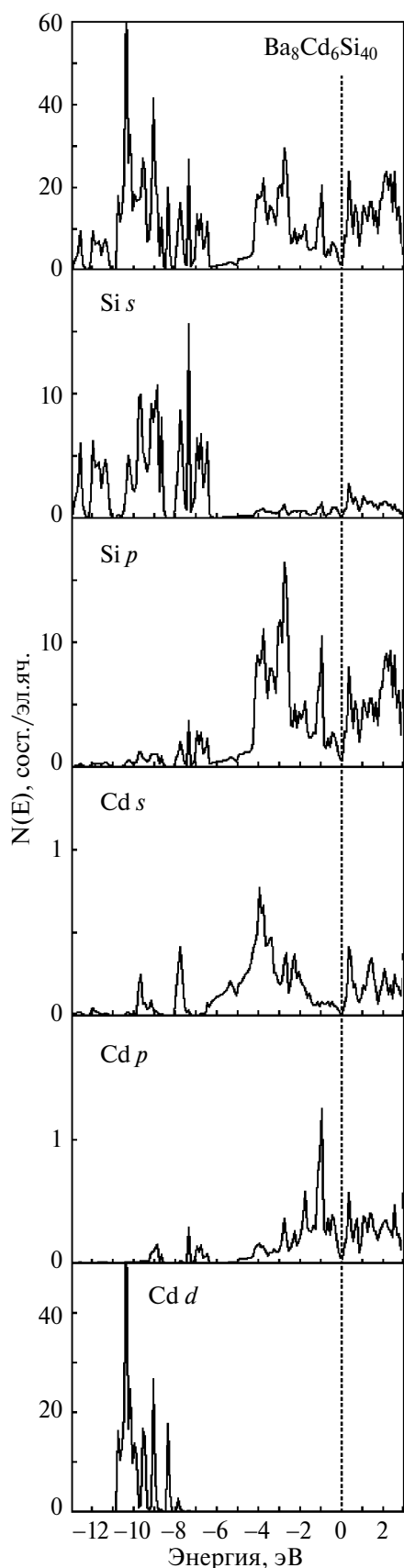


Рис. 2. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_6\text{Si}_{40}$.

но — 92 энергетические зоны. Причина этого заключается в том, что атомы решетки-хозяина стремятся к образованию тетраэдрических связей. Для этого необходимо заполнение Cd $5p$ -оболочек, т.е. атомы Cd должны иметь четырехэлектронную валентную конфигурацию. Атомы Ba являются донорами электронов для клатратной решетки. Каждый атом бария отдает решетке-хозяину по два валентных $6s$ -электрона. Таким образом, от восьми атомов бария клатратная подсистема получает 16 дополнительных электронов на элементарную ячейку. В Cd6-замещенном клатрате 12 из 16 полученных от атомов Ba электронов используются для образования тетраэдрических ковалентных связей атомов Cd с атомами Si, а оставшиеся четыре заполняют зоны у дна зоны проводимости. Поэтому в Cd6-замещенном клатрате уровень Ферми пересекает дно зоны проводимости, то есть этот клатрат обладает металлическими свойствами (рис. 1). В Cd7-замещенных клатратах имеются два избыточных электрона на элементарную ячейку, они заполняют зону у дна зоны проводимости. В Cd7(6с, 16i)-замещенном клатрате нижняя зона зоны проводимости пересекает уровень Ферми (рис. 1). В Cd7(6с, 24k)-замещенном клатрате уровень Ферми пересекают две зоны — нижняя зона зоны проводимости и верхняя зона валентной полосы (рис. 1). В Cd7-замещенных клатратах валентная зона и зона проводимости перекрываются по энергетической шкале, но не пересекаются, что характерно для полуметаллов. Такой вывод согласуется с экспериментальными данными о характере проводимости Cd7(6с, 24k)-замещенного клатрата [16]. В клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$ для образования атомами Cd тетраэдрических связей не хватает 16 электронов, поэтому все электроны, отданные атомами Ba, используются для образования связей Cd—Si. В Cd8(6с, 16i)-замещенном клатрате уровень Ферми пересекает потолок валентной зоны, а в Cd8(6с, 24k)-замещенном валентная зона и зона проводимости перекрываются, в результате чего уровень Ферми пересекают верхняя зона валентной полосы и нижняя зона зоны проводимости (рис. 1). Следовательно, оба

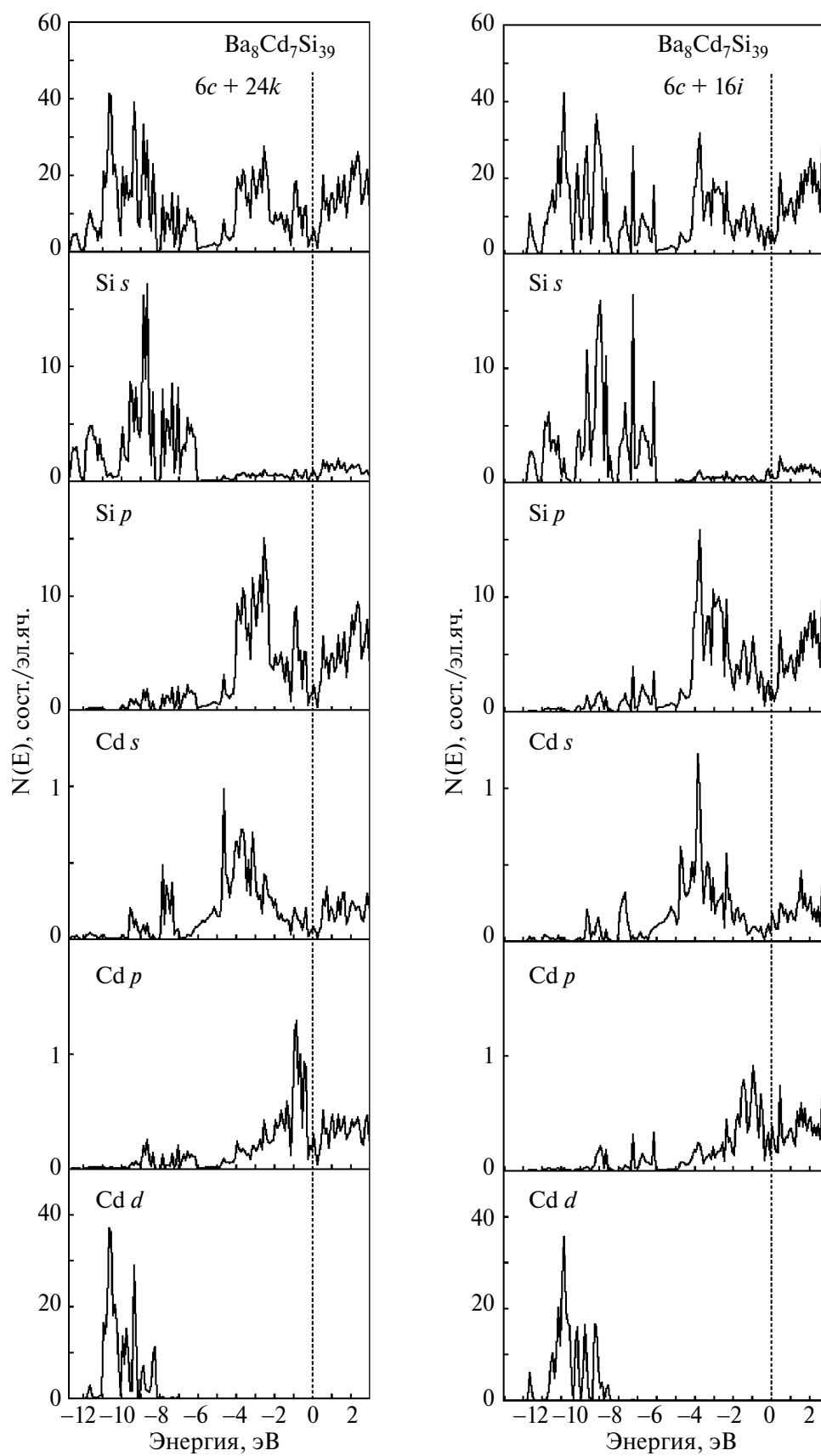


Рис. 3. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_7\text{Si}_{39}$.

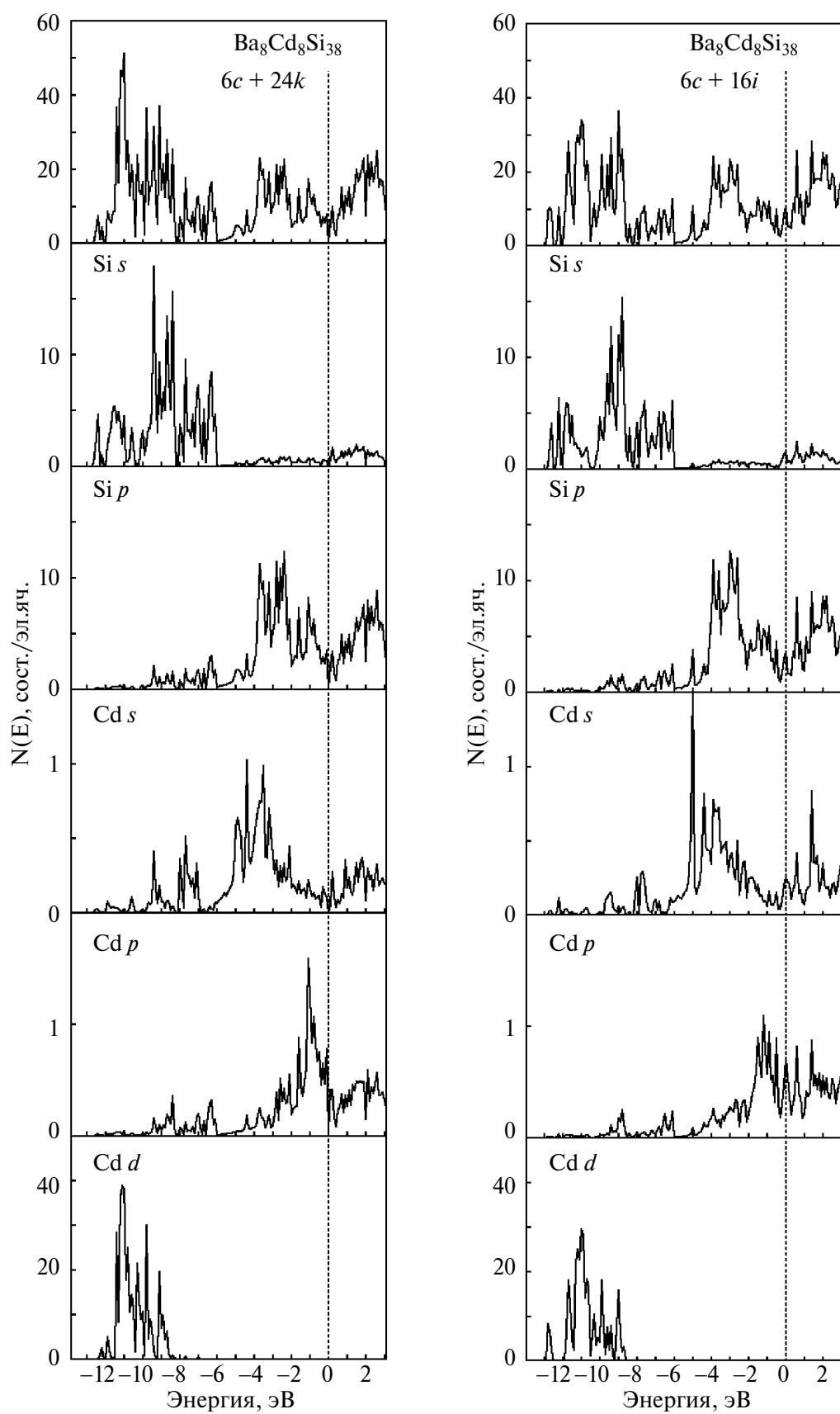


Рис. 4. Полная и парциальные плотности электронных состояний в клатрате $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{38}$.

Cd₈-замещенных клатрата являются полуметаллами.

В (6*c*, 24*k*)-замещенных клатратах перекрытие валентной зоны и зоны проводимости более глубокое, чем в (6*c*, 16*i*)-замещенных, поскольку в (6*c*, 24*k*)-замещенных клатратах от основной части валентной зоны отщепляются верхние энергетические зоны: одна в Cd₇(6*c*, 24*k*)-замещенном и две в Cd₈(6*c*, 24*k*)-замещенном. Отщепленные зоны поднимаются вверх по энергии и обеспечивают более глубокое перекрытие валентной зоны и зоны проводимости. Происхождение отщепленных зон легко объяснить, если рассмотреть локальные парциальные плотности электронных состояний для атомов кадмия из неэквивалент-

ных кристаллографических позиций (рис. 5). Ближайшее окружение 6*c*-атома состоит из трех 24*k*-атомов. Следовательно, в клатратах с 6*c*+24*k*-замещениями обязательно есть соседствующие атомы кадмия (6*c*-атом и 24*k*-атом). Как показал расчет, плотность 5*p*-состояний атомов кадмия, имеющих в своем окружении атомы кадмия, расщепляется около уровня Ферми (рис. 5). Плотность 5*p*-состояний таких атомов имеет два основных максимума: максимум при энергии ~ -1.5 эВ, соответствующий связям Cd–Si, и максимум непосредственно около уровня Ферми, который соответствует менее прочным связям Cd–Cd. В клатрате Ba₈Cd₇Si₃₉ с 6*c*+24*k*-замещениями имеются только два соседствующих атома

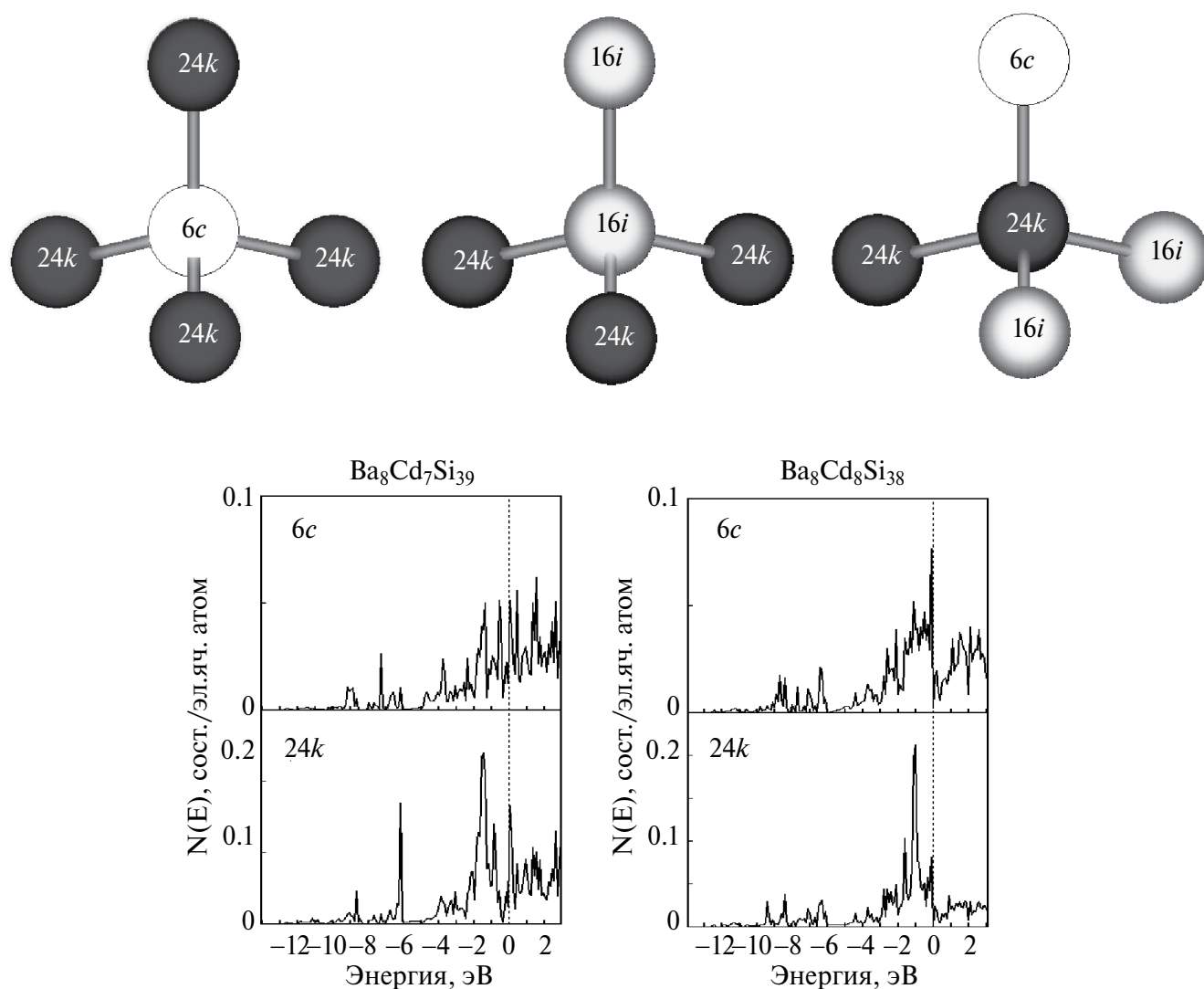


Рис. 5. Координационные тетраэдры атомов клатратной решетки из неэквивалентных кристаллографических позиций и локальные парциальные плотности электронных состояний атомов кадмия из неэквивалентных кристаллографических позиций в клатратах Ba₈Cd₇Si₃₉ и Ba₈Cd₈Si₃₈.

кадмия, т.е. одна связь Cd–Cd. Этой связи соответствует одна отщепленная энергетическая зона. В элементарной ячейке клатрата $\text{Ba}_8\text{Cd}_8\text{Si}_{40}$ с $6c+24k$ -замещениями имеются две связи Cd–Cd, которым соответствуют две отщепленные энергетические зоны. В Cd($6c$, $16i$)-замещенных клатратах в ближайшем окружении $16i$ -атомов имеются три $24k$ -атома и один $16i$ -атом (рис. 5), следовательно, все замещающие атомы кадмия окружены только атомами кремния. Поэтому в плотности Cd $5p$ -состояний в этих клатратах отсутствует максимум на уровне Ферми, а значит, и отщепленные зоны у потолка валентной зоны.

Характерной особенностью электронного строения базовых (незамещенных) кремниевых и германиевых клатратов является наличие энергетической щели вблизи середины валентной зоны [20–23]. В Cd-замещенных кремниевых клатратах валентная зона непрерывна. Как показывает расчет парциальных плотностей состояний (рис. 2–4), в энергетическом интервале от -6 до -5 эВ происходит гибридизация валентных состояний кремния и Cd $4s$ -состояний, что и приводит к закрытию щели. Расчет локальных парциальных плотностей состояний показал, что в плотности Si $3s$ -состояний тех атомов кремния, которые не имеют в ближайшем окружении замещающих атомов кадмия, имеется энергетическая щель, аналогичная той, которая разделяет валентную зону незамещенных клатратов. В свою очередь наличие атома кадмия в ближайшем окружении атома кремния приводит к тому, что плотность его Si $3s$ -состояний непрерывно распределяется по валентной зоне. Для Si $3p$ -состояний такой закономерности нет — плотность $3p$ -состояний всех атомов кремния, независимо от наличия атомов Cd в ближайшем окружении, непрерывна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В низкоэнергетической части валентной зоны Cd-замещенных кремниевых клатратов доминирует вклад Si $3s$ - и Cd $4d$ -состояний, а при более высоких энергиях преобладают Si $3p$ -состояния с заметным вкладом Cd $5s$ - и Cd $5p$ -состояний. Количество замещающих атомов кадмия влияет на электронно-энергетический спектр в прифер-

миевской области клатрата и определяет характер проводимости кристалла. Структура энергетических зон на уровне Ферми указывает на то, что Cd6-замещенный клатрат имеет металлический характер проводимости, а Cd7- и Cd8-замещенные являются полуметаллами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slack G.A. Design Concepts for Improved Thermoelectric Materials // MRS Proc. 1997. V. 478. P. 47–54. <https://doi.org/10.1557/PROC-478-47>
2. Kasper J. S., Hagemuller P., Pouchard M., Cros C. Clathrate Structure of Silicon $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ and $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ ($x < 11$) // Science. 1965. V. 150. P. 1713–1716. <https://doi.org/10.1126/science.150.3704.1713>
3. Guloy A., Ramlau R., Tang Z., Schnelle M., Baitinger M., Grin Y. A Guest-Free Germanium Clathrate // Nature. 2006. V. 443. P. 320–323. <https://doi.org/10.1038/nature05145>
4. Myles C. W., Dong J., Sankey O. F. Structural and Electronic Properties of Tin Clathrate Materials // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 165202–165212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.165202>
5. Shimizu F., Maniwa Y., Kume K., Kawaji K., Yamanaka S., Ishikawa M. NMR Study in the Superconducting Silicon Clathrate Compound $\text{Na}_x\text{Ba}_y\text{Si}_{46}$ // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 13242–13246. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.13242>
6. Tse J. S., Desgreniers S., Zhi-qiang L., Ferguson M. R., Kawazoe Y. Structural Stability and Phase Transitions in K_8Si_{46} Clathrate under High Pressure // Phys. Rev. B. 2002. V. 89. P. 195507–195510. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.89.195507>
7. Fukuoka H., Kiyoto J., Yamanaka S. Superconductivity and Crystal Structure of

- the Solid Solutions of $\text{Ba}_{8-\delta}\text{Si}_{46-\delta}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 23$) with Type I Clathrate Structure // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 175. P. 237–244. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00253-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00253-6)
8. Novikov V.V., Matovnikov A.V., Mitroshenkov N.V., Likhanov M.S., Morozov A.V., Shevelkov A.V. Temperature-Dependent Influence of Disorder on the Thermodynamic Properties of $\text{Sn}_{20.53}\text{As}_{20}\text{I}_8$, a Vacancy-Driven Superstructure of the Type-I Clathrate // *Philos. Mag.* 2021. V. 101. № 19. P. 2092–2107. <https://doi.org/10.1080/14786435.2021.1953177>
 9. Kawasaki K., Kishimoto K., Asada H., Akai K. Synthesis and Some Properties of $\text{Ba}_{24-x}(\text{Ga},\text{Sn})_{136}$ ($x \sim 4$) Type-II Clathrates // *J. Solid State Chem.* 2020. V. 290. P. 121540–121547. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121540>
 10. Barkalov O.I., Kuzovnikov M.A., Sholin I.A., Orlov N.S. Transformations of Silicon Clathrate Si_{136} Under High Hydrogen Pressure up to 11 GPa // *Solid State Commun.* 2021. V. 340. P. 114492–114498. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114492>
 11. Gunatilleke W. D. C. B., Wong-Ng W., Zavalij P.Y., Zhang M., Chen Y.-S., Nolas G.S. Revealing Uncommon Transport in the Previously Unascertained Very Low Cation Clathrate-I $\text{Eu}_2\text{Ga}_{11}\text{Sn}_{35}$ // *Cryst. Eng. Common.* 2023. V. 25. P. 48–52. <https://doi.org/10.1039/D2CE01026G>
 12. Ghosh K., Ovchinnikov A., Baitinger M., Krnel M., Burkhardt U., Grin Y., Bobev S. Lithium Metal Atoms Fill Vacancies in the Germanium Network of a Type-I Clathrate: Synthesis and Structural Characterization of $\text{Ba}_8\text{Li}_5\text{Ge}_{41}$ // *Dalton Trans.* 2023. V. 52. P. 10310–10322. <https://doi.org/10.1039/D3DT01168B>
 13. Christensen M., Johnsen S., Iversen B. B. Thermoelectric Clathrates of Type I // *Dalton Trans.* 2010. V. 39. P. 978–992. <https://doi.org/10.1039/B916400F>
 14. Wang L.-H., Chang L.-S. Thermoelectric Properties of p-Type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ Type-I Clathrate Compounds Prepared by the Vertical Bridgman Method // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 722, P. 644–650. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.110>
 15. Koga, K., Suzuki, K., Fukamoto, M., Anno H., Tanaka T., Yamamoto S. Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Si-Based Clathrate Compounds // *J. Electron. Mater.* 2009. V. 38. P. 1427–1432. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0730-6>
 16. Nasir N., Grytsiv A., Melnychenko-Koblyuk N., Rogl P., Bauer E., Lackner R., Royanian E., Giester G., Saccone A. Clathrates $\text{Ba}_8\{\text{Zn},\text{Cd}\}x\text{Si}_{46-x}$, $x \approx 7$: Synthesis, Crystal Structure and Thermoelectric Properties // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. V. 21. № 38. P. 385404–385411. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/38/385404>
 17. Koelling D.D., Arbman G.O. Use of Energy Derivative of the Radial Solution in an Augmented Plane Wave Method: Application to Copper // *J. Phys. F.* 1975. V. 5. P. 2041–2054. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/11/016>
 18. Vosko S.N., Wilk L., Nusair M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. P. 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>
 19. MacDonald A.H., Pickett W.E., Koelling D.D. A Linearised Relativistic Augmented-Plane-Wave Method Utilising Approximate Pure Spin Basis Functions // *J. Phys. C.* 1980. V. 13. P. 2675–2683. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/14/009>
 20. Курганский С. И., Борщ Н. А., Переславцева Н. С., Электронная структура и спектральные характеристики клатратов Si_{46} и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ // *Физика и техника полупроводников.* 2005. Т. 39. № 10. С. 1218–1223.
 21. Борщ Н. А., Переславцева Н. С., Курганский С. И. Электронная структура и спектральные характеристики Zn-замещенных клатратных силицидов // *Физика и техника полупроводников.* 2011. Т. 45. № 6. С. 729–739.
 22. Борщ Н. А., Переславцева Н. С., Курганский С. И. Электронно-энергетический спектр в Pd-замещенных клатратных кристаллах на основе кремния // *Физика твердого тела.* 2012. Т. 54. № 2. С. 241–245.
 23. Борщ Н. А., Курганский С. И. Электронная структура четырехкомпонентных клатратных кристаллов системы Ва-Zn-Si-Ge // *Физика и техника полупроводников.* 2018. Т. 52. № 3. С. 299–303. <https://doi.org/10.21883/FTP.2018.03.45612.8615a>

УДК 549.057:66.046.8:544.171.44

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СЛОИСТЫХ СУЛЬФИДНО-ГИДРОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ВАЛЛЕРИИТОВ) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2024 г. Р. В. Борисов^{1,2, *}, М. Н. Лихацкий¹, С. А. Воробьев^{1,2},
А. М. Жижаев¹, Е. В. Томашевич¹

¹Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук, Россия, 660036 Красноярск, Академгородок, 50/24

²Сибирский федеральный университет, Россия, 660041 Красноярск, Свободный пр., 79

*e-mail: roma_boris@list.ru

Поступила в редакцию 13.02.2024 г.

После доработки 22.04.2024 г.

Принята к публикации 23.04.2024 г.

В работе рассмотрены процессы формирования в гидротермальных условиях слоистых материалов, аналогов природного минерала валлериита $\text{CuFeS}_2 \cdot 1.53[(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2]$, образованных чередующимися двумерными сульфидными и гидроксидными слоями. Синтетические материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, лазерной дифракции. Выявлено, что образование фазы валлериита при 160°C в автоклаве протекает через стадию формирования и последующего расщепления промежуточных продуктов: эрдита ($\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), хейкокита ($\text{Cu}_4\text{Fe}_3\text{S}_8$) и халькопирита (CuFeS_2). Установлено, что образование однофазных образцов валлериита происходит при продолжительности гидротермальной обработки от 25–70 ч, а отклонение как в большую, так и в меньшую сторону приводит к загрязнению продукта примесными фазами. Показано, что природа аниона исходных веществ (SO_4^{2-} , NO_3^-) практически не влияет на характеристики продукта. Установлено, что применение тиомочевины в качестве источника серы вместо сульфида натрия позволяет получать фазу валлериита, незначительно загрязненную сферическими частицами карбоната магния. Показано, что в гидротермальных условиях равновесие в реакции формирования материала может быть достигнуто при использовании фазового халькопирита в качестве прекурсорной формы 2D-слоев валлериита.

Ключевые слова: валлериит, слоистые наноматериалы, гидротермальный синтез, брусит, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, формирование фаз

DOI: 10.31857/S0002337X24050022, EDN: MXFFDN

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время двумерные материалы привлекают внимание исследователей благодаря своим многочисленным уникальным физико-химическим свойствам, которые связаны с толщиной в несколько нанометров и анизотропией [1–4]. Первым и наиболее изученным двумерным материалом принято считать графен, который обладает необычными оптическими, тепловыми, механическими и другими свойствами

[3–6]. Помимо графена как наиболее известного представителя 2D-материалов существует значительное количество материалов, образованных квазиатомными слоями, например природные минералы (молибденит MoS_2 , глины, брусит и т. д.) [7–10]. Также известно значительное количество синтетических двумерных материалов, таких как дихалькогениды переходных металлов, MXenes, двойные слоистые гидроксиды [10–16]. Отдельным классом природных слоистых

стых материалов можно выделить минералы группы валлериита [17, 18], которые имеют упорядоченную структуру и состоят из чередующихся двумерных слоев сульфидов металлов и гидроксидов с бруситоподобной структурой. Сульфидный слой в валлериите подобен минералу халькопириту CuFeS_2 , а гидроксидный — бруситу [17–19].

Первые исследования свойств и структуры слоистых сульфидно-гидроксидных минералов проводились на образцах, “выращенных природой” в течение миллионов лет и обнаруженных в Норильском регионе, Южной Африке, Австралии и других местах [20, 21]. В природных образцах валлериитов железо и медь могут быть частично или полностью замещены на такие элементы, как никель, хром, ванадий, селен и другие, что приводит к образованию соответствующих минералов, сходных по структуре с валлериитом, но имеющих отличный элементный состав, например: хромистый валлериит, селенистый валлериит, юшкинит, хаапалаит, точилинит [22, 23].

Изучение свойств и потенциальных областей применения природных минералов осложнено тем, что они находятся в сростках с примесными минералами, такими как серпентины, пирит, магнетит, и выделить мономинеральную фракцию не представляется возможным [24–26]. Поэтому с 1970 г. были сделаны немногочисленные попытки [18, 27–32] синтезировать беспримесные аналоги природных минералов в лабораторных условиях. Материалы получались неоднородными, условия экспериментов были методологически сложны (высокие давления и температуры, ввод газообразных реагентов), а время гидротермальной обработки составляло в некоторых случаях десятки дней. Как правило, синтезированные материалы представляли собой смесь валлериита (с выходом менее 50%) с пиритом, халькопиритом, магнетитом, бруситом и другими побочными продуктами [29–32]. По этой причине материалы группы валлериита рассматривались только в геологическом аспекте, а не как новая группа слоистых материалов с точки зрения материаловедения. В 2021 г. нами была предложена [33] простая

гидротермальная методика получения валлериита, которая позволила синтезировать однофазные материалы, а также допировать взятый за основу валлериит металлами переходных и редкоземельных элементов [33]. Такие материалы показали уникальные оптические, электрические, магнитные свойства, зависящие от строения и состава слоев [33–35]. Возможность целенаправленного варьирования строения синтетических сульфидно-гидроксидных материалов открывает широкие возможности их использования в спинтронике, фотокатализе, источниках тока и других областях [18, 33–41]. Однако ряд вопросов, связанных с процессами формирования слоистых материалов, идентификацией промежуточных продуктов, альтернативными путями синтеза минералов валлериитов с высокими выходами, остался открытым.

Цель настоящей работы — изучить возможности получения с высоким выходом слоистых сульфидно-гидроксидных материалов, аналогов природного минерала валлериита, с использованием исходных реагентов различного состава в гидротермальных условиях (160°C).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческие реактивы квалификации не ниже “х.ч.”: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, аммиак водный ОСЧ 23–5, аргон газообразный сорт высший, дистиллированная вода, подготовленная с использованием системы очистки воды Direct-Q3 (Millipore).

Синтез материалов с использованием сульфида натрия проводили по ранее разработанной методике [33] в титановых автоклавах, конструкция которых описана в работах [33, 42, 43]. Навески сульфата железа и меди (по 2 ммоль) растворяли в минимальном количестве деионизованной воды, раствор переносили во фторопластовую пробирку, в которую добавляли свежеприготовленный раствор сульфида натрия, полученный растворением навески (15 ммоль) в 5–8 мл

деионизированной воды. Фиксировали образование черного осадка, характерного для сульфидов указанных металлов. Затем получали белый гелеобразный осадок гидроксида магния (2 ммоль) и алюминия (0.5 ммоль), осаждая 25 %-ным раствором гидроксида аммония до pH 10–11, который переносили во фторопластовую пробирку. Вкладыш из фторопласта помещали в кожух из нержавеющей стали, воздушную фазу замещали аргоном и автоклав герметизировали. Реакционную смесь нагревали в автоклаве до 160 °C при постоянном перемешивании. Время термостатирования составляло от 1 до 110 ч, после чего автоклав охлаждали, осадок черного цвета отделяли и 5-кратно промывали деионизированной водой с использованием ультрацентрифуги CR4000 (Centurion Scientific, UK) при 4000 об./мин в течение 15 мин. Осадки сушили при температуре 30 °C на воздухе в течение 3 суток и перетирали в агатовой ступке. Полученные материалы исследовали физико-химическими методами.

В некоторых экспериментах заменяли сульфаты соответствующих элементов (кроме $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) на нитраты. Процедура синтеза в этих случаях была аналогична.

Синтез халькопирита проводили по указанной выше методике без добавления осадков гидроксидов. Продолжительность термостатирования составляла 18 ч. Осадок промывали и сушили, а затем исследовали физико-химическими методами. Далее осадок подвергали гидротермальной обработке в присутствии сульфида натрия, гидроксидов меди и алюминия по указанной выше методике.

При синтезе материалов с использованием тиомочевины в качестве источника серы процедура несколько менялась. Во фторопластовую пробирку помещали навески сульфата железа и меди (по 2 ммоль), тиомочевины (15 ммоль), сульфата магния (2 ммоль), сульфата алюминия (0.1 ммоль), гидроксида натрия или лития (50 ммоль), добавляли 20 мл деионизированной воды. Воздух в пробирке замещали аргоном, автоклав герметизировали. Дальнейшая процедура соответствовала вышеуказанной методике.

Рентгенограммы образцов регистрировали в диапазоне углов 2θ от 5° до 90° с шагом 0.02° на дифрактометре X'Pert Pro (Panalytical, Нидерланды) с использованием медного излучения ($\lambda = 0.15418$ нм).

Морфологические особенности частиц изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TM4000 (Hitachi, Япония) с системой микроанализа Quantax 150 (Bruker, Германия) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100 (JEOL, Япония). В случае СЭМ-исследований использовали столик из алюминия, что накладывало дополнительный сигнал при рентгеноспектральном анализе, который учитывали при оценке количества алюминия в образце.

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры были получены на спектрометре SPECS (Германия), укомплектованном полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD-9, при возбуждении монохроматизированным излучением $\text{Al } K_\alpha$ анода рентгеновской трубки (1486.7 эВ) при энергии пропускания энергоанализатора 20 эВ для обзорных спектров и 10 эВ для узких сканов. Обработку спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS.

Распределение частиц по размерам определяли методом лазерного рассеяния. Для этого влажные образцы редиспергировали в 10 мл деионизированной воды и вносили в кюветное отделение прибора Bettersizer S3 Plus, содержащего около 500 мл дистиллированной воды. Скорость циркулирования среды в ячейке 200 мл/с, мощность УЗ 40 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получение валлериитов с использованием сульфида натрия: влияние продолжительности гидротермальной обработки. Установлено, что продолжительность гидротермальной обработки существенно влияет на состав конечных продуктов. В табл. 1 приведены результаты рентгенофазового анализа образцов, синтезированных при различном времени гидротермальной обработки. Так, за 1 ч, согласно рентгенофазовому анализу (рис. 1а), основными образующимися фазами являются эрдит, хейкокит, халькопирит

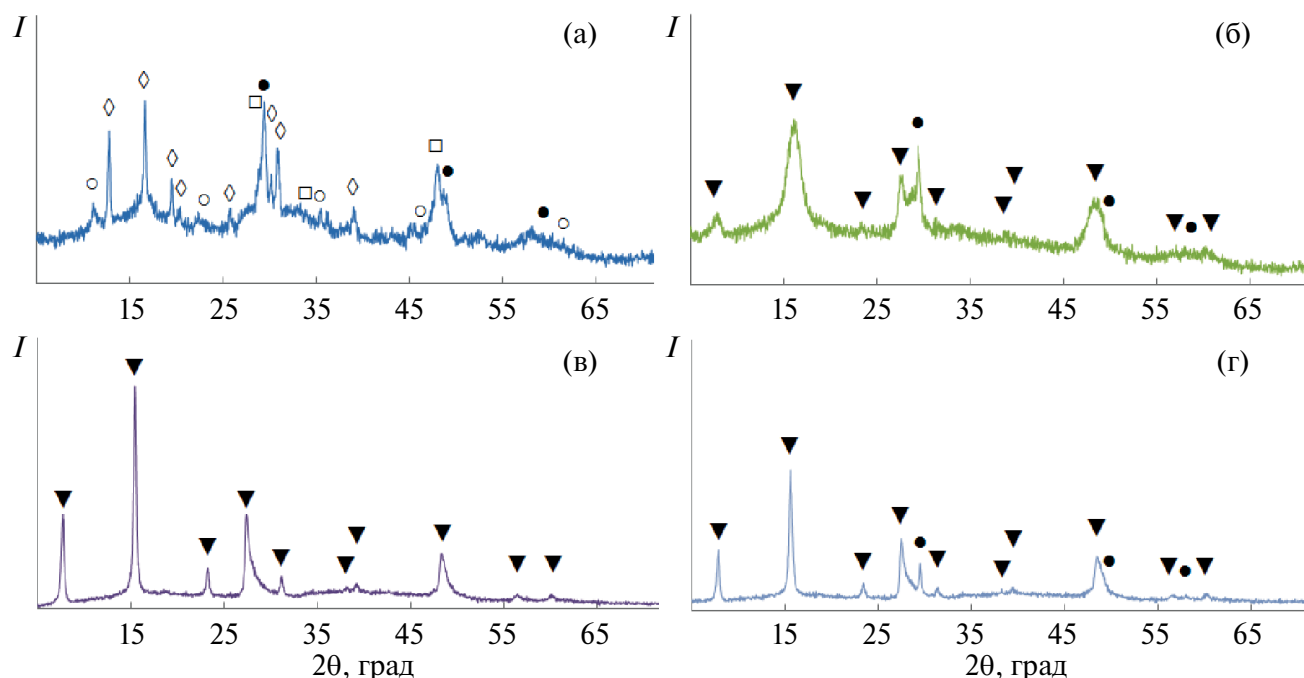


Рис. 1. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм некоторых образцов (табл. 1): а – 1; б – 2; в – 5; г – 7: □ – хейкоцит $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ (PDF #71–0367), ▼ – валлериит $\text{CuFeS}_2 \cdot 1.53[(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2]$ (PDF #29–0554), ◇ – эрдит $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF #33–1254), ○ – $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ (PDF #35–0965), • – халькопирит CuFeS_2 (PDF #83–0983).

и двойные слоистые гидроксиды (преимущественно $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$). Для материала характерна высокая доля аморфных фаз, вероятно, обусловленная гидроксидами магния и алюминия. Следует отметить, что промежуточный продукт эрдит является перспективным слоистым материалом и может найти широкое применение в источниках тока [44, 45]. После гидротермальной об-

работки в течение 2 ч отмечено образование фаз валлериита и халькопирита (рис. 1б). Рефлексы валлериита существенно уширены, что может быть обусловлено малостью размеров частиц и (или) неоднородностью состава. Для материала характерна значительная доля аморфных фаз, предположительно гидроксидов магния и алюминия. Дальнейшее увеличение времени гидротермальной

Таблица 1. Условия гидротермального синтеза с использованием сульфида натрия ($t = 160^\circ\text{C}$) и результаты рентгенофазового анализа образцов

№	Продолжительность гидротермальной обработки, ч	Количество прекурсоров, ммоль					Фазовый состав
		Fe	Cu	Mg	Al	Na_2S	
1	1	2.0	2.0	2.0	0.5	15	Эрдит ($\text{NaFeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), халькопирит, хейкоцит, гидроксиды Mg и Al (в т.ч. аморфные)
2	2						Валлериит, халькопирит, аморфные фазы
3	4						Валлериит, халькопирит
4	8						Валлериит, халькопирит
5	25						Валлериит (~100%)
6	70						Валлериит (~100%)
7	90						Валлериит, халькопирит
8	110						Валлериит, халькопирит, борнит

обработки (4 ч, 8 ч) приводит к росту кристалличности фаз, однако наряду с фазой валлериита присутствует и халькопирит.

При продолжительности гидротермальной обработки от 25 до 70 ч получаются материалы, представленные одной фазой валлериита (рис. 1в). Примесные фазы халькопирита или брусита в таких условиях при указанном выше исходном соотношении прекурсоров не обнаружены. Дальнейшее увеличение продолжительности гидротермальной обработки, по всей видимости, приводит к “вымыванию” гидроксидных и коалесценции сульфидных слоев с образованием кристаллических фаз халькопирита и борнита (рис. 1г). Для рефлексов указанных фаз не характерно уширение, что может указывать на размеры кристаллитов более 100 нм.

Результаты измерения лазерного рассеяния указывают, что с ростом времени гидротермальной обработки от 1 до 70 ч прослеживается тенденция к увеличению размеров частиц (рис. 2). К сожалению, для частиц пластинчатой формы данный метод позволяет лишь оценить размер в ряду образцов.

Методом электронной микроскопии с рентгеноспектральным анализом установлено, что распределение элементов в материале после гидротермальной обработки в течение 1 ч крайне неравномерно (рис. 3). Присутствуют области с одновременным

преобладанием легких цветных металлов и кислорода, что может быть связано с присутствием как аморфных гидроксидов магния и алюминия, так и двойного слоистого гидроксида $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18}\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ [46]. Согласно рентгеноспектральному анализу в данном образце отчетливо наблюдается присутствие натрия, распределение которого коррелирует с серой и железом, что отвечает фазе эрдита. После 4–8 ч гидротермальной обработки (табл. 1, образцы 3, 4) содержание Fe, Cu, S, Mg в материале достаточно постоянно, так как отдельные частицы халькопирита и валлериита достаточно сложно отличить ввиду близкого соотношения меди, железа и серы.

Электронно-микроскопические исследования материала (рис. 4), который представлен одной фазой валлериита (табл. 1, образец 6), показали, что распределение металлов однородное и их мольное соотношение соответствует введенному в синтез количеству. Частицы, согласно ПЭМ (рис. 5), имеют форму чешуек с латеральным размером 50–200 нм и толщиной порядка 20–40 атомных слоев. Плоская форма частиц отчетливо проявлялась при повороте столика на 30° [33]. По снимкам высокого разрешения было установлено, что межплоскостное расстояние в направлении [006] составило 1.1 нм.

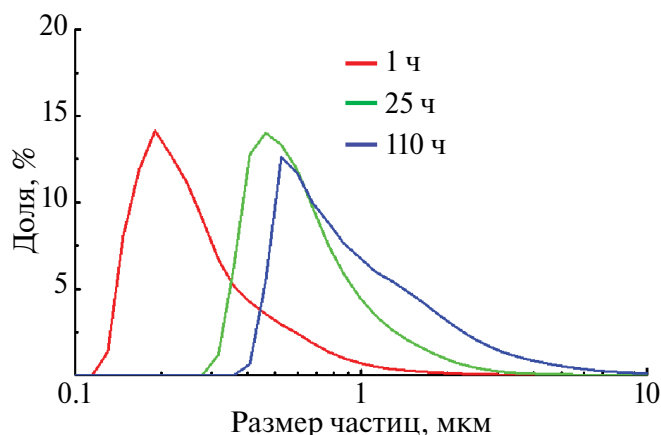


Рис. 2. Распределение частиц по размерам по результатам лазерной дифракции для образцов (табл. 1) с различным временем гидротермальной обработки.

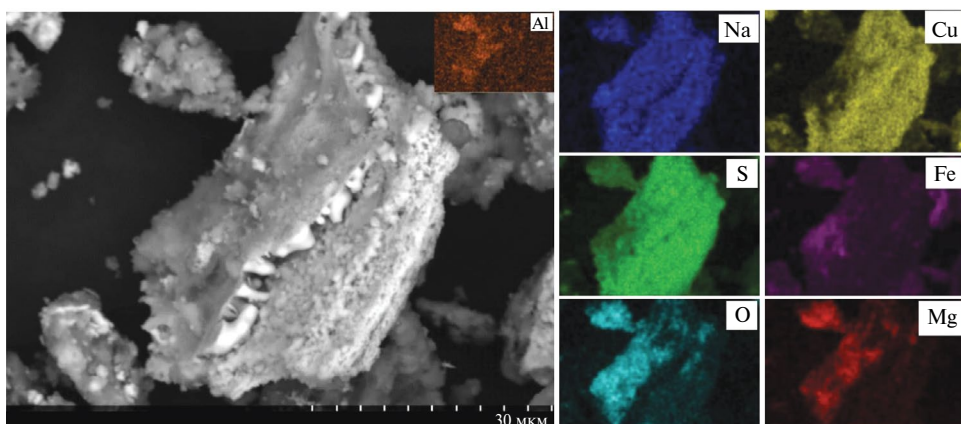


Рис. 3. СЭМ-изображение и карта распределения элементов образца 1 (табл. 1).

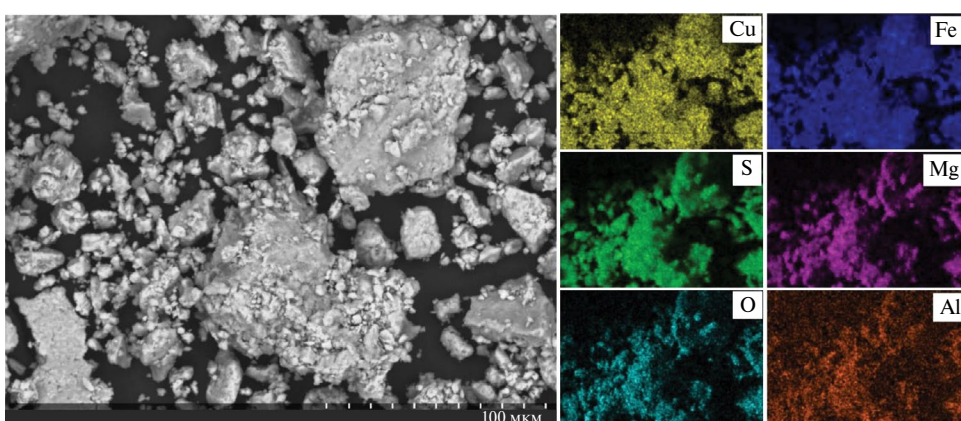


Рис. 4. СЭМ-изображение и карта распределения элементов образца 6 (табл. 1).

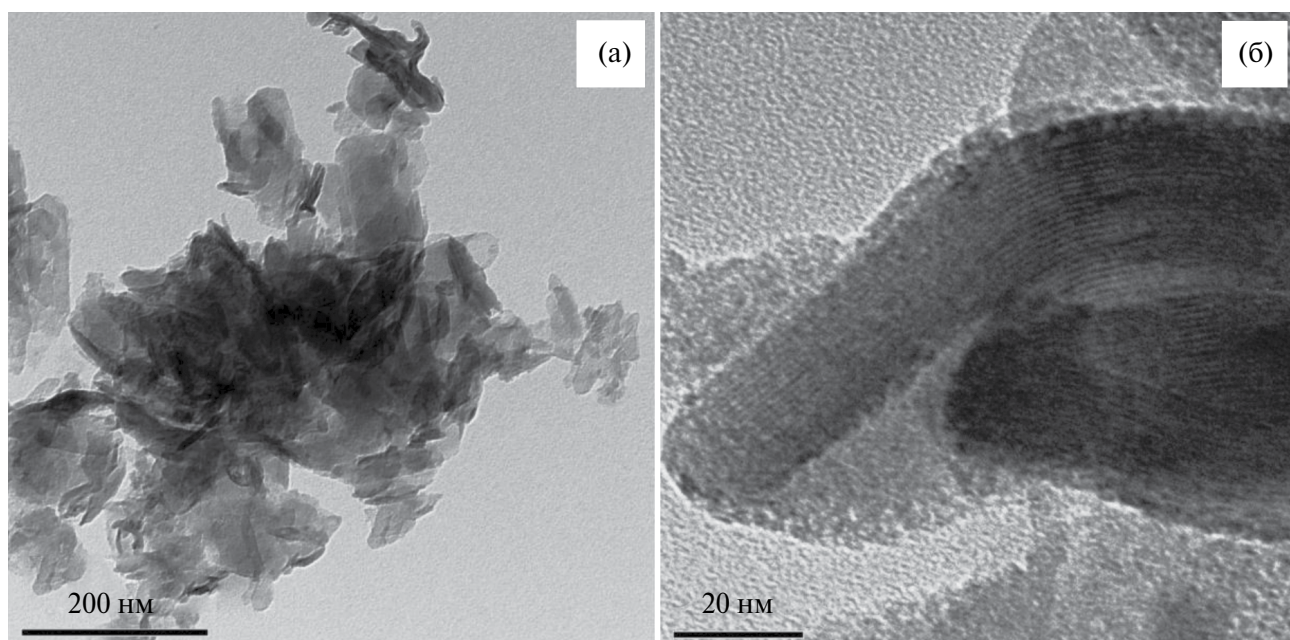


Рис. 5. ПЭМ-изображения с различным увеличением, образец 6.

Исследования методом РФЭ-спектроскопии (рис. 6) показали ряд отличий в материалах, полученных при различном времени гидротермальной обработки. С увеличением времени синтеза существенно снижается поверхностная концентрация алюминия, что, вероятно, связано с формированием гидроксидных слоев валлериита по структурному типу двойного слоистого гидроксида $(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2$ (табл. 2) [46, 47]. Поверхностное соотношение меди и железа, которое при малых временах гидротермальной обработки составляет 1 : 1, постепенно смещается в сторону меди. Поверхностные атомные соотношения элементов, рассчитанные по обзорным РФЭ-спектрам, несколько отличаются от объемного состава: доля магния и алюминия в поверхностных слоях выше. Отличия могут быть обусловлены окислением поверхности при промывке и сушке образцов. Следует ожидать, что фаза переслоенного сульфидно-гидроксидного материала (валлериита) должна отличаться более высокой стойкостью к окислению по срав-

нению с сульфидными фазами, так как сульфидные слои защищены гидроксидными. Также при малых временах гидротермальной обработки следует ожидать более низкой устойчивости материалов к окислению ввиду малых размеров частиц и высокой удельной поверхности.

Таблица 2. Поверхностные атомные соотношения основных металлов в образцах (табл. 1), рассчитанные из обзорных РФЭ-спектров (рис. 6а)

Образец	Поверхностное соотношение, ат. %			
	Fe	Cu	Mg	Al
1	13.2	13.0	46.9	26.9
2	13.9	13.0	54.8	18.3
4	14.5	13.4	58.1	14.0
5	13.0	16.7	53.6	16.7
6	11.6	17.7	59.5	11.2

РФЭ-спектры высокого разрешения линии $\text{Cu}2p$ практически идентичны для раз-

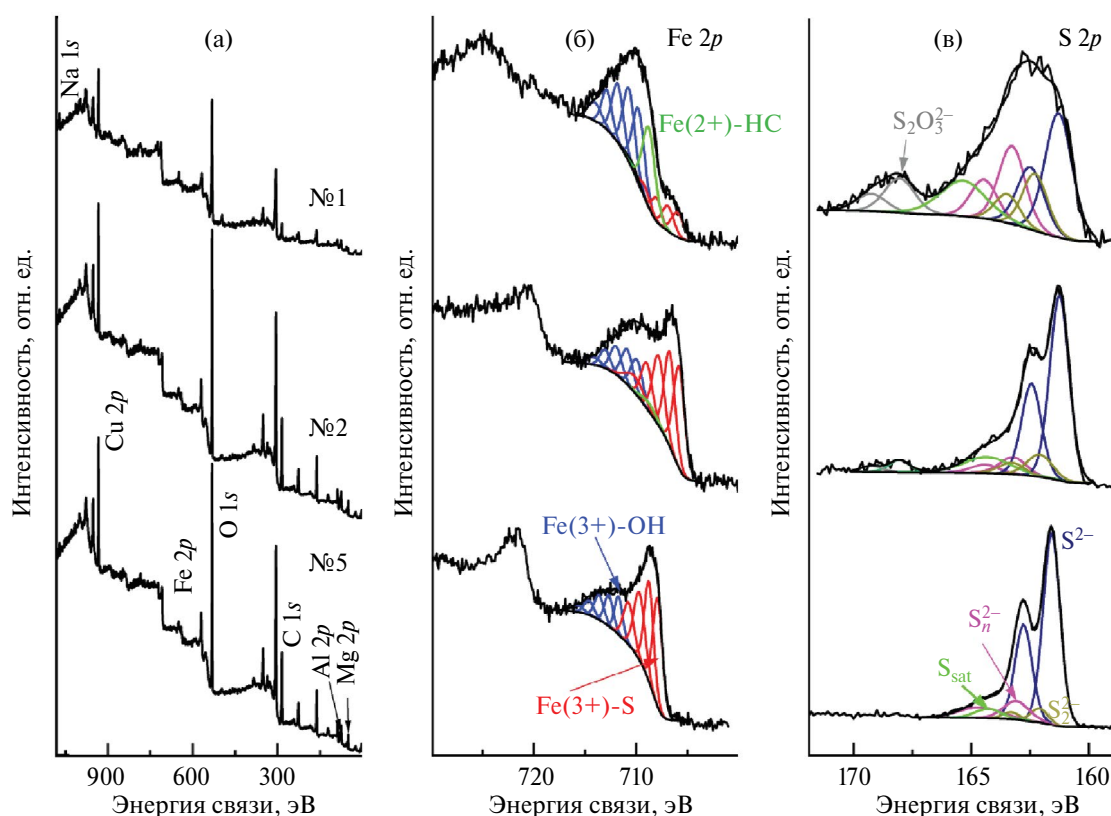


Рис. 6. РФЭ-спектры образцов с различным временем гидротермальной обработки (табл. 1): а – обзорные; б, в – высокого разрешения для линий $\text{Fe}2p$ и $\text{S}2p$; $\diamond$ – гематит Fe_2O_3 (PDF #89–0599), $\square$ – орикит $\text{CuFeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF #37–0413), $\bullet$ – халькопирит CuFeS_2 (PDF #83–0983), $\blacktriangledown$ – валлериит $\text{CuFeS}_2 \cdot 1.53[(\text{Mg}, \text{Al})(\text{OH})_2]$ (PDF #29–0554).

личных времен гидротермальной обработки, основной пик $\text{Cu } 2p_{3/2}$ имеет энергию связи 932.5 эВ, что характерно для сульфидов меди [33]. Линии $\text{Fe}2p$ в спектрах высокого разрешения (рис. 6б) могут быть аппроксимированы с использованием двух наборов мультиплетов из пяти линий с пиками самых низкоэнергетических компонент при 708 и 711–712 эВ, принадлежащими центрам Fe^{3+} , связанным с анионами S^{2-} и OH^- соответственно [33, 34]. В материале, полученном в течение 1 ч гидротермальной обработки, доминирует железо, связанное с гидроксидными группами, на которое приходится около 60 ат. % всего железа. Характерным отличием такого образца является наличие низкоспинового железа $\text{Fe}(2+)-\text{S}$, которое может присутствовать в аморфных не идентифицированных железосульфидных фазах. С увеличением времени гидротермальной обработки (рис. 6б) прослеживается рост доли железа, связанного с серой, который сопровождается снижением доли железа, связанного с гидроксидными группами. Данный факт обусловлен формированием на начальных этапах гидроксида железа, который затем вытесняется гидроксидом алюминия при его вхождении в структуру [33–37].

Спектры высокого разрешения линий $2p$ серы (рис. 6в) показывают снижение количества полисульфидной серы с ростом времени гидротермальной обработки. Это может быть связано с уменьшением удельной поверхности материала и, следовательно, сокращением количества сорбированной на поверхности окисленной серы. В образце

с малым временем гидротермальной обработки (№1 в табл. 1) обнаружена сера в виде тиосульфат-иона.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что замена сульфатных исходных соединений на нитратные также приводит к формированию валлериита. Существенных различий в фазовой чистоте и в составе поверхностных продуктов, по данным РФЭ-спектроскопии, по сравнению с “сульфатной” методикой не выявлено.

Получение валлериитов модификацией халькопирита. Ранее [27, 29] были сделаны попытки получить валлериит в гидротермальных условиях при высоких давлениях (до 1000 бар) и температурах до 700°C, используя в качестве прекурсора природный халькопирит. Несмотря на значительную продолжительность гидротермальной обработки (до 19 дней), образование валлериита сопровождалось формированием побочных фаз: пирротина, ковеллина, бемита, халькопирита и брусита [27].

В настоящей работе предложен простой способ модификации дисперсных частиц халькопирита при умеренных температурах и давлениях. После гидротермальной обработки в течение 18 ч раствора сульфатов железа и меди в присутствии сульфида натрия по указанной в экспериментальной части методике получается черный осадок. Согласно рентгенофазовому анализу (рис. 7а), материал представлял собой смесь фаз халькопирита, орикита ($\text{CuFeS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и незначительного количества магнетита, который, по всей видимости, образуется вследствие окисления сульфидных фаз при сушке материала.

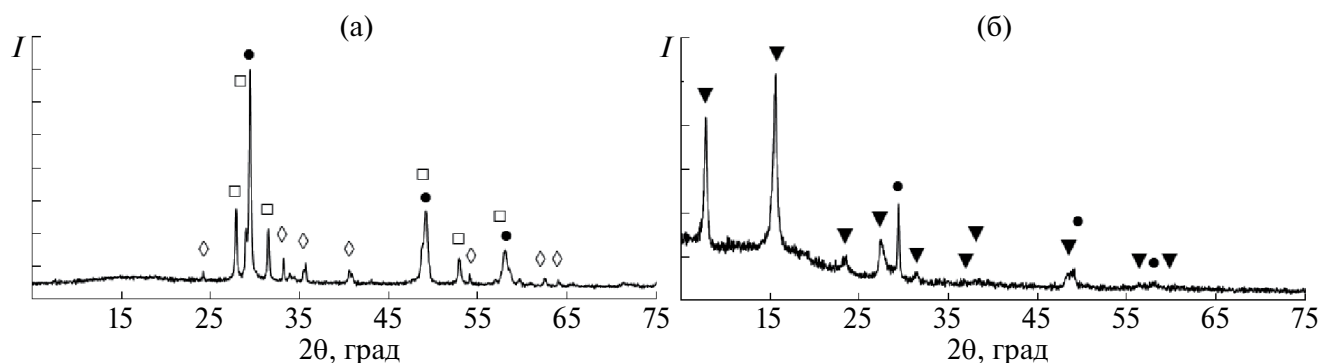


Рис. 7. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм: а – исходного халькопирита, б – продукта его гидротермальной обработки в среде сульфида натрия в присутствии гидроксидов Mg и Al.

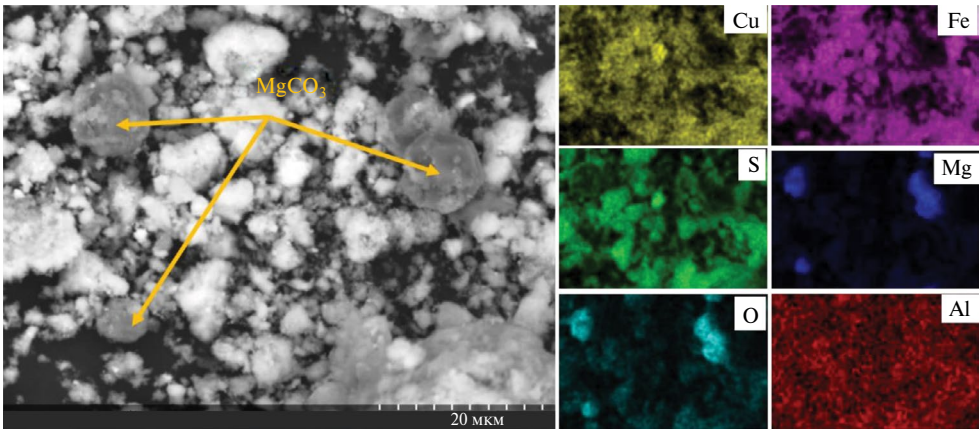
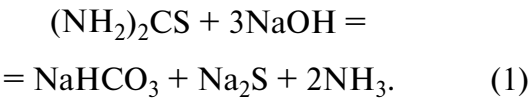


Рис. 8. СЭМ-изображение и карта распределения элементов образца 2 (табл. 3)

Дальнейшая гидротермальная обработка осадка в течение 40 ч с добавлением в автоклав свежесажженных гидроксидов магния и алюминия и насыщенного раствора сульфида натрия привела к образованию валлериита (~95%) с примесью халькопирита (рис. 76). Полученные результаты указывают на подвижность равновесия между сульфидами металлов, гидроксидами и валлериитом в гидротермальных условиях, что открывает широкие возможности его направленной модификации.

Получение валлериитов с использованием тиомочевины. Преимуществом использования тиомочевины в качестве источника серы вместо сульфида натрия является возможность контроля стехиометрического соотношения элементов, а существенным недостатком — повышенные давления в автоклаве за счет газообразных продуктов раз-

ложения. В случае избытка щелочи разложение тиомочевины схематично может быть записано уравнением



Щелочную среду, необходимую для разложения тиомочевины, обеспечивали введением гидроксида натрия или лития (табл. 3) с учетом расхода щелочи для образования гидроксидов магния и алюминия. В результате гидротермальной обработки в течение 50 ч происходит образование черного осадка, который, согласно РФА, состоит из фаз валлериита (~80 %) (PDF #29–0554), халькопирита (PDF #83–0983) и магнезита (PDF #83–1761). Методом СЭМ с рентгено-спектральным анализом показано образование сферических частиц карбоната магния

Таблица 3. Условия гидротермального синтеза с использованием тиомочевины ($t = 160\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 50\text{ ч}$) и результаты рентгенофазового анализа образцов

Образец	Количество прекурсоров, ммоль							Примечания
	$\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$\text{Li}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	NaOH	
1	2	2	15	2	0.1	50	—	$\text{pH}_{\text{кон}} 11.7$, черный осадок; РФА: валлериит, магнезит, халькопирит
2	2	2	15	2	0.1	—	50	$\text{pH}_{\text{кон}} 11.8$, черный осадок; РФА: валлериит, магнезит, халькопирит

с размерами около 5–10 мкм (рис. 8). Несмотря на загрязнение осадков примесными фазами, данный способ позволяет получать синтетические валлерииты с удовлетворительным выходом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что формирование фазы валлериита протекает через стадию образования промежуточных сульфидных соединений: эрдита, халькопирита и хейкокита. Образование фазы валлериита (~ 100 %) при 160°C происходит при продолжительности гидротермальной обработки от 25 до 70 ч. Увеличение продолжительности гидротермальной обработки приводит к появлению примесных фаз халькопирита и борнита.

Методом РФЭ-спектроскопии установлено, что первоначально алюминий находится в поверхностных слоях материала, а впоследствии его поверхностная концентрация снижается, что, по всей видимости, связано с замещением гидроксидного железа алюминием и сопровождается переходом железа в сульфидный слой. Формирование фазы валлериита происходит в случае использования как сульфатных солей, так и нитратных. В гидротермальных условиях равновесие между сульфидными минералами и гидроксидами подвижно, вследствие чего возможен переход халькопирита в валлериит.

В случае использования в качестве источника серы тиомочевины вместо сульфида натрия возможно образование фазы валлериита, однако в осадке обнаружены примесные фазы карбоната магния в виде сферических частиц диаметром 10–20 мкм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе использовано оборудование ИХХТ СО РАН, Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и Центра коллективного пользования СФУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22–13–00321, за исключением исследований методом сканиру-

ющей электронной микроскопии, которые были профинансированы в рамках проекта базового финансирования № FWES-2021–0014.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Roy S., Zhang X., Puthirath A.B., Meiyazhagan A., Bhattacharyya S., Rahman M.M., Babu G., Susarla S., Saju S.K., Tran M.K. Structure, Properties and Applications of Two-Dimensional Hexagonal Boron Nitride // *Adv. Mater.* 2021. V. 33. P. 2101589. <https://doi.org/10.1002/adma.202101589>
2. Urade A.R., Lahiri I., Suresh K.S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review // *JOM.* 2023. V. 75. P. 614–630. <https://doi.org/10.1080/10408430903505036>
3. Yang R., Fan Y., Zhang Y., Mei L., Zhu R., Qin J., Hu J., Chen Z., Ng Y.H., Voiry D. 2D Transition Metal Dichalcogenides for Photocatalysis // *Ang. Chem. Int. Ed.* 2023. V. 62. P. 202218016. <https://doi.org/10.1002/anie.202218016>
4. Высоцкий В.В., Дмитриев А.С., Михайлова И.А., Чернышова К.Ф., Суворова О.В., Ревина А.А. Графеновые нанохлопья и гибридные нанокомпозиты с наночастицами золота и серебра: оптические и тепловые свойства // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. Т. 69. № 1. P. 32–42
5. Geim A.K. Graphene: Status and Prospects // *Science.* 2009. V. 324. P. 1530–1534. <https://doi.org/10.1126/science.1158877>
6. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Перспективы применения графеновых наноматериалов: сорбенты, мембраны, газовые сенсоры (обзор) // *Журн. прикл. химии.* 2021. Т. 94. № 9. С. 1090–1103.
7. Klopogge J.T., Hartman H. Clays and the Origin of Life: The Experiments // *Life.* 2022. V. 12. P. 259. <https://doi.org/10.3390/life12020259>
8. Awad A.M., Shaikh S.M.R., Jalab R., Gulied M.H., Nasser M.S., Benamor A., Adham S. Adsorption of Organic Pollutants by Natural and Modified Clays: A Comprehensive Review // *Sep. Purif. Technol.* 2019. V. 228. P. 115719.

9. Long M., Wang P., Fang H., Hu W. Progress, Challenges, and Opportunities for 2D Material Based Photodetectors // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. P. 1803807. <https://doi.org/10.1002/adfm.201803807>
10. Hofmeister W., Von Platen H. Crystal Chemistry and Atomic Order in Brucite-related Double-layer Structures // *Crystallogr. Rev.* 1992. V. 3. P. 3–26. <https://doi.org/10.1080/08893119208032964>
11. Vahid Mohammadi A., Rosen J., Gogotsi Y. The World of Two-Dimensional Carbides and Nitrides (MXenes) // *Science*. 2021. V. 372. P. eabf1581. <https://doi.org/10.1126/science.abf1581>
12. Jiang J., Bai S., Zou J., Liu S., Hsu J.P., Li N., Zhu G., Zhuang Z., Kang Q., Zhang Y. Improving Stability of MXenes // *Nano Res.* 2022. V. 15. P. 6551–6567. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4312-8>
13. Kamysbayev V., Filatov A.S., Hu H., Rui X., Lagunas F., Wang D., Klie R.F., Talapin D.V. Covalent Surface Modifications and Superconductivity of Two-Dimensional Metal Carbide MXenes // *Science*. 2020. V. 369. P. 979–983. <https://doi.org/10.1126/science.aba8311>
14. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. Hydrotalcite-type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications // *Catal. Today*. 1991. V. 11. P. 173–301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
15. He Z., Que W. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, Properties, Synthesis and Recent Progress on Hydrogen Evolution Reaction // *Appl. Mater. Today*. 2016. V. 3. P. 23–56. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
16. Tedstone A.A., Lewis D.J., O'Brien P. Synthesis, Properties and Applications of Transition Metal-Doped Layered Transition Metal Dichalcogenides // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 1965–1974. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00430>
17. Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Velikanov D.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Vorobyev S.A., Volochaev M.V., Meira D.M. Valleriite, a Natural Two-Dimensional Composite: X-ray Absorption, Photoelectron, and Mössbauer Spectroscopy, and Magnetic Characterization // *ACS Omega*. 2021. V. 6. P. 7533–7543. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06052>
18. Mikhlin Y., Likhatski M., Borisov R., Karpov D., Vorobyev S. Metal Chalcogenide–Hydroxide Hybrids as an Emerging Family of Two-Dimensional Heterolayered Materials: An Early Review // *Materials*. 2023. V. 16. P. 6381. <https://doi.org/10.3390/ma16196381>
19. Evans H.T., Allmann R. The Crystal Structure and Crystal Chemistry of Valleriite // *Z. Krist.* 1968. V. 127. P. 73–93. <https://doi.org/10.1524/zkri.1968.127.16.73>
20. Nickel E.H., Hudson D.R. The Replacement of Chrome Spinel by Chromian Valleriite in Sulphide-Bearing Ultramafic Rocks in Western Australia // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1976. V. 55. P. 265–277. <https://doi.org/10.1007/BF00371337>
21. Jambor J.L. Coalingite from the Muskox Intrusion, Northwest Territories // *Am. Mineral.* 1969. V. 54. P. 437–447.
22. Pekov I.V., Yapaskurt, V.O., Polekhovsky Y.S., Vigasina M.F., Siidra O.I. Ekplexite (Nb,Mo)S₂(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}, Kaskasite (Mo,Nb)S₂(Mg_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x} and Manganokaskasite (Mo,Nb)S₂(Mn_{1-x}Al_x)(OH)_{2+x}, Three New Valleriite-Group Mineral Species From the Khibiny Alkaline Complex, Kola Peninsula, Russia // *Mineral. Mag.* 2014. V. 78. P. 663–679. <https://doi.org/10.1180/minmag.2014.078.3.14>
23. Soboleva S.V., Evstigneeva T.E., Boeva N.M., Bortnikov N.S. Crystal Structure of Yushkinite [(Mg_{0.60}Al_{0.30}V_{0.10})_{Σ1.0}(OH)₂][V_{0.875}S₂]: An Example of a Commensurate Combination of Brucite and Sulfide Layers // *Dokl. Earth Sci.* 2020. V. 491. P. 210–213. <https://doi.org/10.1134/S1028334X20040182>
24. Organova N.I., Drits V.A., Dmitrik A.L. Structural Study of T. Part I. The Isometric Variety // *Soviet Phys. Crystallogr.* 1973. V. 17. P. 667–671.
25. Mikhlin Y., Likhatski M., Romanchenko A., Vorobyev S., Tomashevich Y., Fetisova O., Bayukov O., Knyazev Y., Nemtsev I., Karasev S., Karacharov A., Borisov R. Valleriite-containing ore From Kingash Deposit (Siberia, Russia): Mössbauer and X-ray Photoelectron Spectroscopy Characterization, Thermal and Interfacial Properties // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2022. V. 15. P. 303–317. <http://dx.doi.org/10.17516/1998-2836-0294>
26. Harris D.C., Vaughan D.J. Two Fibrous Iron Sulfides and Valleriite from Cupros, With New Data on Valleriite // *Am. Mineral.* 1972. V. 57. P. 1037–1053.
27. Iishi K., Kato T., Takeno S. Syntheses of Valleriite // *Am. Mineral.* 1970. V. 55. P. 2107–2110.

28. Takeno S., Moh G.H. Syntheses of Selenian Valleriite // Mineral. Petrol. 1994. V. 50. P. 209–218. <https://doi.org/10.1007/BF01164606>
29. Hughes A.E., Kakos G.A., Turney T.W., Williams T.B. Synthesis and Structure of Valleriite, a Layered Metal Hydroxide/Sulfide Composite // J. Solid State Chem. 1993. V. 104. P. 422–436. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1178>
30. Chistyakova N.I., Gubaidulina T.V., Rusakov V.S. Mössbauer Investigations of Natural and Synthetic Tochilinite and Valleriite // Czech. J. Phys. 2006. V. 56. P. E123–E131.
31. Gubaidulina T.V., Chistyakova N.I., Rusakov V.S. Mössbauer Study of Layered Iron Hydroxysulfides: Tochilinite and Valleriite // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2007. V. 71. P. 1269–1272. <https://doi.org/10.3103/S106287380709016X>
32. Chistyakova N.I., Rusakov V.S., Gubaidulina T.V., Gapochka A.M., Bychkov A.Y. Mössbauer Investigations of Synthetic Valleriite // Hyperfine Interact. 2012. V. 208. P. 99–104. <https://doi.org/10.1007/s10751-011-0474-6>
33. Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Romanchenko A.S., Likhatski M.N., Karacharov A.A., Bayukov O.A., Knyazev Y.V., Velikanov D.A., Zharkov S.M., Krylov A.S., Krylova S.N., Nemtsev I.V. Synthesis and Characterization of Nanoscale Composite Particles Formed by 2D Layers of Cu–Fe Sulfide and Mg-Based Hydroxide // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. P. 9621–9634. <https://doi.org/10.1039/D2TA00877G>
34. Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Likhatski M.N., Bajukov O.A., Knyazev Y.V., Zharkov S.M., Vorobyev S.A., Tomashevich Y.V., Ivaneeva A.D., Karacharov A.A., Karpov D.V., Velikanov D.A., Rautskii M.V., Smolyakov D.A., Tarasov A.S. Facile Synthesis and Selected Characteristics of Two-Dimensional Material Composed of Iron Sulfide and Magnesium-Based Hydroxide Layers (Tochilinite) // New J. Chem. 2023. V. 47. P. 11869–11881. <https://doi.org/10.1039/D3NJ00758H>
35. Likhatski M.N., Borisov R.V., Fetisova O.Yu., Ivaneeva A.D., Karpov D.V., Tomashevich Ye.V., Karacharov A.A., Vorobyev S.A., Mazurova E.V., Mikhlin Yu.L. Specificity of Thermal Stability and Reactivity of Two-Dimensional Layered Cu–Fe Sulfide – Mg-Based Hydroxide Compounds (Valleriites) // ACS Omega. 2023. V. 8. № 39. P. 36109–36117. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c04274>
36. Карачаров А.А., Лухацкий М.Н., Борисов Р.В., Томашевич Е.В., Воробьев, С.А. Жарков С.М. Модификация поверхности синтетического валлериита наночастицами золота: роль специфической адсорбции и дзета-потенциала // Коллоидный журн. 2024. Т. 86. № 1. С. 40–51.
37. Karacharov A.A., Borisov R.V., Mikhlin Y.L., Likhatski M.N., Teremova M.I., Gurevich Y.L. The Study of Bacterial Leaching of Synthetic Valleriite-Containing Materials // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2023. V. 16. P. 300–311
38. McCollom T.M., Hoehler T., Fike D.A., Houghton J.L., Bell A., Klein F., Moskowitz B., Solheid P. Formation of Mixed-Layer Sulfide-Hydroxide Minerals from the Tochilinite-Valleriite Group During Experimental Serpentinization of Olivine // Am. Mineral. 2024. V. 109. № 1. P. 61–72. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8625>
39. Bolney R., Grosch M., Winkler M., van Slagteren J., Weigand W., Robl C. Facile Synthesis and Characterization of Pure Tochilinite-like Materials from Nanoparticulate FeS // Z. Für Anorg. Allg. Chem. 2022. V. 648. P.e202200219. <https://doi.org/10.1002/zaac.202200219>
40. Zhou X., Wang L., Fan X., Wilfong B., Liou S.C., Wang Y., Zheng H., Feng Z., Wang C., Rodriguez E.E. Isotope Effect Between H₂O and D₂O in Hydrothermal Synthesis // Chem. Mater. 2020. V. 32. P. 769–775. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04121>
41. Meng X., Jing X., Cheng J., Tang H., Chen X., Zhou X., Li L. Facile Phase Control of Solution-Processed Copper Iron Sulfide Nanocrystals for a Low-Cost Self-Powered NIR Photodetector with Fast Response // ACS App. Nano Mater. 2024. V. 7. № 7. P. 8175–8185. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c00709>
42. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Лухацкий М.Н., Жижяев А.М., Кирик С.Д. Гидротермальный синтез наноразмерных частиц Ir и Ir–Pd на углеродных нанотрубках // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 6. С. 1164–1172.
43. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижяев А.М., Кирик С.Д., Михлин Ю.Л. Характеристики наночастиц металлического иридия, синтезированных

- ных в гидротермальных условиях // Неорг. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 225–232. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22020038>
44. Zhang J., Li T., Li B., Zhang S., Dou Y., Yuan Q., Wu Yu., Han J. Erdite NaFeS_2 as a New Anode Material for Lithium-Ion Batteries // ACS Sustain. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 32. P. 10666–10674. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02806>
45. Balaji K.R., Hardian R., Kumar V.D., Viswanatha R., Kumar S., Kumar S., Singh A., Santosh M.S., Szekely G. Composite Nanofiltration Membrane Comprising One-Dimensional Erdite, Two-Dimensional Reduced Graphene Oxide, and Silkworm Pupae Binder // Mater. Today Chem. 2021. V. 22. P. 100602. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100602>
46. Mascolo G., Marino O. A New Synthesis and Characterization of Magnesium-Aluminium Hydroxides // Mineral Mag. 1980. V. 43. P. 619–621. <https://doi.org/10.1180/minmag.1980.043.329.09>
47. Агафонов А.В., Шибеева В.Д., Краев А.С., Сироткин Н.А., Тумов В.А., Хлюстова А.В. Влияние метода синтеза слоистых двойных гидроксидов Ni–Al на их диэлектрические свойства // Журн. неорг. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 4–9. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600967>
48. Агафонов А.В., Сироткин Н.А., Тумов В.А., Хлюстова А.В. Плазменно-растворный синтез слоистых двойных гидроксидов Zn–Al // Неорг. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1177–1183. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2211001X>

УДК 677.523: 677.017.42+677.019.35

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА КАРБИДОКРЕМНИЕВОГО ВОЛОКНА

© 2024 г. Д. В. Валяев^{1,2}, М. А. Голосов¹, В. В. Лозанов^{1,2, *}, Н. И. Бакланова¹

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

²Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 1

*e-mail: lozanov.25@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 19.04.2024 г.

Принята к публикации 19.04.2024 г.

Исследовано влияние термообработки в окислительной среде и в вакууме на свойства карбидокремниевое волокна отечественного производства. Исходные и прогретые в вакууме и на воздухе волокна были исследованы комплексом физико-химических методов, включая сканирующую электронную микроскопию, КР- и ИК-спектроскопию, рентгенофазовый анализ. Изучена кинетика окисления волокна на воздухе в интервале 900–1000 °С. Энергия активации реакции окисления составила 72.0 ± 7.8 кДж/моль. Определены прочность на растяжение исходных и прошедших термообработку в разных средах волокон. Установлено, что термообработка в вакууме и окислительной среде приводит к существенной деградации свойств волокна.

Ключевые слова: карбид кремния, волокно, окисление, прочность

DOI: 10.31857/S0002337X24050034, EDN: MXDSRN

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиционные материалы, армированные карбидокремневыми волокнами, в частности, SiC/SiC-композиции, обладают высокой окислительной и термической стойкостью, благодаря чему могут использоваться в окислительной среде при высоких температурах. Они находят применение в авиакосмической промышленности, ядерной энергетике и других областях и признаны одними из наиболее перспективных материалов для высокотемпературных приложений [1–3].

Композиционный материал, армированный волокнами, может проявлять повышенную по сравнению с монокристаллической керамикой трещиностойкость и псевдопластичный характер разрушения за счет отклонения матричных трещин на границе матрица/волокно и вытягивания волокон [2]. Карбидокремниевые волокна влияют не только

на механические свойства композиционных материалов, но и на их жаростойкость и жаропрочность. Известно, что окисление и воздействие высоких температур приводят к ухудшению прочностных свойств SiC-волокон, что в конечном счете может негативно отразиться на свойствах композита как целого [2,4–7]. Деградация прочности волокон сильно зависит от их состава и микроструктуры, которые в свою очередь напрямую зависят от технологических параметров производства волокон. Именно поэтому важно исследовать влияние высоких температур и окислительной среды на разные марки SiC-волокон, полученных различными производителями [2].

Существует множество работ, посвященных исследованию окисления и деградации прочности зарубежных SiC-волокон, таких как Nicalon (Nippon Carbon, Япония), Tyranno (Ube Industries, Япония), KD

(National University of Defense Technology, Китай) и другие [7–12]. Было показано, что воздействие высоких температур может приводить к изменению микроструктуры волокон, включая их окисление, рост зерен SiC и частиц свободного углерода, разложение аморфной SiC_xO_y -фазы, входящей в состав волокна [2,6]. Эти и другие факторы в совокупности приводят к уменьшению прочности волокна.

Данная работа направлена на исследование влияния температурного воздействия и окислительной среды на свойства карбидокремниевых волокон отечественного производства (АО “Композит”). Для выполнения этой цели, во-первых, была получена зависимость прочности волокна от времени выдержки при температуре 1000 °С на воздухе и в вакууме; во-вторых, были рассчитаны кинетические параметры окисления волокна в интервале 900–1000 °С. Исходные волокна и волокна, подвергшиеся воздействию температуры и окислительной среды, были охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы карбидокремниевые волокна производства АО “Композит”. Волокна получены путем пиролиза кремнийорганического полимера. Количество филаментов в пучке – 450 шт. Перед исследованием кинетики окисления, с SiC-волокон предварительно удаляли ап-прет выдерживанием их в CCl_4 в течение суток с последующей сушкой на воздухе. Далее волокна нарезали на отрезки по 10 см, укладывали в кварцевую лодочку и помещали в кварцевый трубчатый реактор. Прогрев волокон со скоростью 600 °С/ч до 1000 °С осуществляли при непрерывном вакуумировании (~1.6 Торр) в течение 2–28 ч. После каждого прогрева в вакууме измеряли диаметр элементарных волокон и их прочность на растяжение. Окисление карбидокремниевых волокон проводилась на воздухе при 900, 950 и 1000 °С в течение 2 ч и от 4 до 28 ч с интервалом в 4 ч. Волокна помещали в предварительно нагретый до необходимой температуры реактор. После каждого про-

грева на воздухе измеряли изменение массы образца для дальнейшего расчета кинетических параметров окисления. Скорость нагрева составляла 600 °С/ч.

Кинетические параметры окисления были рассчитаны по двум моделям: Zhu et al. [8] и Deal & Grove [13], разработанным для цилиндрических SiC-волокон и плоских образцов кремния соответственно.

Модель Zhu et al. [8] представлена следующим уравнением:

$$2F\left(2 - \frac{x}{R}\right)x + E\left[(2R - x)x + 2(R - x)^2 \ln\left(1 - \frac{x}{R}\right)\right] + 4x = Gt. \quad (1)$$

Здесь x – толщина оксидного слоя, t – время; E , F , G – параметры, постоянные при данной температуре. Параметры E , F и G определяются следующим образом: $E = \frac{k}{D}$, где k – константа скорости реакции; D – коэффициент диффузии кислорода через оксидный слой; $F = \frac{k}{h}$, где h – коэффициент газопереноса; $G = \frac{4kC}{N}$, где C – равновесная концентрация кислорода, N – количество молекул кислорода, необходимое для формирования единицы объема слоя оксида (1/см³).

Модель Deal & Grove [13] представлена следующим уравнением:

$$x^2 + Ax = B(t + \tau). \quad (2)$$

Здесь B – параболическая константа скорости, $\frac{B}{A}$ – линейная константа скорости, $\tau = \frac{x_0^2 + A \times x_0}{B}$ – сдвиг по времени, учитывающий начальную толщину оксидного слоя x_0 .

При большом времени окисления $t \gg \frac{A^2}{4B}$ и $t \gg \tau$ формула (2) сводится к параболическому виду [13]:

$$x^2 = Bt. \quad (3)$$

В обеих моделях в качестве экспериментальных данных выступает толщина оксидного слоя, которая может быть оценена посредством измерения изменения массы волокна в процессе окисления и последующего пересчета в толщину оксидного слоя по формуле [5]

$$x = \frac{\Delta m \times \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\Delta M}}{\rho_{\text{SiO}_2} \times S}. \quad (4)$$

Здесь Δm — изменение массы образца, M_{SiO_2} — молярная масса SiO_2 , ΔM — изменение молярной массы при образовании одного моля SiO_2 , S — площадь поверхности волокна, ρ_{SiO_2} — плотность SiO_2 . Важно отметить, что величина ΔM напрямую зависит от стехиометрии реакции, другими словами — от состава волокна.

Пренебрегая окислением концов волокна, данную формулу можно переписать в следующем виде:

$$x \approx \frac{\Delta m}{m} \times \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\Delta M} \times \frac{\rho_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \times \frac{R}{2}. \quad (5)$$

Здесь m — изначальная масса волокна, ρ_{SiC} — плотность волокна, R — радиус волокна. Такое приближение оправдано тем, что боковая поверхность волокна на несколько порядков превышает площадь торцов волокна [8]. Кинетические параметры окисления рассчитывались исходя из изменения массы волокна при нагреве на воздухе при 900, 950 и 1000 °С.

Диаметр волокон измеряли методом лазерной интерферометрии на длине волны излучения 640 нм (ГОСТ 32666–2014). Прочность на растяжение определяли на испытательной машине Instron 5944 (США) в соответствии с ГОСТ Р 57603–2017. Вклеенное в рамку волокно фиксировалось в зажимах испытательной машины и подвергалось растяжению. Испытуемая длина волокна — 10 мм, скорость растяжения — 1 мм/мин. Экспериментальные данные по прочности элементарных волокон были статистически обработаны бимодальным распределением Вейбулла.

Морфология исходных и окисленных волокон была исследована с использованием

сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3 (Tescan, Чехия). Спектры комбинационного рассеяния (КР) были записаны с использованием спектрометра, совмещенного с оптическим микроскопом LabRam HR Evolution (Horiba Scientific, Япония). Длина волны лазерного возбуждения — 633 нм. ИК-спектры волокон, растертых в порошок и смешанных с KBr, снимали на спектрометре Tensor II (Bruker, США). Дифрактограммы измельченных в агатовой ступке волокон были записаны на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, США) с характеристическим излучением CuK_α ($\lambda_1=1.54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2=1.54439 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta = 15^\circ\text{--}110^\circ$. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения Toras 4.2 и кристаллографических файлов из базы данных ICSD (2006 г.) для α -кварца (#73071), β -SiC (#28389), графита (#66465).

Элементный микроанализ волокон проводили на сканирующем электронном микроскопе SU8220 (Hitachi Ltd., Япония), оснащенном энергодисперсионными (ЭДС) детекторами QUAD и Quantax 60 (Bruker, USA) при ускоряющем напряжении 6 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) было измерено соотношение элементов в исходных карбидокремниевых волокнах в двух различных конфигурациях: точечное измерение для одиночных SiC-волокон (6 измерений) и измерение с области из нескольких волокон (3 измерения). Среднее значение состава SiC-волокон по всем измерениям при 6 кВ составило $\text{Si}_{0.365}\text{C}_{0.509}\text{O}_{0.126}$. Принимая во внимание более высокое значение содержания кислорода, чем заявленное производителем, для дальнейших расчетов был использован средний состав, полученный методом ЛРСА. На рис. 1 представлены сводные литературные данные элементных составов (ат. %) наиболее известных марок карбидокремниевых волокон [14, 15]. Видно, что состав волокна производства АО “Композит” наиболее близок к составам волокон мар-

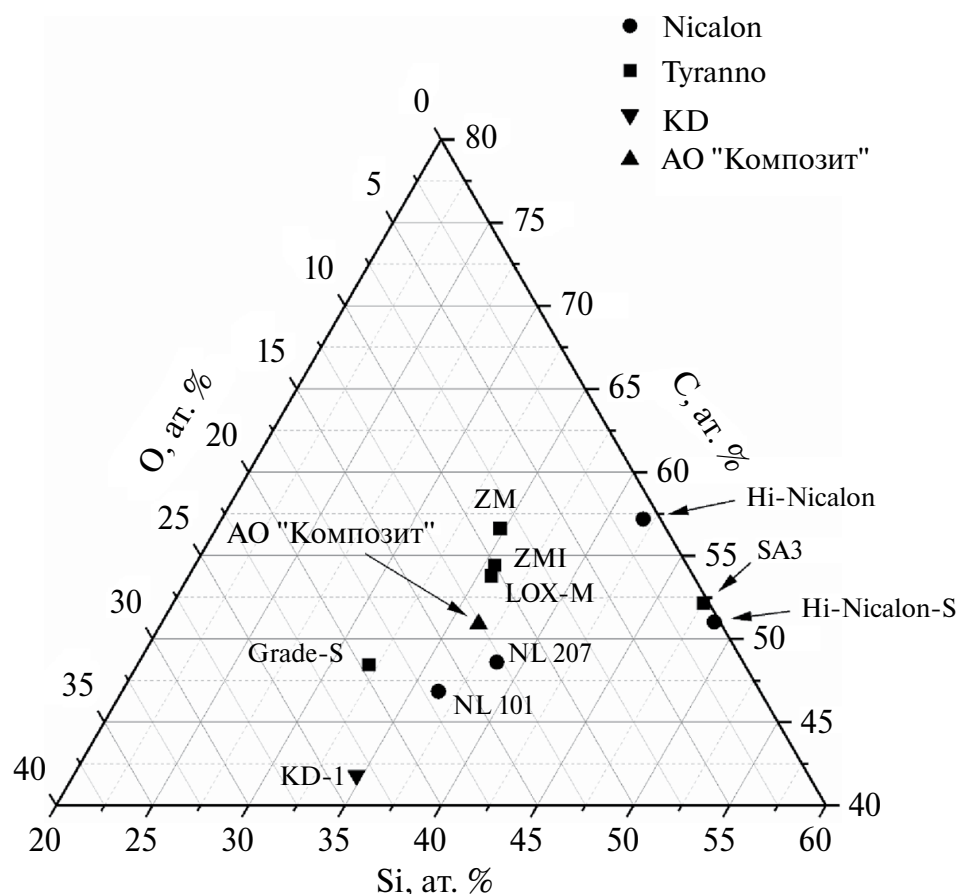


Рис. 1. Диаграмма Si—C—O атомного состава карбидокремниевых волокон [14, 15].

ки Tyranno Loх-M (Ube Industries, Япония) и Nicalon NL207 (Nippon Carbon, Япония).

По данным РФА (рис. 2а), в составе исходного волокна присутствует фаза β -SiC. Дополнительно на дифрактограмме наблюдается узкий рефлекс при $2\theta \sim 26.7^\circ$, который можно отнести к примесной фазе SiO_2 (агат), появившейся в образце после измельчения волокна в агатовой ступке. Определенный по формуле Шеррера размер кристаллитов β -SiC составил ~ 2.80 нм. В КР-спектре (рис. 2б) исходных волокон наблюдаются пики D , G и $2D$ (1323 , 1600 и 2623 см^{-1} соответственно), относящиеся к углеродной фазе, а также пик 861 см^{-1} , относящийся к SiC-фазе [16–18]. В ИК-спектре исходного волокна наблюдается несколько полос, среди прочих относящихся к деформационным и валентным колебаниям связей Si—O и Si—O—Si (рис. 2в), что подтверждает наличие кислорода в составе исходного волокна. В спектре также присутствуют полосы, относящиеся

к валентным и деформационным колебаниям C—H-связей [19–22]. Их присутствие может быть связано, например, с остатками кремнийорганического прекурсора.

На рис. 3а представлен СЭМ-снимок исходных карбидокремниевых волокон. Видно, что поверхность волокон гладкая, крупные дефекты редки. Диаметры исходных волокон, взятых из разных катушек, в двух выборках по 121 и 124 штуки элементарных волокон составили 12.6 ± 0.4 мкм и 13.5 ± 0.5 мкм соответственно. Различие может быть связано с некоторой нестабильностью экспериментальных параметров получения волокон. Таким образом, по фазовому и элементному составу, по морфологическим особенностям поверхности, а также диаметру карбидокремниевое волокно, разработанное отечественными производителями, наиболее близко стоит к волокнам первого поколения зарубежных производителей (рис. 1).

Для определения влияния времени термообработки на свойства карбидокремниевых волокон были найдены значения прочности волокон в зависимости от времени воздействия. Для изучения поведения волокон в ходе термообработки была выбрана температура 1000 °С как максимальная температура эксплуатации SiC-волокон первого поколения, рекомендованная зарубежными производителями. По данным РФА, кроме фазы β -SiC, ранее обнаруженной в составе исходного волокна, после прогрева волокна при 1000 °С в вакууме в течение 28 ч никаких новых кристаллических фаз не наблюдается (рис. 2а). Размер кристаллитов β -SiC составил 2.77 нм. В ИК-спектре прогретого волокна наблюдается исчезновение полос, относящихся к колебаниям C–H-связей, однако полосы, относящиеся к колебаниям Si–O–Si-связей, сохраняются (рис. 2в). На рис. 3б представлен СЭМ-снимок прогретого в вакууме волокна. После прогрева на поверхности волокна наблюдаются новообразования в виде крупных зерен, появление которых, возможно, связано с частичным окислением поверхности волокна из-за недостаточно высокого вакуума.

Одним из наиболее чувствительных к воздействию температуры свойств карбидокремниевых волокон является их прочность на растяжение [12]. В настоящей работе были получены экспериментальные данные по прочности на растяжение элементарных волокон, обработанных при 1000 °С в вакууме в течение разного времени. Экспериментальные данные хорошо описываются бимодальным распределением Вейбулла по следующему уравнению [23]:

$$F(\sigma) = a \left(1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_1}\right)^{m_1}} \right) + (1 - a) \left(1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_2}\right)^{m_2}} \right). \quad (6)$$

Здесь F — вероятность разрушения образца при заданном напряжении σ ; σ_1 , σ_2 — масштабные параметры (в ГПа), т.е. напряжения, при которых разрушаются 63.2% образцов; m_1 , m_2 — модули Вейбулла (меры дисперсии данных), a — доля образцов, содержащих только один тип дефектов.

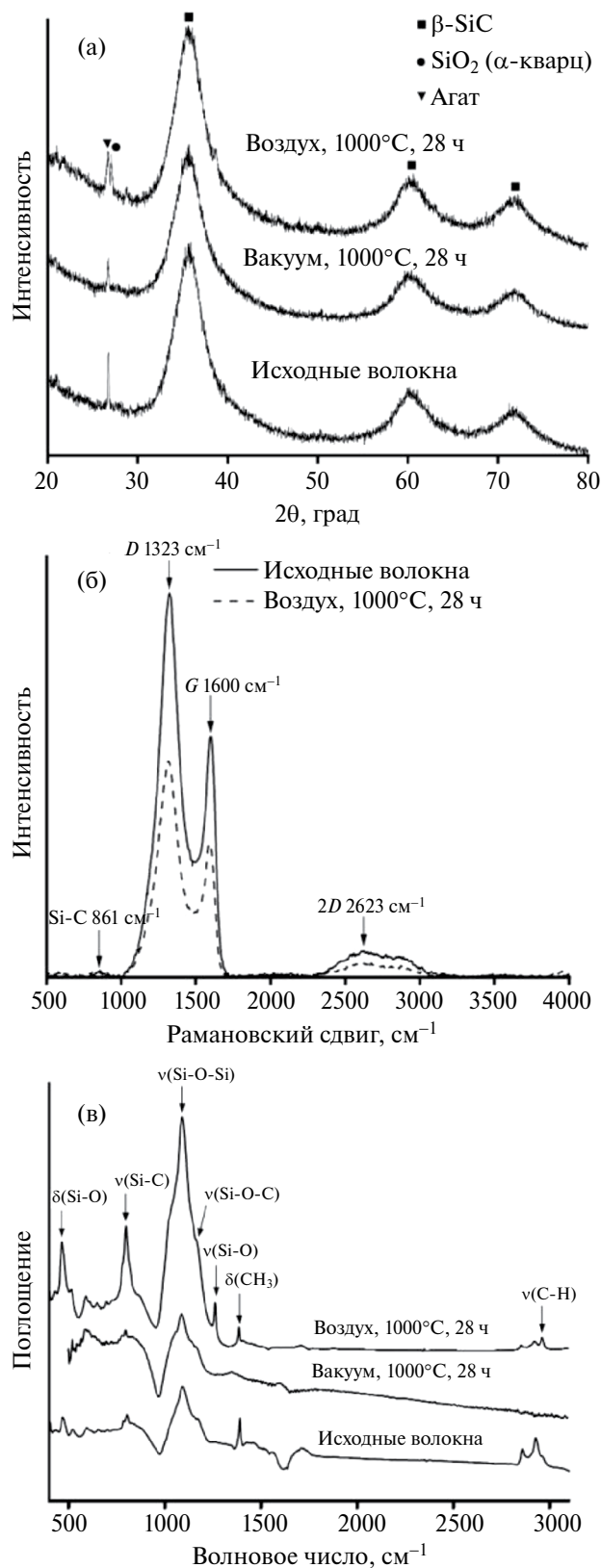


Рис. 2. Дифрактограммы (а), КР-спектры (б) и ИК-спектры (в) исходных, прогретых в вакууме (1000 °С, 28 ч) и окисленных (1000 °С, 28 ч) карбидокремниевых волокон.

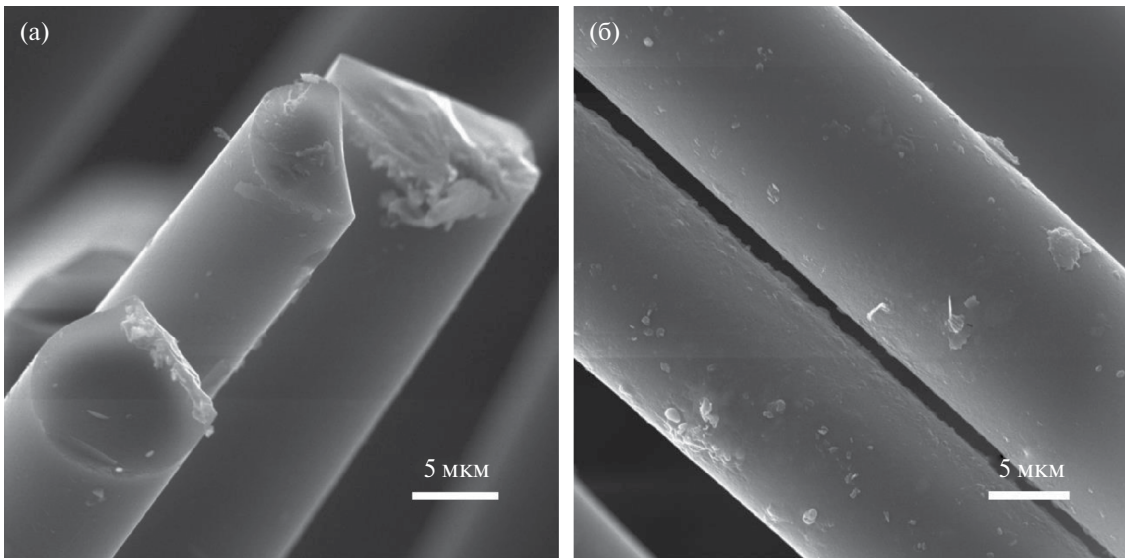


Рис. 3. СЭМ-снимки исходных (а) и прогретых в вакууме (1000°С, 28 ч) (б) карбидокремниевых волокон.

В табл. 1 приведены средние диаметры, объем выборки исходных и прогретых при 1000°С в вакууме волокон (средний диаметр 13.5 мкм) в зависимости от времени выдержки, а также статические параметры бимодального распределения Вейбулла. Анализ данных показывает, что при обработке в вакууме диаметр волокон меняется в пределах погрешности. Средняя прочность исходных волокон составила 1.43 ± 0.08 ГПа, что гораздо ниже, чем у зарубежных аналогов первого поколения, прочность которых составляет ~ 3 ГПа [14]. С увеличением времени выдержки, во-первых, увеличивается доля низкопрочных волокон a ; во-вторых, уменьшаются модули Вейбулла m_1 и m_2 , что говорит об увеличении дисперсии прочности

вследствие образования дополнительных дефектов; в-третьих, уменьшается характеристическая прочность σ . Большая погрешность некоторых параметров может быть объяснена недостаточно большим размером выборки, при увеличении которого погрешность уменьшается [24]

Остаточная прочность (в процентах от исходной величины) после прогрева в течение 28 ч составила 70%. Основными факторами, снижающими прочность волокна, считаются рост зерен β -SiC, разложение аморфной фазы SiC_xO_y и возникновение термического напряжения из-за несоответствия коэффициентов термического расширения (КТР) SiC, графита и SiO_2 [2,7]. Из литературных данных следует, что рост зерен β -SiC и раз-

Таблица 1. Модули Вейбулла (m_1 и m_2), характеристические прочности (σ_1 и σ_2), а также доли низкопрочных волокон в выборке (f) для SiC-волокон, обработанных в вакууме при 1000°С, в зависимости от времени

Время прогрева, ч	N. шт.	Средний диаметр*, мкм	Средняя прочность**, ГПа	m_1	m_2	σ_1 , ГПа	σ_2 , ГПа	a , %
0	92	13.5 ± 0.5	1.43 ± 0.08	11.5 ± 1.3	3.93 ± 0.09	1.518 ± 0.008	1.584 ± 0.004	15.7 ± 2.9
4	89	12.8 ± 0.2	1.32 ± 0.10	18 ± 3	3.12 ± 0.03	1.011 ± 0.008	1.502 ± 0.005	8.7 ± 0.9
12	84	13.2 ± 0.3	1.26 ± 0.09	7.1 ± 0.9	2.98 ± 0.05	1.180 ± 0.018	1.442 ± 0.010	16 ± 3
24	92	13.7 ± 0.3	1.13 ± 0.07	7.8 ± 0.5	4.29 ± 0.11	0.780 ± 0.005	1.344 ± 0.006	18.0 ± 1.3
28	85	13.7 ± 0.3	1.00 ± 0.07	4.06 ± 0.20	2.37 ± 0.24	1.040 ± 0.009	1.33 ± 0.12	77 ± 10

*Среднее арифметическое значение.

**Среднее арифметическое значение прочности элементарных волокон.

ложение фазы SiC_xO_y обычно происходят при температурах выше 1200°C , поэтому вкладом данных процессов в снижение прочности можно пренебречь [2]. Таким образом, наибольший вклад в снижение прочности после термической обработки при 1000°C , по-видимому, вносит несоответствие КТР, а также частичное окисление волокна.

Для определения влияния окислительной среды на карбидокремниевые волокна была изучена кинетика окисления и определены значения прочности волокон в зависимости от времени воздействия. По данным РФА, кроме фазы $\beta\text{-SiC}$, обнаруженной в составе исходного волокна, после окисления волокна на воздухе при 1000°C в течение 28 ч появляется также фаза α -кварца (рис. 2а). Оценка размера кристаллитов (2.81 нм) показала отсутствие роста зерен SiC при

окислении при 1000°C . В КР-спектре окисленных волокон также наблюдаются пики, относящиеся к углеродной фазе (1323, 1600 и 2623 см^{-1} — пики *D*, *G* и 2*D* соответственно) и к SiC-фазе (рис. 2б). Отличительной особенностью КР спектра окисленного волокна (1000°C , 28 ч) является падение интенсивности пиков углеродной фазы, что можно объяснить окислением углерода с образованием летучих компонентов. В ИК-спектрах окисленного волокна наблюдаются те же полосы, что и в спектре исходного, однако их интенсивность выше по сравнению с исходным (рис. 2в). Падение интенсивности полос в области $2800 - 3000\text{ см}^{-1}$ предсказуемо и связано с окислением C—H-связей. Согласно данным СЭМ, окисление волокна на воздухе (1000°C , 28 ч) приводит к формированию сплошного оксидного слоя (рис. 4).

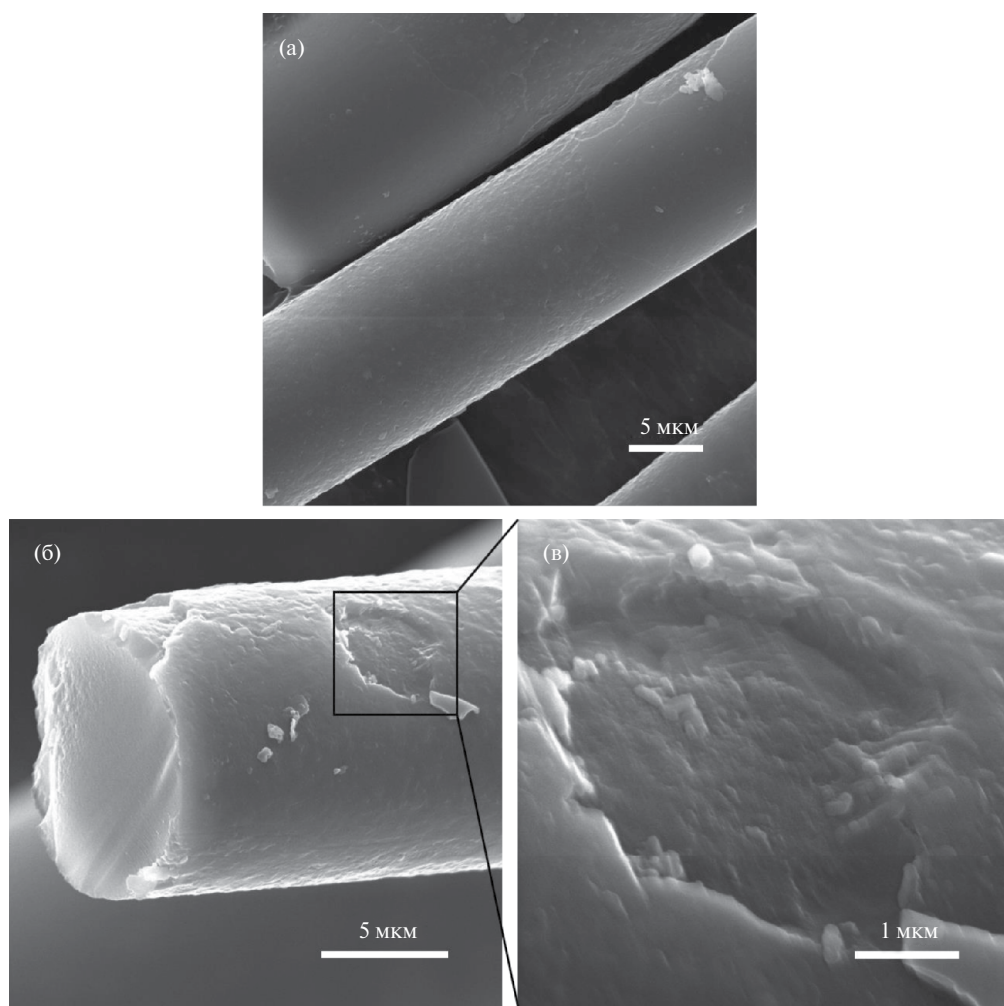


Рис. 4. СЭМ-снимки окисленных (1000°C , 28 ч) волокон: (а) — общий вид, (б) — поверхность, (в) — детали окисленного слоя.

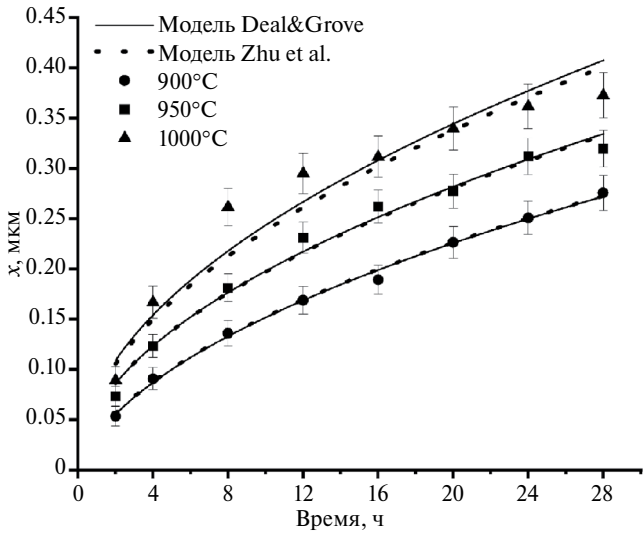


Рис. 5. Аппроксимация зависимости толщины окисленного слоя от времени уравнениями Zhu et al. и Deal & Grove.

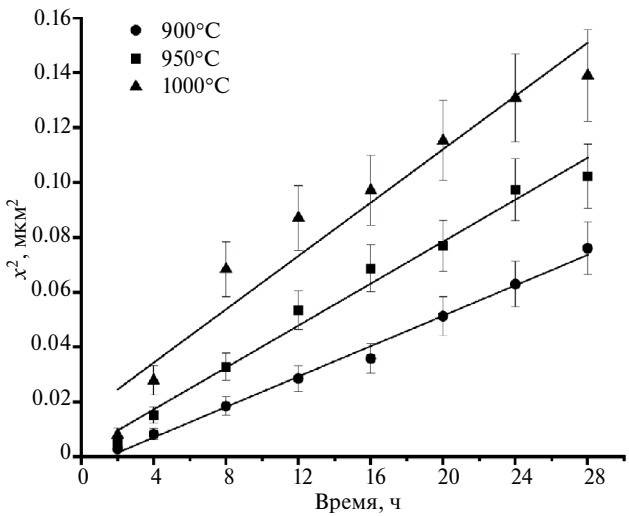


Рис. 6. Аппроксимация параболическим законом зависимости толщины оксидного слоя от времени.

В некоторых местах можно наблюдать его отслоение (рис. 4б). На сколе можно видеть, что оксидный слой состоит из округлых зерен диаметром 100–200 нм (рис. 4в).

Нами были определены кинетические параметры реакции окисления волокна. Начальные массы пучков волокон были равны 0.6148 г (900°C), 0.6566 г (950°C) и 0.4211 г (1000 °C). Зависимости изменения массы от времени выдержки при окислении на воздухе при температурах 900, 950 и 1000°C были переведены в изменение толщины оксидного слоя в соответствии с формулой (5). Плотности SiC и SiO₂ принимались равными 3.2 и 2.65 г/см³ соответственно. Полученные зависимости толщины оксидного слоя были аппроксимированы кинетическими моделями Zhu et al. [8] и Deal & Grove [13]. График представлен на рис. 5, а полученные кинетические параметры приведены в табл. 2. Видно, что обе модели хорошо описывают

экспериментальные данные. Согласно данным [4], это справедливо до тех пор, пока толщина оксидного слоя не будет превышать ~4 мкм при диаметре волокна 12 мкм, что достигается при окислении в течение нескольких тысяч часов. Наиболее важным кинетическим параметром является *B*, параболическая константа скорости, используемая для расчета энергии активации. При аппроксимации зависимости толщины оксидного слоя от времени при 1000°C было установлено не имеющее физического смысла значение параметра *A*, поэтому полученные данные были также аппроксимированы параболическим законом по уравнению (3) (рис. 6). Видно, что полученные данные хорошо укладываются на прямые линии. Были также определены параболическая константа скорости *B* и энергия активации. Полученные из параболического закона роста константы *B* приведены в табл. 3.

Таблица 2. Кинетические параметры окисления SiC-волокна по моделям Zhu et al. [8] и Deal & Grove [13] (*R*² – коэффициент детерминации)

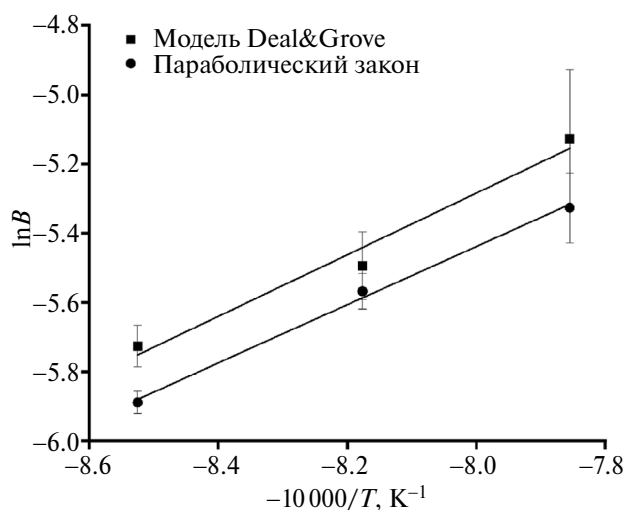
<i>t</i> , °C	<i>A</i> , мкм	<i>B</i> × 10 ³ , мкм ² /ч	<i>E</i> , мкм ^{–1}	<i>G</i> , мкм/ч	<i>F</i>	<i>R</i> ² _{Zhu}	<i>R</i> ² _{D&G}
900	0.063	3.26±0,20	109	0.69	2.16	0.996	0.997
950	0.010	4.1±0.4	964	7.62	1.51	0.983	0.987
1000	1 × 10 ^{–10}	5.93±1.18	1208	13.66	0.58	0.928	0.932

Таблица 3. Константа скорости B , рассчитанная по параболическому закону (R^2 — коэффициент детерминации)

$t, ^\circ\text{C}$	$B \times 10^3, \text{мкм}^2/\text{ч}$	R^2
900	2.77 ± 0.09	0.994
950	3.82 ± 0.20	0.984
1000	4.9 ± 0.5	0.942

На рис. 7 показаны графики, по которым рассчитывались энергии активации окисления волокна. Значения энергии активации, полученные аппроксимацией уравнениями (2) и (3), составили 74 ± 11 и 69.9 ± 4.1 кДж/моль соответственно. Полученные значения близки друг к другу и сравнимы с энергиями активации реакции окисления, приведенными в литературе для зарубежных аналогов SiC-волокон первого поколения. Например, энергия активации для волокон марки Nicalon составила $77\text{--}80$ кДж/моль [5], для Tyranno Grade S — 43 кДж/моль [25]. Исходя из полученных нами величин было определено среднее значение энергии активации окисления карбидокремниевое волокна, равное 72.0 ± 7.8 кДж/моль.

Для оценки влияния среды на прочность карбидокремниевое волокна, выдержанного различное время на воздухе при 1000°C , были измерены диаметры окисленных волокон и значения напряжений их разрыва. Для корректного определения прочности на растяжение элементарных волокон из полученных данных вводилась поправка в значение диаметра на величину толщины

**Рис. 7.** Определение энергии активации окисления карбидокремниевое волокна в интервале температур $900\text{--}1000^\circ\text{C}$.

окисленного слоя x . Полученные данные были статистически обработаны с помощью бимодального распределения Вейбулла, результаты представлены в табл. 4. Видно, что при окислении на воздухе прочность сначала увеличивается, а затем начинает падать. Увеличение прочности на начальном этапе окисления может объясняться заживлением поверхностных дефектов вследствие покрытия волокна оксидным слоем [6]. На рис. 8 представлена зависимость средней прочности волокна от времени выдержки на воздухе и в вакууме при температуре 1000°C . Можно полагать, что причиной снижения прочности окисленного волокна от времени является та же совокупность факторов, которая была обозначена для волокна, обрабо-

Таблица 4. Модули Вейбулла (m_1 и m_2) и характеристические прочности (σ_1 и σ_2), а также доли низкопрочных волокон в выборке (f) для SiC-волокон в зависимости от времени воздействия окислительной среды при 1000°C

Время прогрева, ч	N , шт.	Средний диаметр*, мкм	Средняя прочность, ГПа	m_1	m_2	σ_1 , ГПа	σ_2 , ГПа	a , %
0	114	12.6 ± 0.4	1.49 ± 0.06	54 ± 10	5.11 ± 0.04	1.356 ± 0.006	1.637 ± 0.002	5.5 ± 0.5
4	104	12.2 ± 0.3	1.65 ± 0.08	125 ± 75	4.84 ± 0.03	1.462 ± 0.005	1.830 ± 0.003	3.8 ± 0.5
12	89	12.9 ± 0.4	1.54 ± 0.08	11 ± 2	4.04 ± 0.16	1.635 ± 0.012	1.699 ± 0.006	20 ± 7
24	100	12.4 ± 0.2	1.36 ± 0.05	10.1 ± 0.2	7.2 ± 0.4	1.264 ± 0.003	1.670 ± 0.013	55 ± 2
28	90	12.1 ± 0.2	1.18 ± 0.07	2.7 ± 0.8	6.0 ± 0.8	1.21 ± 0.05	1.327 ± 0.021	35 ± 20

*Среднее арифметическое значение.

**Среднее арифметическое значение прочности элементарных волокон.

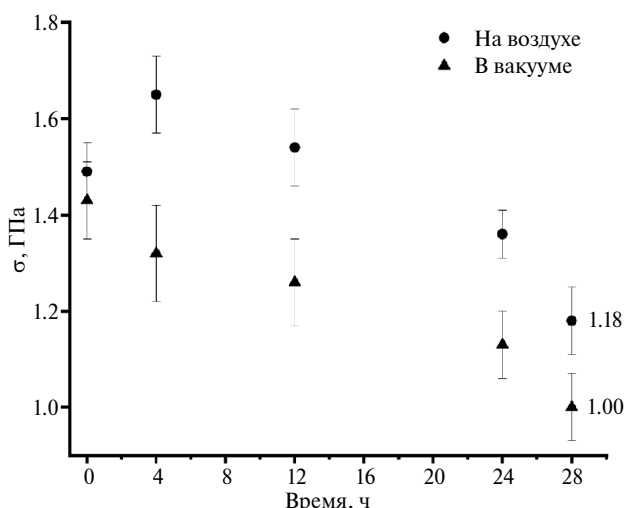


Рис. 8. Зависимости средней прочности волокон от времени обработки при 1000°C в вакууме и на воздухе.

танного при 1000°C в вакууме [2, 7]. Отметим, что остаточная прочность (в процентах от исходной величины) после прогрева волокна на воздухе в течение 28 ч составила 79%. Для сравнения прочность волокон Nicalon первого поколения падает уже на 36% после окисления на воздухе при 1000°C в течение 1 ч [1]. Такое различие в сохранении прочности может быть связано с меньшим содержанием кислорода в составе исследуемого волокна (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексом физико-химических методов исследованы фазовый и элементный состав, морфология непрерывного карбидокремниевое волокна отечественного производителя. В составе волокна присутствуют фаза кристаллического β -SiC, Si-O-содержащая фаза (возможно, в виде рентгеноаморфной SiC_xO_y -фазы), а также углерод. Показано, что карбидокремниевые волокна по элементному составу близки к зарубежным SiC-волокнам марки Tyranno (Ube Industries, Япония). Средняя прочность исходных SiC-волокон составляет 1.46 ± 0.07 ГПа. Термическая обработка в вакууме приводит к появлению множественных крупных дефектов на поверхности волокон. Изменение микроструктуры приводит к заметному падению прочностных характеристик волокна, и после 28 ч термической обработки при 1000°C остаточная прочность составляет 70%.

Исследована кинетика окисления карбидокремниевое волокна на воздухе в интервале температур 900–1000°C. Установлено, что скорость окисления волокна контролируется диффузией через слой продукта. Величина энергии активации процесса окисления составила 72.0 ± 7.8 кДж/моль. Прочность окисленных волокон с увеличением времени окисления сначала несколько увеличивается, а потом начинает уменьшаться. После 28 ч выдерживания волокна на воздухе при 1000°C остаточная прочность волокна составляет 79%.

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что термообработка, особенно в окислительной среде, приводит к существенной деградации свойств карбидокремниевое волокна отечественного производства.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Ю.С. Мясникову за измерение КР-спектров, Е.А. Крапивину за измерение ИК-спектров, Т.А. Борисенко, А.В. Ухину за измерение рентгенограмм, А.Т. Титова за получение СЭМ-снимков, а также Т.А. Гаврилову и Центр коллективного пользования “Наноструктуры” Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН за проведение анализа методом ЭДС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–19–00212.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li L., Jian K., Wang Y. Oxidation Behavior of Continuous SiC Fibers in Static Air // 4th Int. Conf. on Sensors, Measurement and Intelligent Materials (ICSMIM 2015). 2016. P. 526–530. <https://doi.org/10.2991/icsmim-15.2016.97>
2. Yang C., Wu J., Ditta A., Wei L., Zhao Z., Wu S. Effects of Temperature and Atmosphere on Microstructural Evolution and Mechanical

- Properties of KD-II SiC Fibers // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 15. P. 24424–24434. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.225>
3. *Naslain R., Christin F.* SiC-Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines // *MRS Bull.* 2003. V. 28. № 9. P. 654–658. <https://doi.org/10.1557/mrs2003.193>
 4. *Hay R.S., Chater R.J.* Oxidation Kinetics and Strength of Hi-Nicalon™-S SiC Fiber after Oxidation in Dry and Wet Air // *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. V. 100. № 9. P. 4110–4130. <https://doi.org/10.1111/jace.14833>
 5. *Wilson M., Opila E.* A Review of SiC Fiber Oxidation with a New Study of Hi-Nicalon SiC Fiber Oxidation // *Adv. Eng. Mater.* 2016. V. 18. № 10. P. 1698–1709. <https://doi.org/10.1002/adem.201600166>
 6. *Hay R.S., Mogilevsky P.* Model for SiC Fiber Strength after Oxidation in Dry and Wet Air // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 1. P. 397–415. <https://doi.org/10.1111/jace.15907>
 7. *Cao S., Wang J., Wang H.* Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Tensile Strength of KD-II SiC Fibers // *Mater. Sci. Eng., A.* 2016. V. 673. P. 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.066>
 8. *Zhu Y.T., Taylor S.T., Stout M.G., Butt D.P., Lowe T.C.* Kinetics of Thermal, Passive Oxidation of Nicalon Fibers // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 3. P. 655–660. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02386.x>
 9. *Hay R.S., Fair G.E., Bouffieux R., Urban E., Morrow J., Hart A., Wilson M.* Hi-Nicalon-S SiC Fiber Oxidation and Scale Crystallization Kinetics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 11. P. 3983–3991. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04647.x>
 10. *Gauthier W., Pailler F., Lamon J., Pailler R.* Oxidation of Silicon Carbide Fibers during Static Fatigue in Air at Intermediate Temperatures // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 9. P. 2067–2073. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03180.x>
 11. *Sha J.J., Nozawa T., Park J.S., Katoh Y., Kohyama A.* Effect of Heat Treatment on the Tensile Strength and Creep Resistance of Advanced SiC Fibers // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 329–333. P. 592–596. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.123>
 12. *Прокип В.Э., Лозанов В.В., Банных Д.А., Ба-кланова Н.И.* Влияние термообработки на механическую прочность бескерновых карбидокремниевых волокон // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 3. С. 253–260. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2003015X>
 13. *Deal B.E., Grove A.S.* General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon // *J. Appl. Phys.* 1965. V. 36. № 12. P. 3770–3778. <https://doi.org/10.1063/1.1713945>
 14. *Mazerat S., Lacroix J., Rufino B., Pailler R.* Carbon Derived from Silicon Carbide Fibers, a Comparative Study // *Mater. Today Commun.* 2019. V. 19. P. 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.01.013>
 15. *Zu M., Zou S.M., Han S., Liu H.T.* Effects of Heat Treatment on the Microstructures and Properties of KD-I SiC Fibres // *Mater. Res. Innovations.* 2015. V. 19. Supl. №1. P. S1–4 37--S1–4 41. <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001587>
 16. *Lee Y.* The Second Order Raman Spectroscopy in Carbon Crystallinity // *J. Nucl. Mater.* 2004. V. 325. № 2–3. P. 174–179. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.12.005>
 17. *Kim J., Tlali S., Jackson H.E., Webb J.E., Singh R.N.* A Micro-Raman Investigation of the SCS-6 SiC Fiber // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. № 1. P. 407–412. <https://doi.org/10.1063/1.365828>
 18. *Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Raman Spectroscopy in Graphene // *Phys. Rep.* 2009. V. 473. № 5–6. P. 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>
 19. *Yajima S., Okamura K., Hayashi J., Omori M.* Synthesis of Continuous SiC Fibers with High Tensile Strength // *J. Am. Ceram. Soc.* 1976. V. 59. № 7–8. P. 324–327. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1976.tb10975.x>
 20. *Wang H., Gao S., Peng S., Zhou X., Zhang H., Zhou X., Li B.* KD-S SiC_f/SiC Composites with BN Interface Fabricated by Polymer Infiltration and Pyrolysis Process // *J. Adv. Ceram.* 2018. V. 7. № 2. P. 169–177. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0268-2>
 21. *Zakirov A.S., Navamathavan R., Jang Y.J., Jung A.S., Lee K.-M., Choi C.K.* Comparative Study on the Structural and Electrical Properties of Low-*k* SiOC(-H) Films Deposited by Using Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition // *J. Korean Phys. Soc.* 2007. V. 50. № 6. P. 1809–1813. <https://doi.org/10.3938/jkps.50.1809>

22. *Kopáni M., Jergel M., Kobayashi H., Takahashi M., Brunner R., Mikula M., Imamura K., Jurečka S., Pinčík E.* On Determination of Properties of Ultrathin and Very Thin Silicon Oxide Layers by FTIR and X-ray Reflectivity // *MRS Proc.* 2008. V. 1066. <https://doi.org/10.1557/PROC-1066-A07-03>
23. *Nyahumwa C.* Multiple Defect Distributions on Weibull Statistical Analysis of Fatigue Life of Cast Aluminium Alloys // *African J. Sci. Technol.* 2005. V. 6. № 2. P. 43–54. <https://doi.org/10.4314/ajst.v6i2.55174>
24. *Thomason J.L.* On the Application of Weibull Analysis to Experimentally Determined Single Fibre Strength Distributions // *Compos. Sci. Technol.* 2013. V. 77. P. 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.01.009>
25. *Mazerat S., Pailler R.* Oxidation Behavior of Si-C-O-(Ti) Fibers from 450° to 1140°C: Comparing the Kinetic of Oxide Scale Growth to the Slow Crack Growth // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. V. 44. № 2. P. 760–775. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.09.070>

УДК 669:535.8

УДАРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ БЕСКИСЛОРОДНОЙ МЕДИ В ВОДЕ

© 2024 г. В. Ю. Железнов¹, Т. В. Малинский¹, С. И. Миколуцкий^{1, *}, В. Е. Рогалин¹, Ю. В. Хомич¹, В. А. Ямщиков¹, А. А. Сергеев², С. В. Ивакин², И. А. Каплунов³, А. И. Иванова³

¹Институт электрофизики и электроэнергетики Российской академии наук, Россия, 191186 Санкт-Петербург, Дворцовая наб., 18

²Балтийский государственный технический университет “ВОЕНМЕХ” им. Д.Ф. Устинова, Россия, 190005 Санкт-Петербург, ул. 1-я Красноармейская, 1

³Тверской государственный университет, Россия, 170100 Тверь, ул. Желябова, 33

*e-mail: mikolserg@mail.ru

Поступила в редакцию 18.04.2024 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 26.06.2024 г.

Проведена модификация поверхности бескислородной меди излучением сфокусированного пучка наносекундного твердотельного лазера под слоем воды при плотности энергии $W_p = 20\text{--}32$ Дж/см². Воздействие производилось на образец при наличии поглощающего покрытия и без него. Выявлено, что при плотности энергии излучения 32 Дж/см² без покрытия возникала впадина глубиной около 2.75 мкм, тогда как при наличии покрытия это значение возрастало до 5 мкм. Получена зависимость глубины впадины от плотности энергии лазерного импульса. Проведена оценка ударного воздействия мощного наносекундного лазерного импульса на бескислородную медь.

Ключевые слова: лазерная обработка, бескислородная медь, пластическая деформация, наносекундный импульс, вода

DOI: 10.31857/S0002337X24050045, EDN: MXCPIU

ВВЕДЕНИЕ

При обработке металлической мишени мощным лазерным излучением имеют место такие процессы, как нагрев, плавление, испарение [1–6]. Обычно подобные эксперименты проводились на воздухе, в вакууме или в инертных газовых средах. При воздействии на материал в воде возможны новые процессы, одним из которых является светогидравлический эффект, обнаруженный в 1963 г. [7]. Его суть заключается в образовании лазерной плазмы в ограниченном объеме жидкости и возникновении в ней ударной волны, приводящей к эффекту мощного гидроудара.

Использование наносекундных лазерных импульсов и защитного покрытия на

поверхности обрабатываемого материала позволяет создать сжимающие напряжения в приповерхностном слое, приводя к его упрочнению, что в конечном итоге увеличит сопротивление поверхностным повреждениям [2, 8]. В этом случае в приповерхностном слое обычно происходят уменьшение размеров зерен и рост плотности дислокаций [9, 10]. Предполагается, что наличие подобных дефектов структуры приповерхностного слоя может стимулировать диффузионные процессы и интенсифицировать процесс диффузионной сварки [11–13].

Большинство научных работ по ударному воздействию рассматривают лазерные импульсы с энергией в десятки джоулей [14, 15], однако для практического применения и широкого внедрения технологии в произ-

водство вызывает интерес использование энергий до 1 Дж.

Целью данной работы является исследование возможности применения наносекундных лазерных импульсов с энергией до 1 Дж для ударного воздействия на поверхность бескислородной меди, а также эффективности использования защитного покрытия для формирования пластических поверхностных деформаций. Выбор меди обусловлен наличием кубической плотнейшей упаковки в кристаллической решетке и отсутствием фазовых переходов в конденсированном состоянии, а также частым использованием в качестве модельного материала [16–18]. В частности, образцы из бескислородной меди и ее сплавов использовались при обнаружении оптикопластического эффекта [19, 20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент проводился в стандартных лабораторных условиях при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Лазерному воздействию подвергались образцы из бескислородной меди (Cu–OF), которые представляли собой медные зеркала цилиндрической формы с диаметром 40 и высотой 10 мм. Поверхность образца была отполирована по стандартной оптической

технологии [21], ее исходная шероховатость составляла 20 нм.

Используемый в эксперименте Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1.064$ мкм, длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе до 0.6 Дж, частота следования импульсов до 10 Гц, расходимость 16 мрад) состоял из задающего генератора, пространственного фильтра, изолятора Фарадея и усилителя на стекле (ГЛС – 1) диаметром 10 и длиной 180 мм. Излучение фокусировалось на поверхность образца линзой из кварцевого стекла с фокусным расстоянием $f = 500$ мм в пятно размером 1.5 мм. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Были проведены два типа экспериментов по воздействию на образец излучения с одинаковыми параметрами лазерного пучка (размер пятна и плотность энергии излучения были идентичны для каждой серии пятен). В первом случае образец находился в воде без защитного покрытия; во втором – поверхность образца была закрыта черным поглощающим покрытием для уменьшения последствий деградации материала из-за теплофизического воздействия лазерной плазмы и абляции материала.

В качестве покрытия была использована черная виниловая изоляционная лента толщиной 200 мкм с коэффициентом остаточного отражения приблизительно 1 % [22].

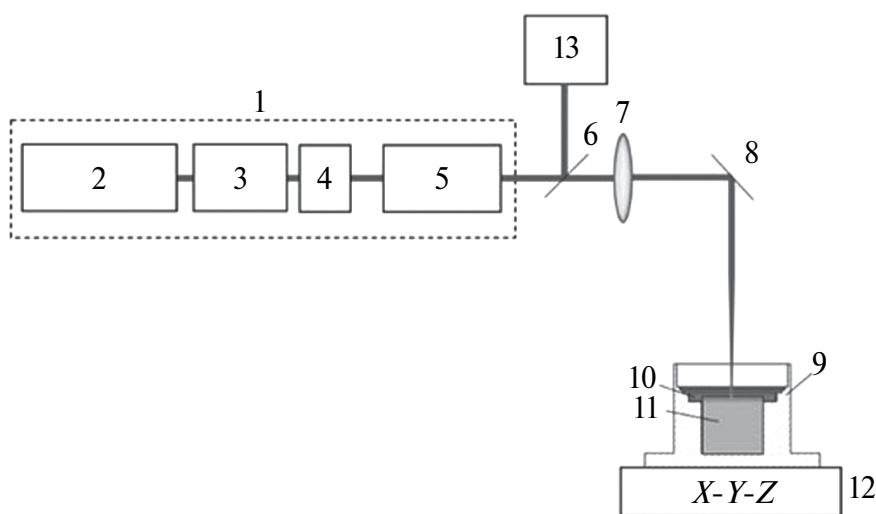


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для обработки лазерным излучением в кювете с водой: 1 – твердотельный Nd:YAG-лазер; 2 – задающий генератор; 3 – пространственный фильтр; 4 – изолятор Фарадея; 5 – усилитель; 6, 8 – зеркала; 7 – линза; 9 – устройство для крепления образца (кювета); 10 – вода; 11 – обрабатываемый образец; 12 – двухкоординатная система перемещения; 13 – измеритель энергии импульса.

Лазерное воздействие проводилось в монопольном режиме для каждого пятна. Перед каждым импульсом в кювету с образцом заливалась свежая порция деионизированной воды, затем после воздействия происходила ее замена. Слой воды над образцом составлял 1 мм.

Для исследования морфологии поверхности образца после воздействия лазерного излучения использовались оптический профилометр NewView 7300 (метод бесконтактной сканирующей интерферометрии белого света) и растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM 6610LV.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 2а, 2б показаны 2D-профилограммы впадин, образованных на полированной поверхности образца в результате воздействия лазерного импульса с плотностью энергии 30 Дж/см² без поглощающего покрытия на поверхности и с покрытием соответственно. В обоих случаях после воздействия на поверхности образца возникало обширное углубление, поперечный размер которого соответствовал размеру лазерного пятна. В случае воздействия излучения на незащищенную поверхность на ней помимо впадины возникали следы абляции и другие мелкие дефекты.

На рис. 2в, 2г представлены профили поверхности меди, из которых видно, что впадина в образце с защитным покрытием заметно глубже, чем при его отсутствии (4.75 против 2.5 мкм). На поверхности обоих образцов отсутствует бруствер, который обычно наблюдается вокруг лазерных кратеров, возникших в воздушной среде [23]. В целом, по микрофотографиям на рис. 2д, 2е можно судить о значительной деградации поверхности меди в результате воздействия лазерного облучения.

На рис. 3 представлены экспериментальные зависимости глубины впадины после лазерного воздействия на поверхность меди от плотности энергии лазерного импульса W_p при наличии защитного покрытия и без него. Плотность энергии составляла 20, 25, 30 и 32 Дж/см². Видно, что глубина впадины линейно растет с увеличением плотности

энергии без очевидных признаков насыщения. Наличие поглощающего покрытия заметно увеличило глубину возникшей впадины. При $W_p = 20$ Дж/см² эта величина больше чем на порядок превышает глубину впадины, созданной без покрытия. С ростом энергии глубина кратера растет быстрее в отсутствие защитного покрытия и различие существенно снижается. Однако необходимо проведение дополнительных исследований на наличие сжимающих напряжений, так как такое углубление может быть также обусловлено выносом материала из-за лазерной абляции в воде.

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения пятна, полученного в результате лазерного воздействия в воде без покрытия с энергией 32 Дж/см². Видно, что поверхность была сильно трансформирована, наблюдается застывший расплавленный материал, который выплеснулся на поверхность в результате коллапса кавитационного пузыря. Из рис. 4б видно, что в пятне, возникшем в результате лазерного воздействия в воде на поверхность меди без покрытия, образовалось большое количество пор различного размера до ~ 1.5 мкм в диаметре. В случае использования защитного поглощающего покрытия не удалось обнаружить заметного изменения морфологии поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При воздействии мощного лазерного импульса на металл возникшая лазерная плазма вызывает ударную волну. Благодаря ограничению разлета плазменного факела в воде генерируется мощный гидродинамический импульс, который способен вызывать необратимые процессы в приповерхностном слое материала. Критическим параметром, определяющим возможность пластической деформации металла, является предел упругости Гюгонио (ПУГ), выражаемый следующим образом [8]:

$$HEL = \frac{1 - \nu}{1 - 2\nu} \sigma_Y^{dyn}, \quad (1)$$

где ν — коэффициент Пуассона (коэффициент поперечной деформации материала), σ_Y^{dyn} — динамический предел текучести.

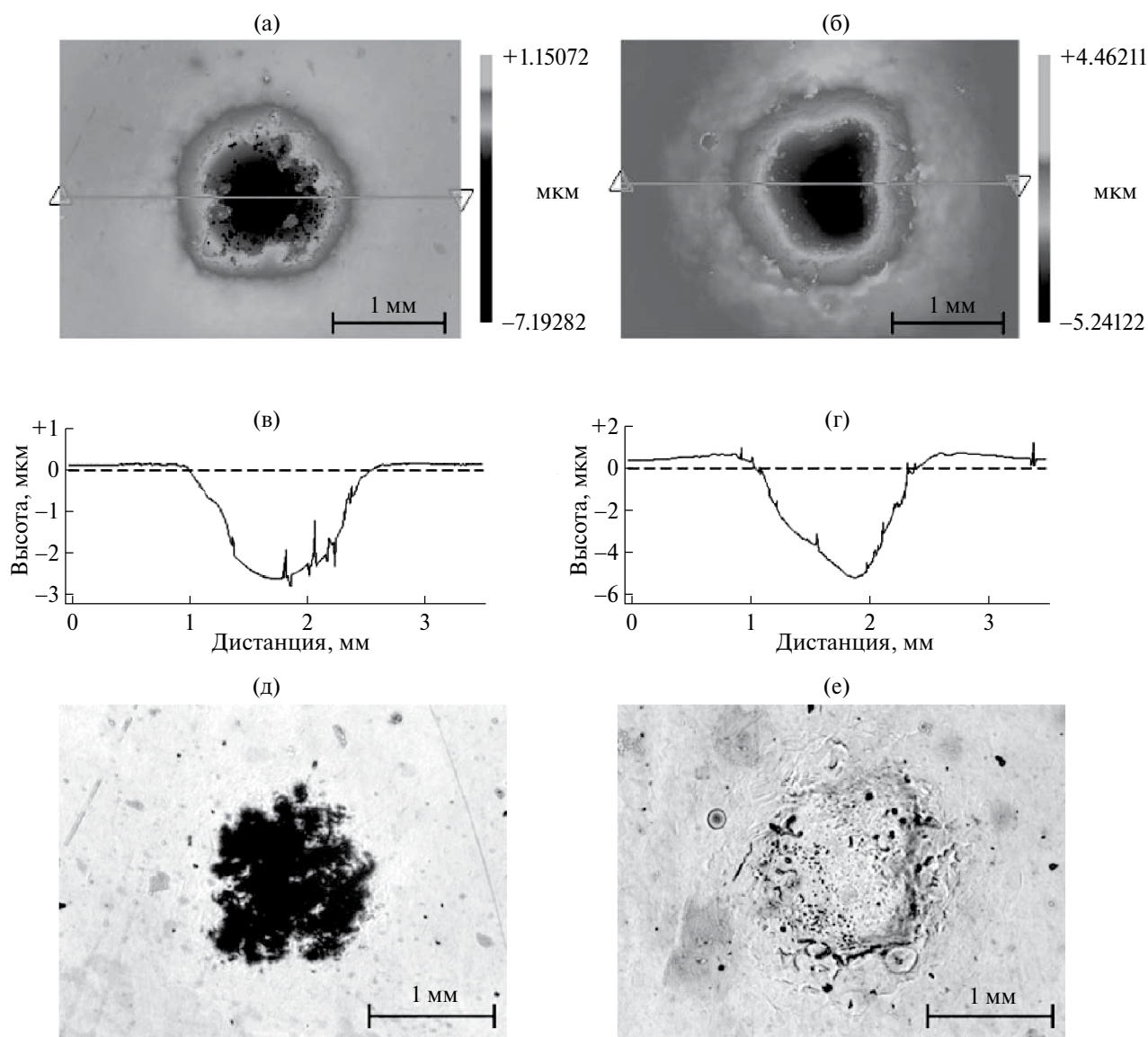


Рис. 2. Поверхность бескислородной меди после лазерной обработки в воде с плотностью энергии 30 Дж/см² ((а), (в), (д) – без покрытия; (б), (г), (е) – с покрытием): (а) и (б) – двумерные данные профилометрии; (в) и (г) – центральные профили; (д) и (е) – микрофотографии.

Если давление лазерной плазмы превышает значения ПУГ, то в материале происходит пластическая деформация. В случае меди $\nu = 0.34$, предел текучести лежит в диапазоне 77–400 МПа [24, 25], поэтому оценка по формуле (1) для предела упругости Гюгонио составляет 0.16–0.83 ГПа.

Рассмотрение ударного воздействия мощного наносекундного лазерного импульса на поверхность материала происходит путем генерации ударной волны от образовавшейся лазерной плазмы. Плазменный факел под действием высокого давления, из-за удер-

живающего эффекта окружающей жидкости [26], не может распространиться в воздушную среду, благодаря чему в объеме жидкости образуется кавитационный пузырь, наполненный высокотемпературным газом и расплавленными частицами аблированного материала [27]. Затем кавитационный пузырь коллапсирует в противоположную сторону направления движения плазменного факела. Процесс сопровождается выплескиванием частиц материала (смешанного с пузырьками газа) на поверхность образца, которая стремительно застывает, а в местах

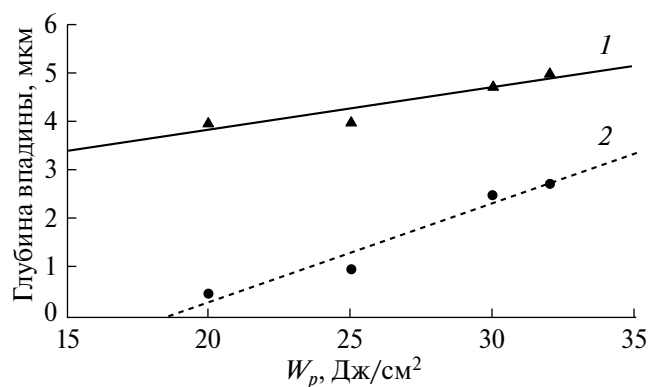


Рис. 3. Зависимости глубины впадины от плотности энергии излучения для случая с покрытием (1), без покрытия (2).

скопления пузырьков газа образуются пустоты (поры) округлого вида.

Одним из следствий такого процесса является формирование впадины и возникновение сжимающих напряжений на поверхности образца, которые приводят к упрочнению приповерхностного слоя материала. В основе рассмотрения процесса лазерного ударного упрочнения лежат пиковые давления у поверхности образца, создаваемые лазерными импульсами достаточно высокой мощности. Если давление ударных волн превышает предел упругости Гюгонио обрабатываемого материала, то происходит его пластическая деформация. Исходя из описания ограниченного режима абляции и считая плазму идеальным газом, пиковое давление плазмы P_{peak} может быть выражено как [8]

$$P_{peak} = 0.01 \sqrt{\frac{\alpha}{2\alpha + 3}} \sqrt{Z} \sqrt{I_0}, \quad (2)$$

где I_0 — плотность лазерной мощности, α — эффективность взаимодействия ($\alpha = 0.1-0.2$), Z — приведенный ударный импеданс между материалом и удерживающей средой.

Таким образом, если значение пикового давления из формулы (2) превышает ПУГ металла, который является эквивалентом предела текучести в ударных условиях, то ударная волна распространяется в образец и вызывает его пластическую деформацию на глубину, где пиковое напряжение уже не превышает ПУГ. Возникшие в результате деформации остаточные напряжения вызывают упрочнение поверхностного слоя материала. Оптимальным для лазерного ударного упрочнения считается пиковое давление, близкое к 2–2.5 ПУГ [8].

В случае используемых в эксперименте плотностей энергии лазерного излучения в 20, 25, 30 и 32 Дж/см² имеем пиковые давления в размере 1.44, 1.61, 1.77 и 1.83 ГПа соответственно. Сравнение этих значений с пределом упругости Гюгонио для меди показывает, что в данном материале должна наблюдаться пластическая деформация, что и подтверждается полученными экспериментальными данными.

Помимо этого, в ходе исследования на поверхности образца после воздействия излучения были обнаружены структуры в виде

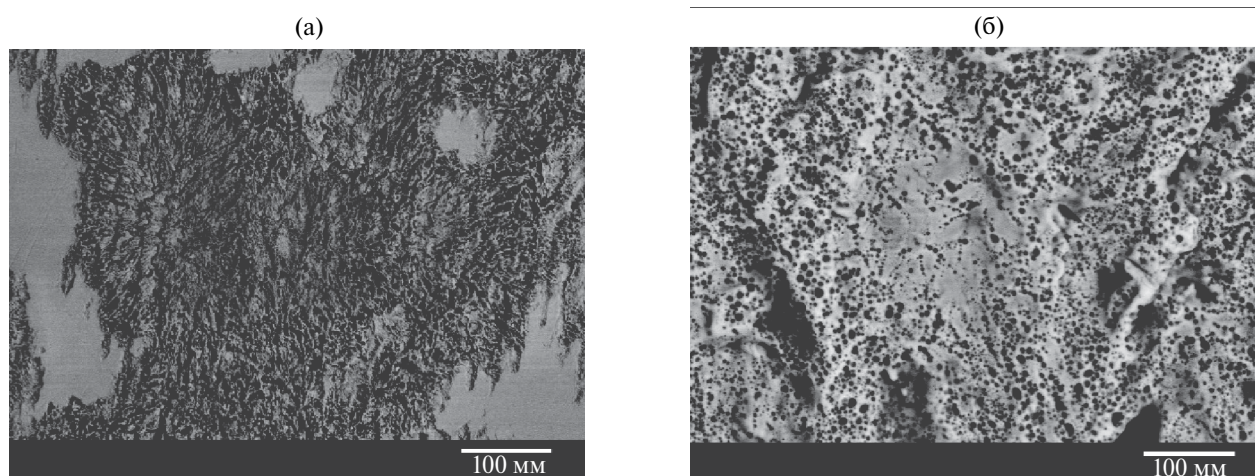


Рис. 4. РЭМ-снимки поверхности бескислородной меди без покрытия после лазерной обработки в воде с плотностью энергии 32 Дж/см².

полос, внешне напоминающие лазерно-индуцированные поверхностные периодические структуры (ЛИППС) (рис. 5). На образце, обработанном с покрытием, данные полосы не возникали.

Известно, что обычно период ЛИППС Λ меньше или равен длине волны падающего излучения λ [28], однако в результате нашего эксперимента были зарегистрированы полосы с периодом гораздо большим, чем длина волны (около 15 мкм). Полосы перпендикулярны направлению поляризации лазерного излучения [29], и угол их поворота изменялся в зависимости от фокусировки в случае круговой поляризации излучения. Высота некоторых полос достигала 1 мкм. Характерно, что кристаллографическая ориентация зерен металла не оказала никакого влияния на положение этих полос.

Другое предположение (кроме ЛИППС) возникновения этих полос на поверхности может быть следующим. В задающем генераторе используется петлевой резонатор, в котором происходит четырехволновое смешение. Две волны записывают решетку, остальные две — вход и выход излучения. Период решетки по условию Брэгга

$$\Lambda = \lambda / 2 \sin \theta, \quad (3)$$

где θ — угол взаимодействия волн, записывающих решетку.

В представленном эксперименте θ составляет 1° – 2° . Для угла, равного 2° , период полос совпадает с представленным выше значением. Таким образом, активная среда

лазера могла быть накачана неравномерно по объему, а максимумы и минимумы соответствуют периоду решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности влияния светогидравлического эффекта на поверхность полированного образца бескислородной меди при воздействии моноимпульса излучения твердотельного Nd:YAG-лазера в воде. Лазерное ударное воздействие производилось на образцы в отсутствие покрытия и при наличии черного поглощающего покрытия толщиной 200 мкм. В обоих случаях воздействие приводило к образованию на поверхности образца обширного углубления, размер которого соответствовал размеру лазерного пятна. Глубина возникшей впадины пропорциональна плотности энергии импульса. Наличие поглощающего покрытия увеличивало глубину впадины. Такие пластические деформации косвенно могут свидетельствовать о наведении сжимающих напряжений в приповерхностном слое материала, что требует дополнительных исследований в данном направлении.

Обнаружены структуры в виде полос, внешне напоминающие ЛИППС с периодом около 15 мкм и высотой до 1 мкм. Полосы перпендикулярны направлению поляризации излучения. Кристаллографическая ориентация зерен металла не влияла на положение полос.

На следующем этапе работы предполагается обработка поверхности образца скани-

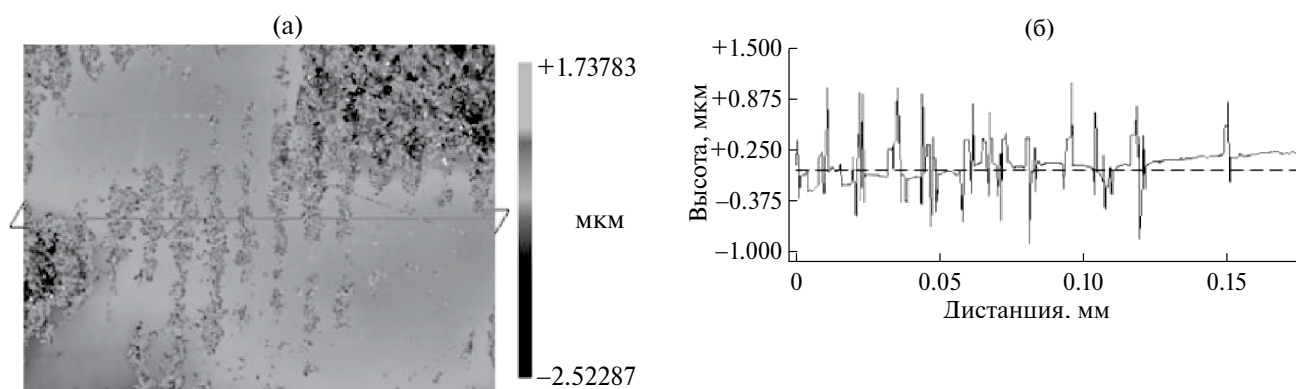


Рис. 5. Поверхность бескислородной меди без покрытия после лазерной обработки в воде с плотностью энергии 25 Дж/см²: (а) — профилограмма, (б) — профиль поверхности по отмеченной линии.

рующим частотно-импульсным лазерным излучением и исследование влияния созданной модифицированной структуры на процесс диффузионной сварки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24–19–00727, <https://rscf.ru/project/24–19–00727/> с использованием ресурсов ЦКП ТвГУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zheleznov V. Yu., Malinskiy T. V., Mikolutskiy S. I., Khomich Yu. V. Improving the Properties of Metal-Ceramic Joints by Means of Laser Pretreatment // J. Commun. Technol. Electron. 2023. V. 68. № 9. P. 1061–1066. <https://doi.org/10.1134/S1064226923090292>
2. Железнов В.Ю., Малинский Т.В., Роголин В.Е., Хасая Р.Р., Хомич Ю.В., Исаков В.В., Козлов А.Л., Новиков И.А., Ножницкий Ю.А., Шибеев С.А. Лазерные технологии, сопутствующие лазерной ударной обработке деталей: очистка, полировка, наплавка // УПФ. 2023. Т. 11. № 4. С. 340–355. <https://doi.org/10.51368/2307–4469–2023–11–4–340–355>
3. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Образование наноструктур на поверхности твердых тел при лазерном плавлении // ДАН. 2011. Т. 438. № 4. С. 460–464.
4. Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. Формирование наноструктур при лазерном плавлении поверхности твердых тел // ДАН. 2008. Т. 419. № 6. С. 754–758.
5. Миколуцкий С.И., Хомич В.Ю., Ямщиков В.А., Токарев В.Н., Шмаков В.А. Исследование процессов формирования наноструктур на поверхности материалов под действием излучения ArF-лазера // УПФ. 2013. Т. 1. № 5. С. 548–552.
6. Хомич В.Ю., Ямщиков В.А. Основы создания систем электроразрядного возбуждения мощных CO₂-, N₂- и F₂- лазеров. М.: Физматлит, 2014. 164 с.
7. Аскарьян Г.А., Прохоров А.М., Чантурия Г.Ф., Шупуло Г.П. Луч ОКГ в жидкости // ЖЭТФ. 1963. Т. 44. № 6. С. 2180–2182.
8. Peyre P., Fabbro R., Merrien P., Lieurade H.P. Laser Shock Processing of Aluminium Alloys. Application to High Cycle Fatigue Behavior // Mater. Sci. Eng. A. 1996. V. 210. P. 102–113. [https://doi.org/10.1016/0921–5093\(95\)10084–9](https://doi.org/10.1016/0921–5093(95)10084–9)
9. Мухаметрахимов М.Х. Твердофазная свариваемость листов титанового сплава ВТ6 при пониженной температуре // Письма о материалах. 2015. № 2 (5). С. 194–197. <https://doi.org/10.22226/2410–3535–2015–2–194–197>
10. Лутфуллин Р.Я., Мухаметрахимов М.Х., Валитов В.А., Мухтаров Ш.Х., Классман П.А. Наноструктурирование и твердофазная сварка труднообрабатываемых сплавов // Перспективные материалы. 2011. № 12. С. 295–300.
11. Ващуков Ю.А., Еленев В.Д., Железнов Ю.А., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А. Влияние лазерной перфорации элементов диффузионно-сварного соединения “керамика-медь-керамика” на его механические свойства // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 214–219. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21020147>
12. Khomich Yu.V., Mikolutskiy S.I., Rogalin V.E., Kaplunov I.A., Ivanova A.I. Heat Treatment of the Surface of the ChS57 Alloy with Powerful Nanosecond Ultraviolet Laser Pulses // Key Eng. Mater. 2021. V. 887. P. 345–350. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.887.345>
13. Mikolutskiy S.I., Khomich Yu.V. Effect of Nanosecond Ultraviolet Laser Radiation on the Structure and Adhesion Properties of Metals and Alloys // Phys. Met. Metallogr. 2021. V. 122. № 2. P. 148–153. <https://doi.org/10.1134/S0031918X21020083>
14. Munther M., Martin T., Tajyar A., Hackel L., Beheshti A., Davami K. Laser Shock Peening and Its Effects on Microstructure and Properties of Additively Manufactured Metal Alloys: A Review // Eng. Res. Express. 2020. V. 2. P. 022001. <https://doi.org/10.1088/2631–8695/ab9b16>
15. Новиков И.А., Ножницкий Ю.А., Шибеев С.А. Мировой опыт в исследовании и применении

- нии технологического процесса лазерной ударной обработки металлов (обзор) // *Авиационные двигатели*. 2022. Т. 2. № 15. С. 59–81. https://doi.org/10.54349/26586061_2022_1_59
16. *Рогалин В.Е.* Оптическая стойкость медных зеркал для мощных импульсных ТЕА CO₂-лазеров // *Материаловедение*. 2013. № 9. С. 34–42.
17. *Николаев А.К., Костин С.А.* Медь и жаропрочные медные сплавы. М.: ДПК Пресс, 2012. 715 с.
18. *Осинцев О.Е., Федоров В.Н.* Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. М.: Машиностроение, 2004. 337 с.
19. *Малинский Т.В., Рогалин В.Е., Ямщиков В.А.* Пластическая деформация меди и ее сплавов при воздействии наносекундным ультрафиолетовым лазерным импульсом // *ФММ*. 2022. Т. 123. № 2. С. 192–199. <https://doi.org/10.31857/S0015323022020073>
20. *Khomich Yu.V., Malinskiy T.V., Rogalin V.E., Yamshchikov V.A., Kaplunov I.A.* Modification of the Surface of Copper and Its Alloys due to Impact to Nanosecond Ultraviolet Laser Pulses // *Acta Astronautica*. 2022. V. 194. P. 434–441. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2021.11.033>
21. *Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др.* Справочник технолога—оптика. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.
22. ГОСТ 16214–86. Лента поливинилхлоридная электроизоляционная с липким слоем. Технические условия.
23. *Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В.* Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.
24. *Davis J. R.* Copper and Copper Alloys. Almere: ASM international, 2001. 652 p.
25. *Joseph G., Kundig K.J.A.* Copper: Its Trade, Manufacture, Use, and Environmental Status. Almere: ASM international, 1998. 451 p.
26. *Sasaki K., Takda N.* Liquid-Phase Laser Ablation // *Pure Appl. Chem.* 2010. V. 82. № 6. P. 1317–1327. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-09-10-23>
27. *Yang Z., Liu X., Tian Y.* Novel Metal–Organic Super–Hydrophobic Surface Fabricated by Nanosecond Laser Irradiation in Solution // *Colloids Surf., A*. 2020. V. 587. P. 124343. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124343>
28. *Bonse J.* Quo Vadis LIPSS?—Recent and Future Trends on Laser-Induced Periodic Surface Structures // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 10. P. 1950. <https://doi.org/10.3390/nano10101950>
29. *Достовалов А.В., Корольков В.П., Терентьев В.С., Окотруб К.А., Дульцев Ф.Н., Бабин С.А.* Исследование формирования термохимических лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур на пленках Cr, Ti, Ni и NiCr фемтосекундным излучением // *Квантовая электроника*. 2017. Т. 47. № 7. С. 631–637.

УДК 669.017.14

**ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКАЯ СРЕДНЕЭНТРОПИЙНАЯ СИСТЕМА
Fe–Ni–Co–Cu, ПОЛУЧЕННАЯ МЕТОДОМ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ**

© 2024 г. А. Ф. Дресвянников, М. Е. Колпаков *, Е. А. Ермолаева

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Россия, 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68*

**e-mail: kolpme@kstu.ru*

Поступила в редакцию 15.02.2024 г.
После доработки 24.05.2024 г.
Принята к публикации 24.05.2024 г.

Получена полиметаллическая дисперсная система Fe–Ni–Co–Cu в водном растворе хлоридов металлов с использованием гальванического замещения дисперсным алюминием. Рентгенофлуоресцентным и рентгенофазовым методами определены элементный и фазовый составы полученных порошков. Установлено, что содержание элементных металлов (Fe, Ni, Co, Cu) в осадке достигает 98 мас.%. По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (~20 нм) и параметры элементарных ячеек. Частицы характеризуются как сферические микроразмерные каркасные структуры (~75 мкм) с большим количеством зародышей размером 50–60 нм.

Ключевые слова: многоэлементные сплавы, частицы алюминия, хлориды металлов, электрохимическое осаждение

DOI: 10.31857/S0002337X24050058, **EDN:** MXBMTZ

ВВЕДЕНИЕ

Система многоэлементных сплавов, в которой используется рост конфигурационной энтропии за счет смешивания нескольких элементов, в настоящее время рассматривается как перспективный подход к созданию современных материалов с уникальным сочетанием различных свойств. Разрабатываются практически все типы таких сплавов (конструкционные, крио- и жаропрочные, коррозионностойкие, с особыми магнитными и электрическими свойствами) и соединений (карбиды, нитриды, оксиды, бориды, силициды) [1]. Также они имеют перспекти-

вы использования в качестве гетерогенных катализаторов химических и электрохимических реакций.

В работе [2] предложен критерий, касающийся взаимосвязи между составом и конфигурационной энтропией системы: $\Delta S_{conf} = R \ln n$, где R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/К моль), а n – количество элементов.

Сплавы, содержащие разное число элементов в эквимольных количествах, характеризуются различными значениями конфигурационной энтропии (табл. 1).

Таблица 1. Конфигурационная энтропия эквимольных сплавов [1]

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ΔS_{conf}	0	0.69R	1.1R	1.39R	1.61R	1.79R	1.95R	2.08R	2.2R	2.3R	2.4R	2.49R	2.57R

Сплавы в соответствии со значениями конфигурационной энтропии подразделяют на три типа [2]:

- низкоэнтропийные сплавы, содержащие один-два элемента, $\Delta S_{conf} \leq R$;
- среднеэнтропийные сплавы, содержащие три-четыре элемента, $1.5R \geq \Delta S_{conf} \geq R$;
- высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), содержащие пять и более элементов, $\Delta S_{conf} \geq 1.5R$.

Высокая конфигурационная энтропия системы способствует образованию однофазных твердых растворов с простой кристаллографической структурой [3]. Фазы твердого раствора, характеризующие ВЭС, обычно относят к пяти типам: неупорядоченная гранецентрированная кубическая (ГЦК, $A1$), неупорядоченная объемноцентрированная кубическая (ОЦК, $A2$), упорядоченная ГЦК ($L1_2$), упорядоченная ОЦК ($B2$) и гексагональная плотноупакованная (ГПУ, $A3$) [4].

ВЭС также условно подразделяют на однофазные и многофазные. Однофазные ВЭС с ГЦК-структурой обладают исключительной пластичностью, но низкой прочностью [5], с ОЦК-структурой – высокой прочностью, но небольшой пластичностью [6]. Как правило, для получения ВЭС используют элементы с ОЦК (Cr, Fe, Mo, V), ГЦК (Al, Cu, Ni) и ГПУ (Co, Ti) решетками [7]. Наиболее распространенными химическими элементами в составе ВЭС являются металлы: Fe на первом месте, Ni на втором, Co и Cr на третьем [8].

В литературе описан ряд стратегий, направленных на разработку многофазных ВЭС, содержащих как пластичные, так и прочные фазы. Например, ВЭС $\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{41}\text{Al}_{19}$ имеет двухфазную структуру $\text{BCC}(B2)\text{--FCC}(L1_2)$ с превосходными свойствами при растяжении [9], а $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Al}_{10}\text{Ti}_{15}$ содержит пластичную ГЦК-матрицу с небольшой объемной долей упрочняющей дисперсной ОЦК-фазы [10]. Присутствие Al в ВЭС приводит к образованию структуры $B2$, которая является термодинамически стабильной и одновременно

влияет на повышение прочности и пластичности [11].

Многоэлементные сплавы можно синтезировать различными способами, в результате чего получают материалы разных размеров, включая нульмерные частицы (0D, диаметр < 1 мм), одномерные волокна (1D, диаметр < 1 мм), двумерные пленки (2D, толщина < 1 мм) и трехмерные объемные материалы (3D, размеры ≥ 1 мм) [12]. Наиболее распространенные методы получения сплавов [13] – механическое сплавление, плазменное искровое спекание, метод Бриджмена, дуговая плавка в вакууме, аддитивный метод.

Основным методом синтеза ВЭС является механическое сплавление, позволяющее получать различные равновесные и неравновесные сплавы из элементарных или предварительно легированных порошков [14, 15]. Однако такой подход имеет ряд недостатков, связанных с высокими энергозатратами и загрязнением порошка сплава частицами мелющих тел.

Метод синтеза плазменным искровым спеканием применяют как дополнение к другим методам или для улучшения свойств уже известных материалов [11, 13]. Например, он может дополнять такие методы, как физическое или химическое осаждение из паровой фазы, атомно-слоевое или электрохимическое осаждение [16].

Гальваническое замещение является одним из приемов электрохимического осаждения элементных металлов, при котором ионы восстанавливаются и осаждаются на поверхности металла темплата, причем атомы последнего окисляются с образованием соответствующих ионов. Этот метод обеспечивает простой и универсальный путь к получению широкого спектра различных структур с контролируемым элементным составом [17].

К металлам, подходящим в качестве темплата для гальванического замещения, относится алюминий, обладающий значительным отрицательным редокс-потенциалом. Алюминий является “мягким” восстановителем, способным замещать в растворе ионы металлов с более положительным стандарт-

ным потенциалом [18]. Этот процесс может быть использован для нанесения покрытий другими металлами на поверхность алюминия при получении дисперсных полиметаллических систем [19].

Целью настоящей работы является выявление возможности получения предшественников среднеэнтропийных сплавов Fe–Ni–Co–Cu в водных растворах методом гальванического замещения дисперсного алюминия и установление их физико-химических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения предшественников среднеэнтропийных сплавов Fe–Ni–Co–Cu использовали метод гальванического замещения на поверхности дисперсного алюминия. Дополнительно в реакционную смесь вводили ионы Cr(III), способствующие формированию каркасной структуры осадка и подавлению процесса окисления железа [20].

Эксперименты проводили с узкофракционированными образцами дисперсного алюминия (85 ± 15 мкм, чистота не менее 99,0 %) с удельной поверхностью $260 \text{ см}^2/\text{г}$. В качестве реактивов использовали $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoCl_2 , NiCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х.ч.”. Мольное соотношение исходного дисперсного алюминия и восстанавливаемых металлов во всех экспериментах составляло 1,5 : 1. Процесс проводили в течение 10–30 мин, после этого осадок отделяли магнитной сепарацией, промывали бидистиллированной водой, этанолом и высушивали при температуре 80°C .

Микросъемку частиц синтезированных образцов проводили на электронном сканирующем микроскопе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss) с совмещенным рентгеновским спектральным микроанализатором Inca X-Max 80 мм^2 .

Образцы также исследовали методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью спектрометра S1 TITAN (Bruker) на предмет получения информации об элементном составе. Рентгенофазовый анализ

полученных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHAZER (Bruker) методом порошка с использованием монохроматизированного CoK_α -излучения и высокоскоростного полупроводникового линейного детектора LYNXEYE. Режим работы рентгеновской трубки – напряжение 30 кВ, ток 10 мА. При расшифровке дифрактограмм использовали базу данных PDF-4.

Информацию о распределении частиц по размерам получали посредством лазерного анализатора Mastersizer 2000 (Malvern). Диспергирование и подачу образца через зону измерения проточной кюветы осуществляли при помощи модуля диспергирования Hydro 2000S со встроенной мешалкой (2500 об./мин) и ультразвуковым титановым зондом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хлорид-ионы имеют среди анионов наивысшую степень проницаемости сквозь пленку естественного оксида алюминия вследствие малого размера и подвижности. Растворы хлоридов металлов могут не только стать источниками хлорид-ионов для ускорения появления дефектов в оксидной пленке на алюминии, но также интенсифицировать окисление алюминия вследствие выделения второго металла на поверхности алюминия в процессе гальванического замещения. При этом формируются микрогальванические элементы с алюминием в качестве анода и вторым металлом в качестве катода, основанные на значительной разнице окислительно-восстановительных потенциалов алюминия и второго металла (например, металлов семейства железа) [18].

При совместном присутствии ионов Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cu(II) в исходном растворе в процессе взаимодействия с дисперсным алюминием имеет место совместное с железом(0) и медью(0) выделение элементарных никеля и кобальта, о чем свидетельствуют данные рентгенофлуоресцентного анализа осадка (табл. 2).

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu

Элемент	Содержание, мас. %
Fe	20.85 ± 0.17
Co	21.66 ± 0.16
Ni	22.65 ± 0.21
Cu	32.85 ± 0.25
Al	0.96 ± 0.09
Cr	0.71 ± 0.05
Σ(S, P, Pb)	0.32 ± 0.03

Взаимодействие ионов металлов и хлорид-ионов с поверхностью частиц алюминия в водной среде сопровождается саморазогревом реакционной смеси. Экспериментально установлено [20], что тепловой процесс можно представить условно состоящим из четырех стадий:

1) незначительный разогрев суспензии до 28–30 °С вследствие инициирования процесса окисления и ионизации алюминия;

2) небольшой по длительности период (30–60 с), в зависимости от природы покрытия поверхности частиц или степени пассивации, растворения алюминия и образования первичных зародышей металлической фазы, сопровождающийся разогревом до ~60 °С;

3) резкий рост температуры до точки кипения реакционной смеси (~100 °С) в результате интенсивного растворения алюминия, выделения большей части металлической фазы и водорода. Выделяющийся водород создает восстановительную среду

и в некоторой степени препятствует образованию пассивного окисдно-гидроксидного слоя на частицах алюминия и окислению выделившихся в элементном состоянии металлов;

4) уменьшение тепловыделения вследствие снижения скорости реакции приводит к постепенному понижению температуры реакционной смеси за счет естественного охлаждения в условиях эксперимента.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, синтезированный дисперсный образец состоит преимущественно из кристаллитов металлов семейства железа, меди и алюминия (рис. 1), фактически представляющих собой механическую смесь элементарных металлов.

По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитаны размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметры элементарных ячеек (табл. 3). Размеры ОКР всех фаз осажденных металлов близки (около 20 нм), что указывает на однородное нанокристаллическое структурное состояние образца.

Полученный в результате гальванического замещения осадок представляет собой мелкокристаллический порошок (рис. 2), состоящий из частиц с размерами 50–100 мкм. Частицы синтезированного дисперсного образца системы Fe–Ni–Co–Cu характеризуются как сфероподобные микроразмерные каркасные структуры (рис. 2б) с большим количеством зародышей размером порядка 50–60 нм (рис. 2в).

Рентгеновский спектральный микроанализ поверхности образца позволил устано-

Таблица 3. Результаты количественного рентгенофазового анализа образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu

Фаза	Содержание, мас. %	ОКР, нм	Пр. гр.	Параметр элементарной ячейки, нм
Fe	28	14	<i>Im-3m</i> (229)	0.286
Co	13	16	<i>Fm-3m</i> (225)	0.354
Ni	19	25	<i>Fm-3m</i> (225)	0.355
Cu	33	20	<i>Fm-3m</i> (225)	0.362
Al	3	47	<i>Fm-3m</i> (225)	0.404
Cr	4	22	<i>Fm-3m</i> (225)	0.360

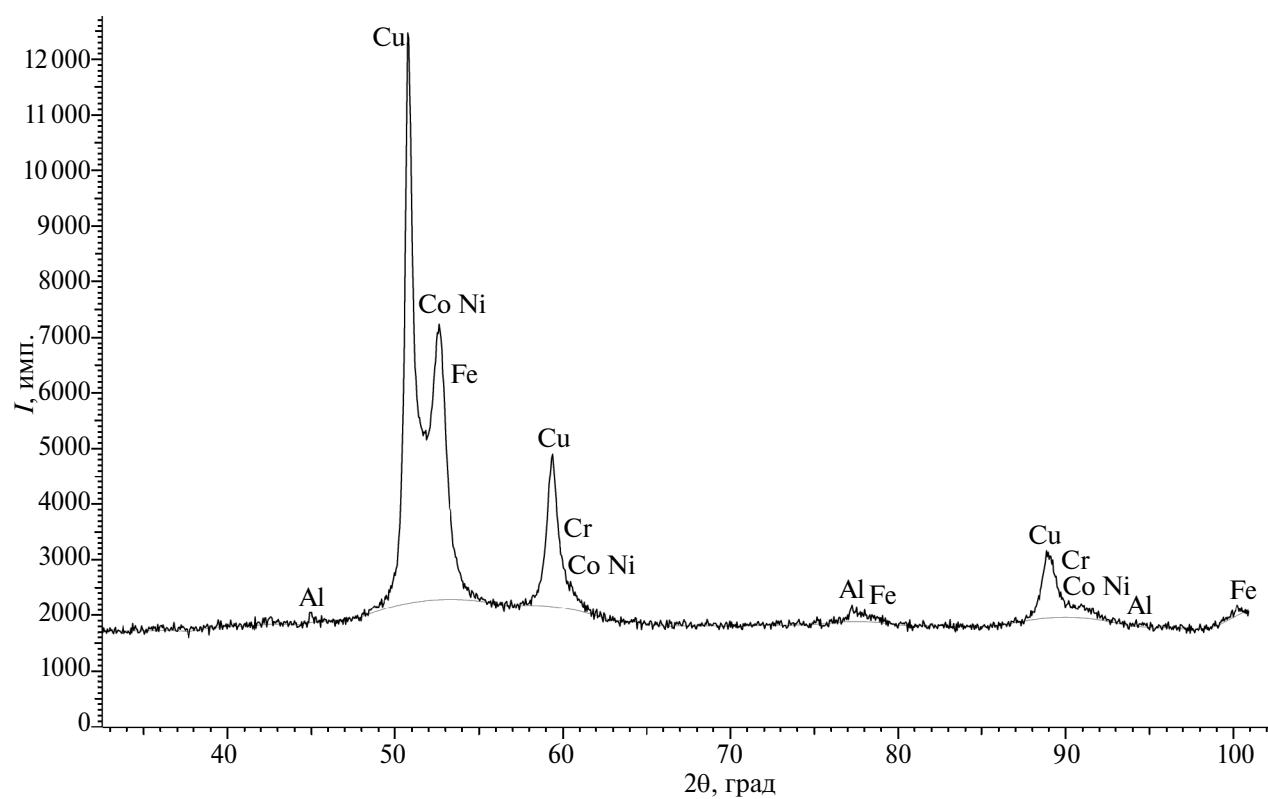


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu.

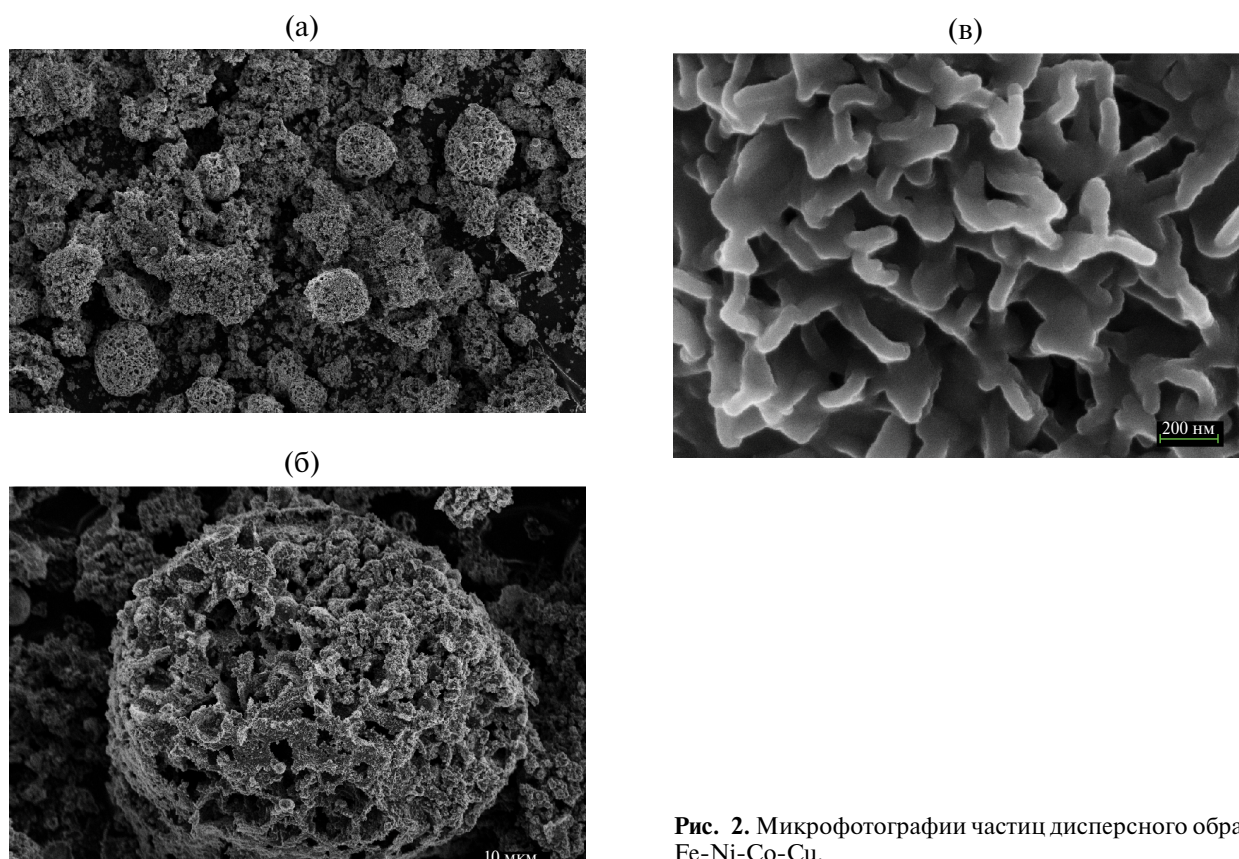


Рис. 2. Микрофотографии частиц дисперсного образца Fe–Ni–Co–Cu.

вить (табл. 4), что содержание осажденных элементных металлов (железо, никель, кобальт, медь) в пределах фиксированного

Таблица 4. Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности участка образца Fe–Ni–Co–Cu

Элемент	Содержание, мас.%
Fe	17.70 ± 4.27
Ni	19.04 ± 5.84
Co	21.25 ± 2.50
Cu	34.92 ± 8.00
Al	1.37 ± 0.84
Cr	0.64 ± 0.24
O	5.08 ± 1.09

электронным лучом локального участка достигает 92 мас.%. Также в исследуемом образце обнаружено некоторое количество алюминия и кислорода, присутствие которого связано с наличием оксидной пленки в основном на поверхности частиц алюминия. Как было отмечено выше, выделение водорода в процессе гальванического замещения алюминия указанными металлами создает некоторую восстановительную среду в реакционной смеси и препятствует окислению элементных металлов. Это отражается и на фазовом составе полученных полиметаллических систем. Распределение элементов по поверхности образца представлено на рис. 3. Продемонстрированная картина свидетельствует о достаточно равномерном распределении осажденных металлов по поверхности частиц. Последнее свидетельствует о получении дисперсных систем с достаточно равномерным распределением элементов в частицах, что может способствовать более интенсивной взаимной диффузии элементных металлов при повышении температуры и, таким образом, открывает возможность получения фаз твердого раствора, характеризующихся большей энтропией смешения.

Результаты гранулометрического анализа дисперсного алюминия и синтезированного образца системы Fe–Ni–Co–Cu представ-

лены на рис. 4. Обнаружено, что основная часть полученных частиц имеет меньший средний диаметр (~75 мкм), чем средний диа-

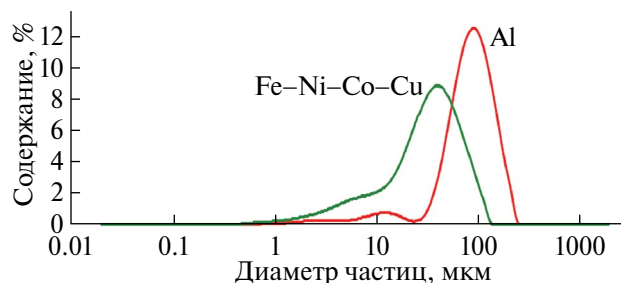


Рис. 4. Распределение частиц дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu и дисперсного Al по размерам.

метр частиц исходного алюминия (~93 мкм). При этом характер распределения частиц по размерам сохраняется, однако диапазон значений смещен в сторону меньших размеров. Это обстоятельство указывает на возможность получения синтезируемых частиц необходимого диаметра путем использования соответствующей фракции алюминиевого порошка с учетом уменьшения размеров частиц в ходе редокс-процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность формирования полиметаллических систем, близких по элементному составу к среднеэнтропийным сплавам, методом гальванического замещения с применением алюминия в качестве восстановителя. Спектральными и электронно-микроскопическими методами установлено, что выделяемые на поверхности алюминиевой матрицы элементные металлы распределены относительно равномерно и находятся практически в эквимольном соотношении. Частицы синтезированного образца дисперсной системы Fe–Ni–Co–Cu представляют собой микроразмерные каркасные структуры (~75 мкм) с большим количеством зародышей размером порядка 50–60 нм. Среднеэнтропийные сплавы могут быть получены путем горячей консолидации данных дисперсных систем методами порошковой металлургии и индукционного плазменного спекания [11]. Как показали предварительные исследования, искровое плазменное спекание позволяет легко кон-

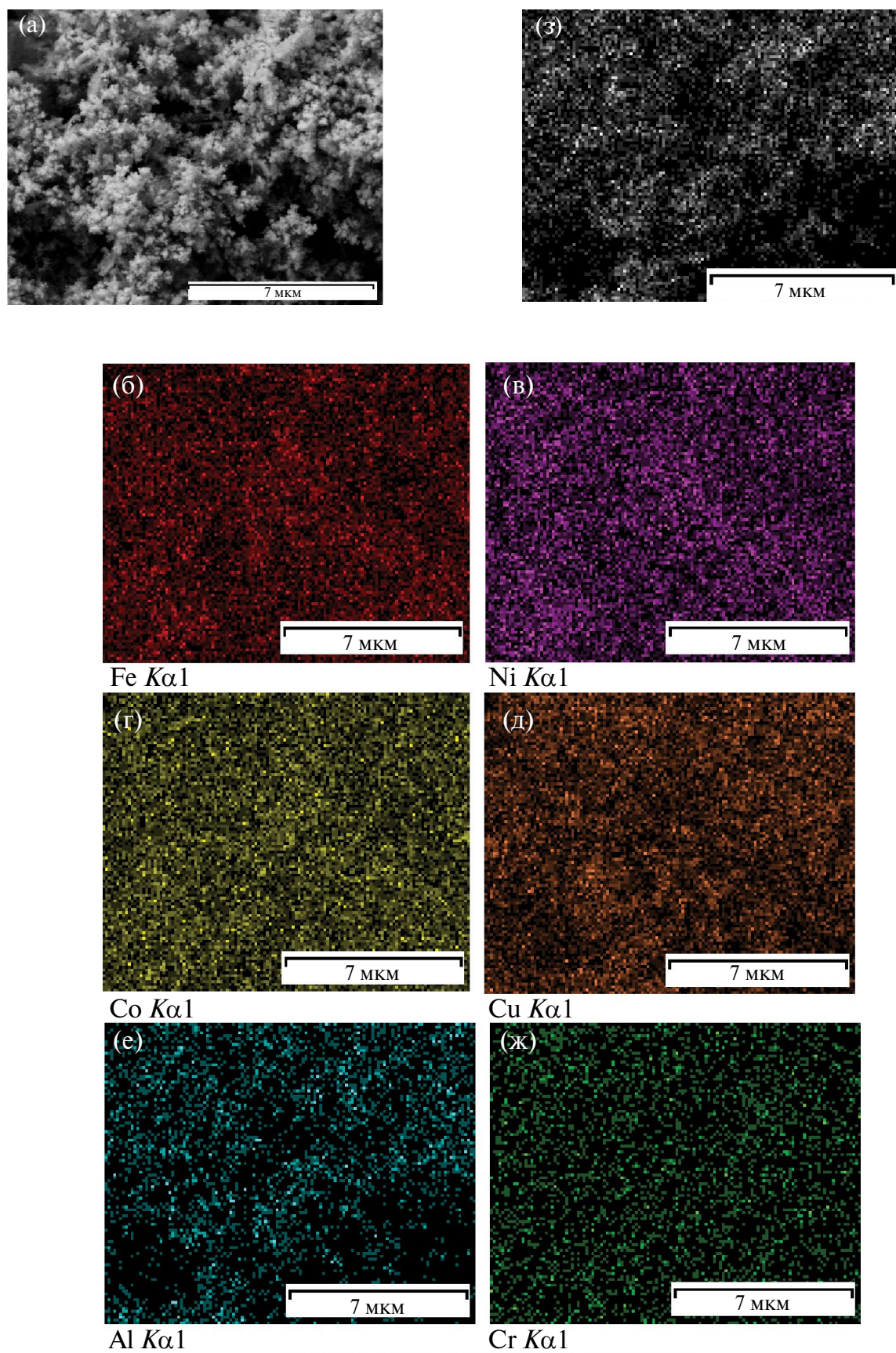


Рис. 3. Микрофотография (а) и результаты рентгеновского спектрального микроанализа (б–з) поверхности образца Fe–Ni–Co–Cu.

солидировать указанные дисперсные материалы, что ранее было показано на примере систем Fe–Al–Mo [19], Fe–Al–Cr [20].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075–01508–23–00. Тема исследования “Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения” (FZSG-2023–0008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рогачев А.С.* Структура, стабильность и свойства высокоэнтروпийных сплавов // ФММ. 2020. Т. 121. № 8. С. 807–841. <https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
2. *Yeh J.W.* Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. 2013. V. 65. P. 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
3. *Tsai M.-H., Yeh J.W.* High-Entropy Alloys: A Critical Review // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2. № 3. P. 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
4. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A Critical Review of High Entropy Alloys and Related Concepts // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
5. *Wu Z., Bei H., Pharr G.M., George E.P.* Temperature Dependence of the Mechanical Properties of Equiatomic Solid Solution Alloys with Face-Centered Cubic Crystal Structures // Acta Mater. 2014. V. 81. P. 428–441. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>
6. *Senkov O.N., Senkova S.V., Woodward C.* Effect of Aluminum on the Microstructure and Properties of Two Refractory High-Entropy Alloys // Acta Mater. 2014. V. 68. P. 214–228. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.029>
7. *Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T.* Effect of Valence Electron Concentration on Stability of FCC or BCC Phase in High Entropy Alloys // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
8. *Soto A.O., Salgado A.S., Nino E.B.* Thermodynamic Analysis of High Entropy Alloys and Their Mechanical Behavior in High and Low-Temperature Conditions with a Microstructural Approach - A Review // Intermetallics. 2020. V. 124. P. 106850. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106850>
9. *Jin X., Zhou Y., Zhang L., Du X., Li B.* A Novel Fe₂₀Co₂₀Ni₄₁Al₁₉ Eutectic High Entropy Alloy with Excellent Tensile Properties // Mater. Lett. 2018. V. 216. P. 144–146. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.017>
10. *Fu Z., Jiang L., Wardini J.L., MacDonald B.E., Wen H., Xiong W., Zhang D., Zhou Y., Rupert T.J., Chen W., Lavernia E.J.* A High-Entropy Alloy with Hierarchical Nanoprecipitates and Ultrahigh Strength // Sci. Adv. 2018. V. 4. № 10. P. eaat8712. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat8712>
11. *Ujah C.O., Kallon D.V.V., Aigbodion V.S.* High Entropy Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering: Mechanical and Thermal Properties // Mater. Today Sustain. 2024. V. 25. P. 100639. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100639>
12. *Yan X., Zou Y., Zhang Y.* Properties and Processing Technologies of High-Entropy Alloys // Mater. Futures. 2022. V. 1. P. 022002. <https://doi.org/10.1088/2752-5724/ac5e0c>
13. *Гельчинский Б.Р., Балякин И.А., Юрьев А.А., Ремпель А.А.* Высокоэнтропийные сплавы: исследование свойств и перспективы применения в качестве защитных покрытий // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 6. P. RCR5023.
14. *Shahbazkhan A., Sabet H., Abbasi M.* Microstructural and Mechanical Properties of NiCoCrAlSi High Entropy Alloy Fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering //

- J. Alloys Compd. 2022. V. 896. P. 163041. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163041>
15. Поляков М.В., Ковалев Д.Ю., Волкова Л.С., Вадченко С.Г., Рогачев А.С. Эволюция структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiCu при длительном отжиге // ФММ. 2023. Т. 124. № 10. С. 949–960. <https://doi.org/10.31857/S001532302360082X>
16. He H., Wang Y., Qi Y., Xu Z., Li Y. Review on the Preparation Methods and Strengthening Mechanisms of Medium-Entropy Alloys with CoCrNi as the Main Focus // J. Mater. Res. Technol. 2023. V. 27. P. 6275–6307. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.266>
17. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. Получение полиметаллических порошковых систем Fe–Ni–Co–Al в водных растворах и их физические характеристики // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. № 10. С. 1421–1429. <https://doi.org/10.31857/S0044453723100072>
18. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е. Кинетика процесса восстановления Fe(III)→Fe(0) на алюминии в водных растворах // Журн. приклад. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1602–1607.
19. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. Синтез дисперсной системы Fe–Al–Mo и получение объемных материалов на ее основе // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62. № 3. С. 368–374. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030072>
20. Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е., Ермолаева Е.А. Формирование дисперсной системы Fe–Al–Cr в водных растворах и ее физические свойства // Неорг. материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 19–24. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1601005X>

УДК 541.136; 544.636

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ MnO_2/C -ЭЛЕКТРОДОВ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2024 г. В. В. Чернявина *, А. Г. Бережная, Я. А. Дышловая

Южный федеральный университет, ул. Б. Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 27.02.2024 г.

Принята к публикации 28.02.2024 г.

Модификацию поверхности угольных электродов наночастицами диоксида марганца проводили методом анодного электрохимического осаждения. Структурные характеристики и элементный состав MnO_2/C изучены методами энергодисперсионного микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии. Электрохимические характеристики электродов исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии. Проведено сравнение удельной емкости электродов MnO_2/C в 0,5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Установлено, что большие значения удельной емкости полученных материалов реализуются в растворе сульфата натрия.

Ключевые слова: электрохимический конденсатор, оксид марганца, угольный электрод, водный электролит, удельная емкость

DOI: 10.31857/S0002337X24050064, **EDN:** MWXHNJU

Электрохимические конденсаторы (ЭХК) способны накапливать большее количество электрического заряда по сравнению с электролитическими конденсаторами и имеют более высокую удельную мощность, чем батареи. По механизму хранения заряда ЭХК можно разделить на электрические двухслойные конденсаторы (ДСК) и псевдоконденсаторы (ПК). В ДСК электрическая энергия накапливается за счет адсорбции–десорбции ионов. Они являются быстрыми устройствами, но имеют низкую емкость. В ПК накопление заряда происходит как в результате электростатического взаимодействия, как в ДСК, так и вследствие протекания фарадеевских процессов, характерных для аккумуляторов и батарей. ПК обеспечивают высокую емкость, но имеют низкую мощность и циклируемость. Оксиды переходных металлов (такие как RuO_2 [1], MnO_2 [2], Co_3O_4 [3], V_2O_5 [4], MoO_3 [5]) и электропроводящие полимеры (полианилин, полипиррол, политиофен) являются

примерами псевдоемкостных электродных материалов [6].

В последние годы внимание исследователей направлено на получение недорогих и экологически чистых материалов, таких как оксиды марганца, ванадия и железа. Наиболее перспективным среди них является диоксид марганца благодаря низким стоимости и токсичности, высокой фарадеевской емкости и хорошей циклируемости. Ожидается, что ЭХК с электродными материалами на основе MnO_2 вытеснят коммерческие ЭХК с органическими и кислыми электролитами. Кроме этого, можно будет заменить электродные материалы RuO_2 на более доступные на основе MnO_2 [7, 8].

Низкая электропроводность MnO_2 ограничивает его практическое применение. Одним из подходов к решению данной проблемы является включение MnO_2 в электропроводящие каркасы, такие как графен, углеродные нанотрубки, проводящие полимеры и мезопористые угли. Увеличение

емкостных свойств электродов возможно за счет комбинации фарадеевской емкости и емкости двойного электрического слоя, обеспечиваемой MnO_2 и мезопористыми углями соответственно [9, 10].

Рассматривая процесс накопления заряда, необходимо учитывать не только физико-химические свойства диоксида марганца, но и состав электролита. Особенности влияния электролита на электрохимические свойства материалов на основе MnO_2 мало изучены. Характеристики диоксида марганца определяются природой и концентрацией катионов, размерами ионов, радиусом гидратированных ионов [11].

Целью данной работы являлись модификация поверхности угольных электродов наночастицами диоксида марганца и исследование их электрохимических свойств в водных растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рабочие электроды изготавливали путем смешивания активированного угля, поливинилиденфторида (PVDF) в N-метилпирролидоне до образования суспензии, которую наносили на никелевую фольгу и сушили при 60 °C до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 2.8–3.0 мг/см².

Диоксид марганца получали методом анодного осаждения на угольные электроды. Электрохимическое осаждение проводили при потенциале 1,4 В в течение 3 мин в растворе следующего состава: 1 М MnSO_4 + 1 М LiClO_4 .

Расчет масс проводили по закону Фарадея:

$$m = \frac{M_3 I t}{F},$$

где M_3 — молярная масса эквивалента вещества, I — сила тока (А), t — время (с), F — постоянная Фарадея (96500 Кл/моль). Выход по току близок к 100%.

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системой энер-

годисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift).

Структуру образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки Tecnai G2 Bio Twin (США).

Электрохимическое осаждение и измерения проводили на потенциостате-гальваностате Р-30J (ООО “Элинс”, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, противозлектродом служил стеклоуглерод.

Циклические вольтамперограммы снимали в 0.5 М водных растворах сульфатов лития, натрия и калия. Модифицированные угольные электроды, исследованные в 0.5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 , обозначили как $\text{MnO}_2/\text{C}-1$, $\text{MnO}_2/\text{C}-2$, $\text{MnO}_2/\text{C}-3$ соответственно.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле

$$C_{yd} = \frac{1}{mv(E_k - E_n)} \int_{E_n}^{E_k} I(E) dE, \quad (1)$$

где m — масса электрода, v — скорость разворота потенциала, $I(E)$ — ток, E_n и E_k — пределы интегрирования на вольтамперной кривой.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле

$$C_{yd} = \frac{I\tau}{\Delta E m}, \quad (2)$$

где I , ΔE , $\Delta\tau$ — ток, интервал напряжений и время заряда/разряда соответственно.

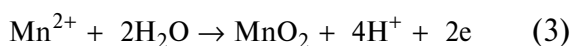
Импедансные измерения проводили на импедансметре (Electrochemical Instruments, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами в интервале частот от 50 мГц до 500 КГц при потенциале 0 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения поверхностного химического состава и однородности распределения соответствующих элементов проводили СЭМ-EDX-исследование в разных точках

поверхности (рис. 1). Спектры EDX показывают присутствие элемента Mn в случае композитного электрода (рис. 1г). При осаждении оксида марганца на угольный электрод меняется и морфология поверхности. На СЭМ-микрофотографии наблюдаются фазы и участки, имеющие более светлые оттенки (рис. 1в).

На поверхности угольного электрода образуется оксид марганца в результате протекания реакции [12]



Установлено [13], что углеродный материал NORIT DLC SUPRA 50 представляет собой совокупность частиц, близких к сферической форме, с размером 30–50 нм. В процессе электрохимического осаждения наночастицы оксида марганца равномерно закрепляются на сферических частицах активированного угля (рис. 2). В результате формируется слоистая структура, что способствует увеличению удельной площа-

ди поверхности и емкостных свойств электродов [14, 15].

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы для угольного электрода и MnO_2/C -1, MnO_2/C -2, MnO_2/C -3, полученные в растворах электролитов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , при скорости сканирования 5 мВ/с. Все кривые имеют симметричную прямоугольную форму, указывающую на псевдоемкостное поведение материала электрода.

Существуют два механизма, объясняющие псевдоемкостное поведение диоксида марганца. Первый основан на интеркаляции–деинтеркаляции протонов и катионов щелочных металлов в мезопоры MnO_2 при восстановлении и окислении, его можно представить в виде [16]

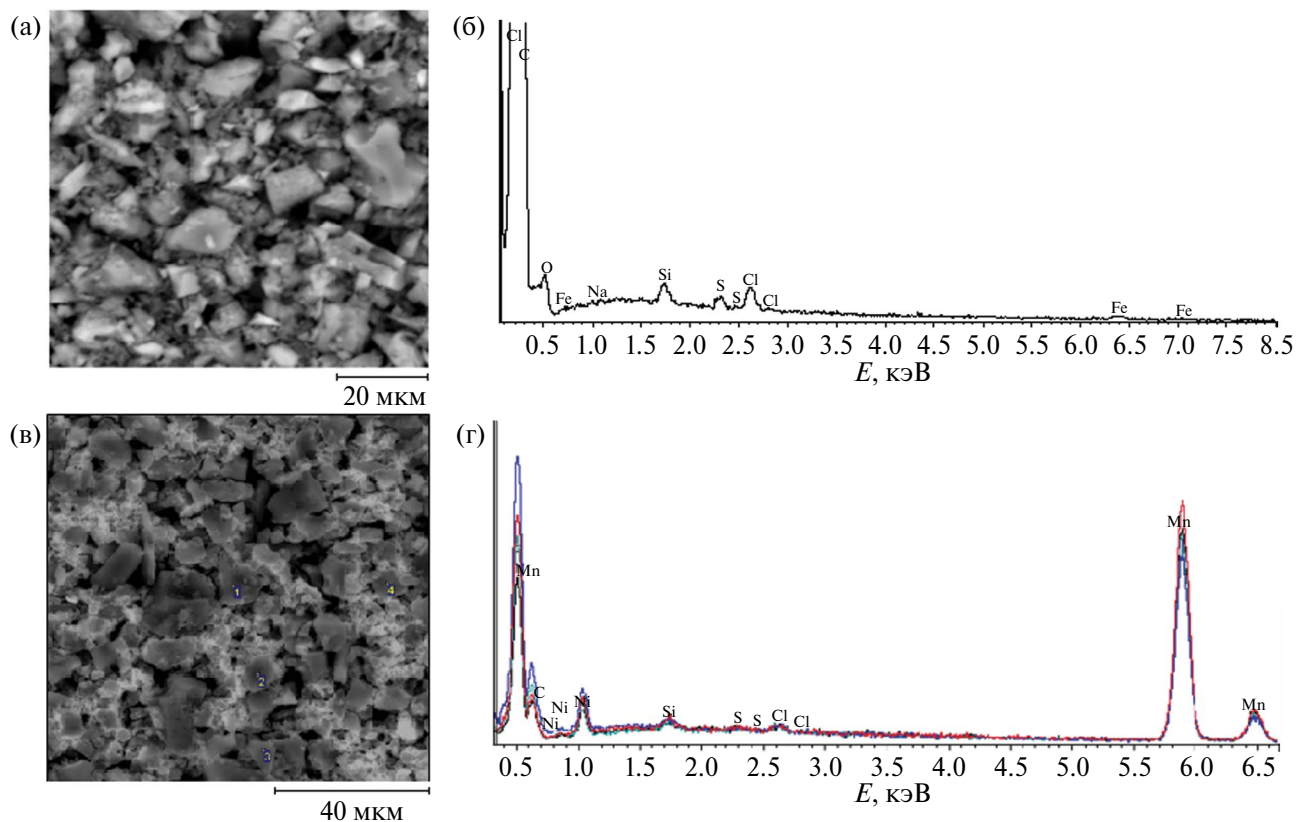
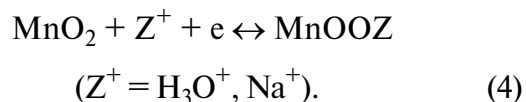
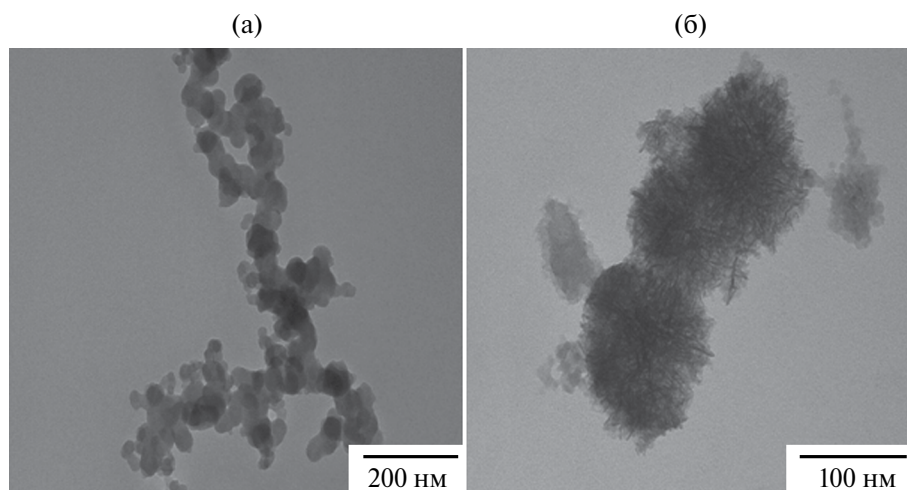
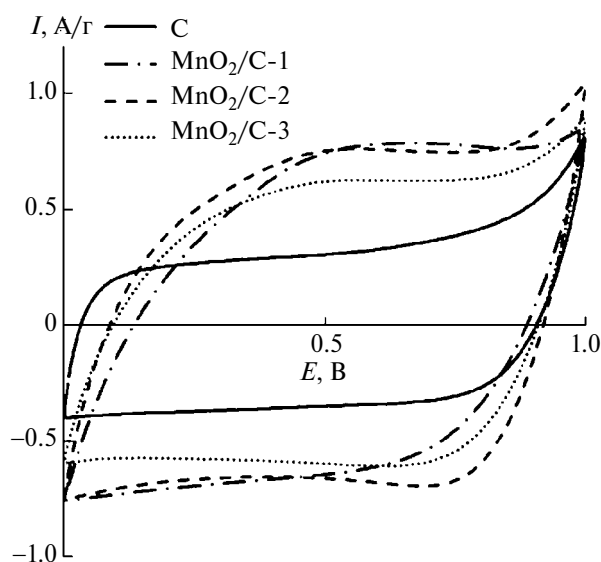
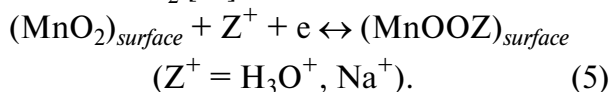


Рис. 1. СЭМ-снимки и спектры EDX для электродов С (а, б) и композита MnO_2/C (в, г).

Рис. 2. ПЭМ-снимки материала MnO_2/C .Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые, снятые на угольном электроде и MnO_2/C в 0.5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 при скорости развертки 5 мВ/с.

Другой основан на поверхностной адсорбции–десорбции катионов Z^+ на электроде из MnO_2 [17]



Оба механизма показывают, что происходит интеркаляция/деинтеркаляция протонов или катионов в материал электрода, а анионы не участвуют в электродном процессе.

Предполагается, что предварительная катионная интеркаляция в процессе синтеза позволяет получать оксид марганца с аморф-

ной и рыхлой структурой, оптимальной для внедрения щелочных катионов. В нашем случае в результате предварительной интеркаляции Li^+ в MnO_2 в процессе синтеза образуются специальные активные центры, доступные в большей степени для окислительно-восстановительной интеркаляции–деинтеркаляции Na^+ с высокой обратимостью, поскольку именно в растворе сульфата натрия получены наиболее высокие емкостные характеристики (табл. 1) [18].

Таблица 1. Изменение удельной емкости угольного и композитного электродов при увеличении скорости развертки

Материал электрода	$C_{\text{уд}}$, Ф/г при различных скоростях развертки потенциала				
	5 мВ/с	10 мВ/с	25 мВ/с	50 мВ/с	100 мВ/с
C	81	71	60	51	38
$\text{MnO}_2/\text{C}-1$	128	101	60	34	18
$\text{MnO}_2/\text{C}-2$	133	112	79	51	29
$\text{MnO}_2/\text{C}-3$	112	95	70	47	28

При низких скоростях сканирования потенциала достаточно времени для протекания не только реакции поверхностной адсорбции/десорбции, но и объемной интеркаляции–деинтеркаляции. Эти процессы зависят от размера ионного радиуса, что приводит к изменению удельной емкости материала электрода. При высоких скоростях удельная емкость зависит от проводимости

мости и размера гидратного радиуса. В этих условиях накопление заряда происходит в основном за счет поверхностной адсорбции ионов [19, 20].

При низких скоростях развертки потенциала наибольшие значения удельной емкости 128 и 133 Ф/г получены в растворах Li_2SO_4 и Na_2SO_4 . Накопление заряда происходит как за счет поверхностной адсорбции–десорбции катионов Li^+ и Na^+ , так и за счет процесса интеркаляции–деинтеркаляции ионов. У иона Li^+ по сравнению с катионами Na^+ и K^+ плотность заряда наибольшая, и процесс его дегидратации затруднен. Интеркаляция–деинтеркаляция Li^+ протекает с меньшей скоростью, поэтому при увеличении скорости развертки удельная емкость для электродов $\text{MnO}_2/\text{C}-2$ и $\text{MnO}_2/\text{C}-3$, полученная в электролитах Na_2SO_4 и K_2SO_4 , выше по сравнению с емкостью материала $\text{MnO}_2/\text{C}-1$ (табл. 1). Это может быть связано и с более низкой проводимостью электролита Li_2SO_4 по сравнению с электролитами Na_2SO_4 и K_2SO_4 , что приводит к значительному снижению емкости при высоких скоростях развертки [19].

Таким образом, при скорости развертки меньше 10 мВ/с удельная емкость электродов увеличивается в ряду $\text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$. При $v \geq 10$ мВ/с удельная емкость возрастает в ряду $\text{Li}_2\text{SO}_4 < \text{K}_2\text{SO}_4 < \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Установлено, что интеркаляция катионов щелочных металлов в пленку оксида марганца приводит к изменениям его структуры [21]. Возможно, при интеркаляции/деинтеркаляции катионов натрия происходят наименьшие структурные изменения в материале электрода, что и обеспечивает его более высокие электрохимические характеристики в водном растворе Na_2SO_4 .

Гальваностатические заряд–разрядные кривые, полученные на С и MnO_2/C , симметричны при высоких токах заряда–разряда, что указывает на идеальное емкостное поведение (рис. 4).

Удельная емкость, рассчитанная по результатам гальваностатического метода заряда–разряда, для C/MnO_2 больше, чем для С-электрода, что хорошо согласуется с результатами циклической вольтамперо-

метрии. При $I_{\text{уд}} = 0.4$ А/г для электродов C/MnO_2-1 , C/MnO_2-2 , C/MnO_2-3 она составляет 138, 141 и 94 Ф/г соответственно. С ростом тока заряда–разряда удельная емкость уменьшалась для всех образцов. При $I_{\text{уд}} = 1.8$ А/г удельная емкость для образцов, полученная в 0.5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 , составляла 64, 96 и 75 Ф/г соответственно. Для электродов C/MnO_2-2 , C/MnO_2-3 эффективность накопления заряда с ростом тока заряда–разряда выше по сравнению с C/MnO_2-1 . Удельная емкость электрода C/MnO_2-1 , полученная в 0.5 М Li_2SO_4 , уменьшается с 138 до 64 Ф/г при увеличении удельного тока заряда–разряда с 0.4 до 1.8 А/г. Наибольшее значение удельной емкости при всех токах заряда–разряда реализуется для электродов в 0.5 М Na_2SO_4 .

Различное электрохимическое поведение электродов MnO_2/C в водных растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 подтверждает участие ионов щелочных металлов в электродном процессе накопления заряда.

Графики Найквиста для электродов $\text{MnO}_2/\text{C}-1$, $\text{MnO}_2/\text{C}-2$, $\text{MnO}_2/\text{C}-3$, полученные в 0.5 М водных растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 , представлены на рис. 5. Все измеренные спектры импеданса состоят из полукруга в области средних и высоких частот и линейной области при низких частотах.

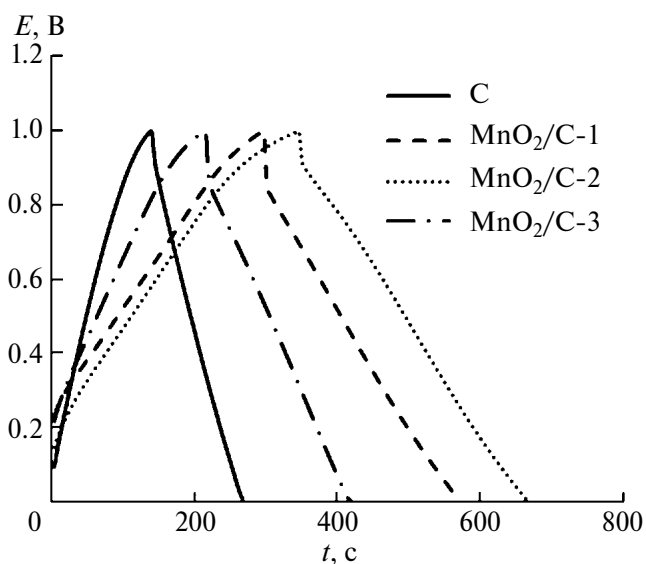


Рис. 4. Гальваностатические заряд–разрядные кривые для электродов угольного и MnO_2/C , полученных при $I_{\text{уд}} = 0.4$ А/г в 0.5 М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 .

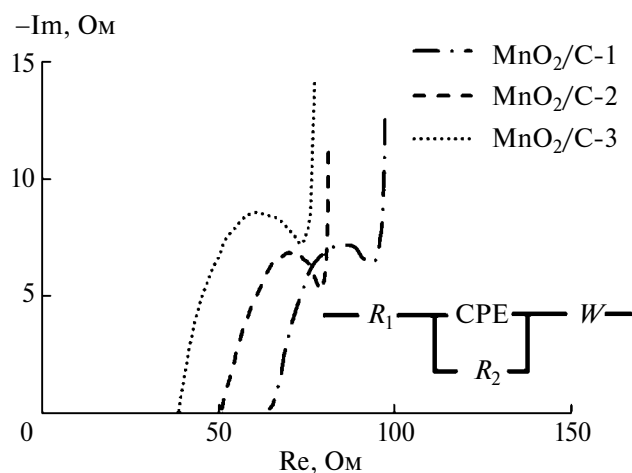


Рис. 5. Диаграммы Найквиста, полученные для электродов MnO_2/C при 50 МГц – 500 КГц в 1М растворах Li_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 .

Для анализа результатов импедансных измерений использовали эквивалентную схему, которая состоит из четырех элементов: внутреннего сопротивления (R_1), элемента постоянной фазы (CPE), сопротивления переноса заряда (R_2) и импеданса Варбурга (W). Внутреннее сопротивление (R_1) включает сопротивление объемного раствора электролита, собственное сопротивление активного материала и сопротивление переносу электронов на границе токоотвод/электрод. Элемент постоянной фазы используется вместо емкости двойного слоя (C_{dl}) на границе электрод/электролит из-за неидеального емкостного поведения, возникающего за счет неоднородной природы электрода. Сопротивление переносу заряда представляет собой кинетическое сопротивление переноса заряда на границе электрод/электролит или собственное сопротивление переносу заряда пористого электрода. Импеданс Варбурга связан с диффузией катиона в объеме электрода [22, 23].

Значения сопротивления R_1 для трех электролитов уменьшаются в ряду $\text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4$ и составляют 66, 51 и 33 Ом соответственно. Различное сопротивление электролита объясняется разной скоростью миграции ионов щелочных металлов. Молярная ионная проводимость растворов K_2SO_4 , Na_2SO_4 и Li_2SO_4 равна 73.5, 50.1, 38.6 $\text{см}^2/\text{моль}$ соответственно [24].

Сопротивление переноса заряда R_2 является наименьшим в электролите Na_2SO_4 и составляет 2.8 Ом. Значения R_2 для электродов MnO_2/C -1 и MnO_2/C -3 равны 8.0 и 6.5 Ом соответственно.

Накопление емкости основным материалом определяется количеством интеркалированных ионов с одновременным переносом эквивалентного числа электронов посредством протекания окислительно-восстановительной реакции. Самая низкая скорость заряда должна наблюдаться для катионов K^+ с наибольшим радиусом иона. В то же время катион Li^+ с наибольшим размером гидратированного иона имеет самое высокое сопротивление при диффузии в электролите, что приводит к низкой скорости переноса заряда на границе электрод/электролит ($R_2 = 8.0$ Ом). Ион Na^+ обладает наименьшей разницей между радиусом иона и радиусом гидратированного катиона по сравнению с Li^+ и K^+ , что и обеспечивает наибольшее значение емкости и высокую скорость заряда-разряда электрода MnO_2/C -2 [25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природа электролита влияет на электрохимические свойства угольных электродов, модифицированных наночастицами диоксида марганца. Модификация поверхности угольных электродов наночастицами оксида марганца увеличивает емкостные характеристики материала MnO_2/C во всех исследуемых водных электролитах. Наибольшее значение удельной емкости электрода MnO_2/C по результатам всех электрохимических исследований получено в 0.5 М Na_2SO_4 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Инициативная научно-исследовательская работа в рамках Южного федерального университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vellacheri R., Pillai V.K., Kurungot S.* Hydrous RuO₂–Carbon Nanofiber Electrodes with High Mass and Electrode-Specific Capacitance for Efficient Energy Storage // *Nanoscale*. 2012. № 4. P. 890–896. <https://doi.org/10.1039/C2NR11479H>
2. *Mao L., Zhang K., Chan H. S., Wu J.* Nanostructured MnO₂/Graphene Composites for Supercapacitor Electrodes: the Effect of Morphology, Crystallinity and Composition // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 5. P. 1845–1851. <https://doi.org/10.1039/C1JM14503G>
3. *Meher S.K., Rao G.R.* Effect of Microwave on the Nanowire Morphology, Optical, Magnetic, and Pseudocapacitance Behavior of Co₃O₄ // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 51. P. 25543–25556. <https://doi.org/10.1021/jp209165v>
4. *Qu Q.T., Zhu Y.S., Gao X.W., Wu Y.P.* Core–Shell Structure of Polypyrrole Grown on V₂O₅ Nanoribbon as High Performance Anode Material for Supercapacitors // *Adv. Energy Mater.* 2012. V. 2. № 8. P. 950–955. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200088>
5. *Tang W., Liu L.L., Tian S., Li L., Yue Y.B., Wu Y.P., Zhu K.* Aqueous Supercapacitors of High Energy Density Based on MoO₃ Nanoplates As Anode Material // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 36. P. 10058–10060. <https://doi.org/10.1039/C1CC13474D>
6. *Naoi K., Morita M.* Advanced Polymers as Active Materials and Electrolytes for Electrochemical Capacitors and Hybrid Capacitor Systems // *The Electrochem. Soc. Interface*. 2008. V. 17. P. 44–48. <https://doi.org/10.1149/2.F06081IF>
7. *Lee H. Y., Goodenough J. B.* Ideal Supercapacitor Behavior of Amorphous V₂O₅·nH₂O in Potassium Chloride (KCl) Aqueous Solution // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 148. № 1. P. 81–84. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8367>
8. *Xu C., Kang F., Li B., Du H.* Recent Progress on Manganese Dioxide Based Supercapacitors // *J. Mater. Res.* 2010. V. 25. P. 1421–1432. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0211>
9. *Hou D., Tao H., Zhu X., Li M.* Polydopamine and MnO₂ Core-Shell Composites for High-Performance Supercapacitors // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 419. P. 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.080>
10. *Lang J.W., Yan X.B., Yuan X.Y., Yang J., Xue Q.J.* Study on the Electrochemical Properties of Cubic Ordered Mesoporous Carbon for Supercapacitors // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 10472–10478. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.017>
11. *Xu C., Wei C., Li B., Kang F., Guan Z.* Charge Storage Mechanism of Manganese Dioxide for Capacitor Application: Effect of the Mild Electrolytes Containing Alkaline and Alkaline-Earth Metal Cations // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 7854–7859. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.052>
12. *Kim I-T., Kouda N., Yoshimoto N., Morita M.* Preparation and Electrochemical Analysis of Electrodeposited MnO₂/C Composite for Advanced Capacitor Electrode // *J. Power Sources*. 2015. V. 298. P. 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.046>
13. *Чернявина В.В., Бережная А.Г.* Удельная масса и энергетические свойства угольных электродов на основе активированного угля марки NORIT DLC SUPRA 50 // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 8. С. 42–47. <https://doi.org/10.1134/s0424857018110026>
14. *Liu B., Cao Z., Yang Z., Qi W., He J., Pan P., Li H., Zhang P.* Flexible Micro-Supercapacitors Fabricated from MnO₂ Nanosheet/Graphene Composites with Black Phosphorus Additive // *Prog. Nat. Sci.* 2022. V. 32. № 1. P. 10–19. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2021.10.008>
15. *Wang J., Yunus R., Li J., Li P., Zhang P., Kim J.* In Situ Synthesis of Manganese Oxides on Polyester Fiber for Formaldehyde Decomposition at Room Temperature // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 357. P. 787–94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.109>
16. *Devaraj S., Munichandraiah N.* Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. № 11. P. 4406–4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>
17. *Toupin M., Brousse T., B elanger D.* Charge Storage Mechanism of MnO₂ Electrode Used in Aqueous Electrochemical Capacitor // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 16. P. 3184–3190. <https://doi.org/10.1021/cm049649j>
18. *Chen P., Adomkevicius A., Lu Y., Lin S., Tu Y., Hu C.* The Ultrahigh-Rate Performance

- of Alkali Ion-Pre-Intercalated Manganese Oxides in Aqueous Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 and MgSO_4 Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V.166. № 10. P. 1875–1883. <https://doi.org/10.1149/2.0631910jes>
19. *Qu Q., Zhang P., Wang B., Chen Y., Tian S., Wu Y., Holze R.* Electrochemical Performance of MnO_2 Nanorods in Neutral Aqueous Electrolytes as a Cathode for Asymmetric Supercapacitors // *J. Phys. Chem. C* 2009. V.113. № 31. P. 14020–14027. <https://doi.org/10.1021/jp8113094>
20. *Gu J., Fan X., Liu X., Li S., Wang Z., Tang S. and Yuan D.* Mesoporous Manganese Oxide with Large Specific Surface Area for High-Performance Asymmetric Supercapacitor with Enhanced Cycling Stability // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 324. P. 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.014>
21. *Shao J., Li X., Qu Q., Wu Y.* Study on Different Power and Cycling Performance of Crystalline $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as Cathode Material for Supercapacitors in Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , and K_2SO_4 Aqueous Electrolytes // *J. Power Sources*. 2013. V. 223. P. 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.046>
22. *Xu C., Li B., Du H., Kang F., Zeng Y.* Capacitive Behavior and Charge Storage Mechanism of Manganese Dioxide in Aqueous Solution Containing Bivalent Cations // *J. Electrochem. Soc.* 2009. V. 156. № 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.1149/1.3021013>
23. *Devaraj S., Munichandraiah N.J.* The Effect of Nonionic Surfactant Triton X-100 During Electrochemical Deposition of MnO_2 on Its Capacitance Properties // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 10. P. 901–909. <https://doi.org/10.1149/1.2759618>
24. *Reddy R.N., Reddy R.G.* Sol–Gel MnO_2 As an Electrode Material for Electrochemical Capacitors // *J. Power Sources*. 2003. V. 124. № 1. P. 330–337. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00600-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00600-1)
25. *Xu C., Li B., Du H., Kang F., Zeng Y.* Supercapacitive Studies on Amorphous MnO_2 in Mild Solutions // *J. Power Sources*. 2008. V. 184. № 2. P. 691–694. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.04.005>

УДК 544.1+544.015.3+544.018.4

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ И ВЫДЕЛЕНИЕ НИЗКОПЛАВКИХ ОБЛАСТЕЙ НА ОСНОВЕ 3D-МОДЕЛИ СТАБИЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$

©2024 г. А. В. Бурчаков *, У. А. Емельянова, И. К. Гаркушин, Е. М. Дворянова,
А. А. Финогенов

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: av-burchakov@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.01.2024 г.

После доработки 09.04.2024 г.

Принята к публикации 09.04.2024 г.

Галогениды щелочных металлов находят применение в качестве теплоаккумулирующих материалов, электролитов для химических источников тока, растворителей неорганических веществ. Важное значение для построения фазовых диаграмм тройных и многокомпонентных систем имеет моделирование по элементам ограничения. С применением программ трехмерной векторной графики построена 3D-модель фазовых равновесных состояний квазитройной системы $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$, являющейся стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$. На основе 3D-модели впервые построены политермические, изотермические разрезы и политерма кристаллизации фаз. На двух политермических разрезах доказано наличие областей граничных твердых растворов на основе фторида натрия, областей расслоения двух жидких фаз, а также показана последовательность кристаллизующихся фаз. На изотермическом разрезе при 620 °С разграничены поля жидкой фазы и сосуществующих двух и трех фаз. Политерма представлена тремя полями кристаллизации: граничного твердого раствора на основе фторида натрия, бромида калия и фторида лития, в котором очерчена область расслаивания двух жидких фаз. Стабильный характер треугольника $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KBr}$ подтвержден термодинамическим расчетом для нескольких температур взаимодействия смесей веществ, входящих в нестабильный треугольник $\text{LiBr}-\text{NaF}-\text{KF}$. Политерма кристаллизации позволяет выбрать смеси в диапазоне температур 625–650 и 625–700 °С для практического использования в качестве расплавляемых электролитов среднетемпературных химических источников тока и в качестве расплавов-растворителей неорганических веществ.

Ключевые слова: галогениды, компьютерное моделирование, политермические разрезы, изотермические разрезы, политерма кристаллизации

DOI: 10.31857/S0002337X24050077, EDN: MWTGEV

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с применением смесей галогенидов лития, натрия и калия в качестве теплоаккумулирующих материалов [1–8], электролитов для химических источников тока [9–13]. Возрождается интерес к реакторам с расплавами солей, в которых используются хлоридные и фторидные эвтектики [14–16]. В работах приведены и другие области приме-

нения смесей солей как в расплавленном, так и в твердом состояниях. Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и протекающих в них химических процессов [17–29]. Применяемые солевые смеси галогенидов включают два или три компонента. Это связано со сложностью исследования систем с числом компонентов четыре и более. Для выявления перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные

о фазовых равновесиях с участием указанных солей [30].

Целью настоящей работы является построение 3D-модели фазовых равновесных состояний квазитройной системы LiF–NaF–KBr, описание и исследование химического взаимодействия, выявление низкотемпературной области концентраций для возможного практического применения в качестве электролитов химических источников тока и расплавов-растворителей неорганических веществ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе [31] предлагается методика построения фазового комплекса трехкомпонентной системы в виде 3D-модели. Технология основана на координатном методе построения точек, полученных экспериментально. Расчетной программой служит МО Excel, графической – редактор трехмерной векторной графики, программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D [32,33]. (Лицензионное соглашение Самарского государственного технического университета на использование программного

комплекса автоматизированных систем, разработанного ЗАО “АСКОН” К-09–000285.)

3D-моделирование фазового комплекса квазитройной системы LiF–NaF–KBr. Квазитройная система LiF–NaF–KBr является стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-$. Призма составов приведена на рис. 1.

Используя данные по двойной (NaF–LiF), квазидвойным (LiF–KBr, LiF–NaF) и квазитройной (LiF–NaF–KBr) системам [34–41], построим 3D-модель квазитройной системы по методике [42] (рис. 2). На модели отражены три поверхности кристаллизации: LiF, NaF и KBr, которые пересекаются по трем моновариантным кривым, сходящимся в тройной эвтектике E 625. Приведенная модель позволяет построить политермические, изотермические разрезы и политерму кристаллизации фаз. На рис. 3 приведена t – x -диаграмма разреза BC (B – 30 мол. % LiF + 70 мол. % NaF; C – 30 мол. % LiF + 70 мол. % KBr), параллельного стороне NaF–KBr треугольника составов. На рис. 4 приведена t – x -диаграмма разреза SK_2 (S – 50 мол. % LiF + 50 мол. % NaF; K_2 – 50 мол. % LiF + 50 мол. % KBr), также параллельного стороне NaF–KBr треугольника составов.

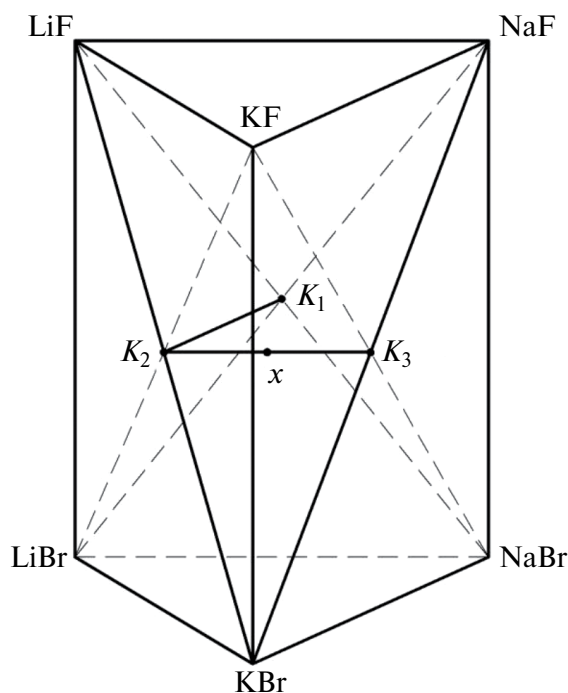


Рис. 1. Расположение линий конверсии в призме составов и древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Br}^-$.

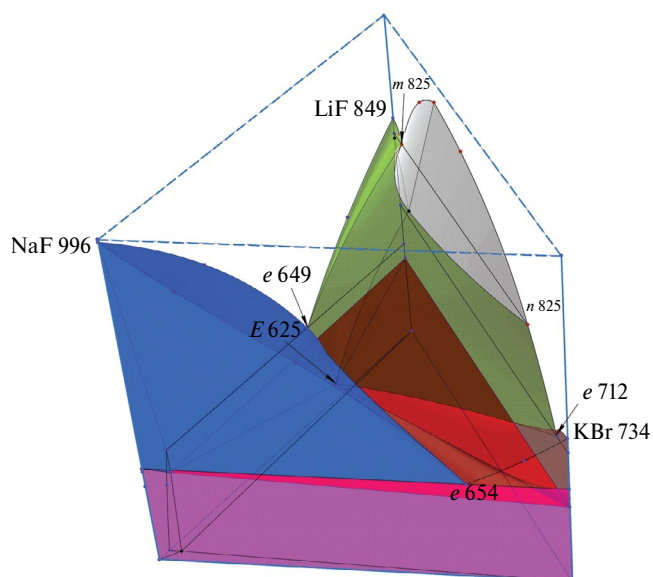


Рис. 2. Компьютерная 3D-модель квазитройной системы LiF–NaF–KBr.

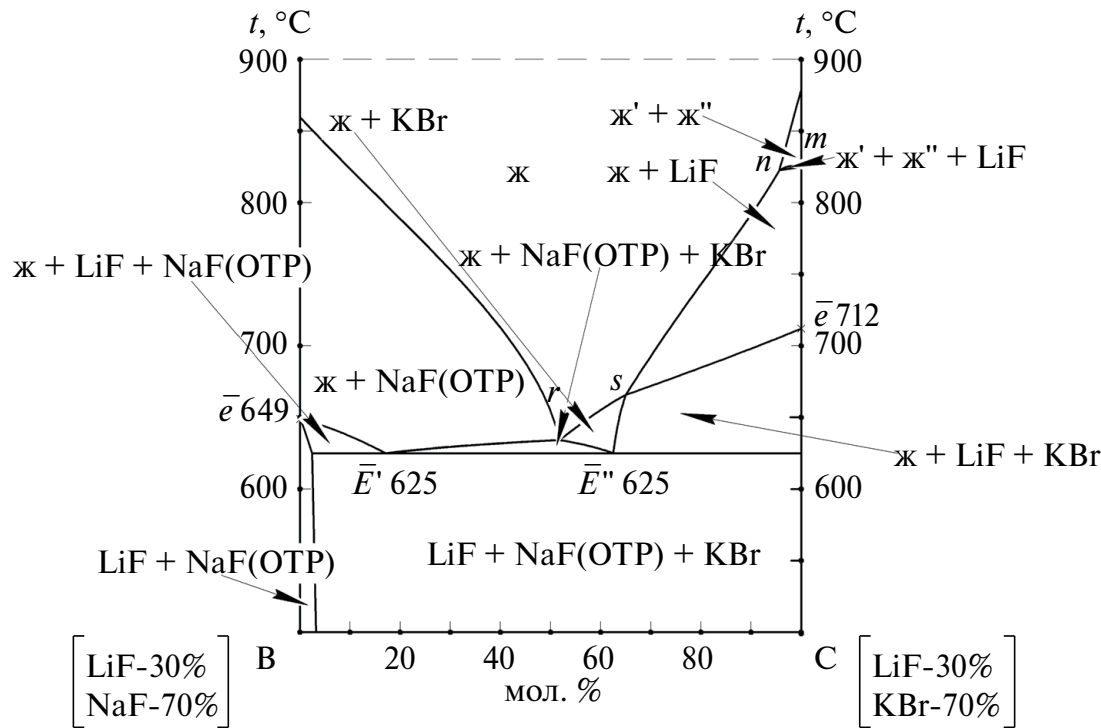


Рис. 3. t - x -диаграмма разреза BC квазитройной системы LiF-NaF-KBr , построенная из 3D-модели (ОТР – ограниченный твердый раствор).

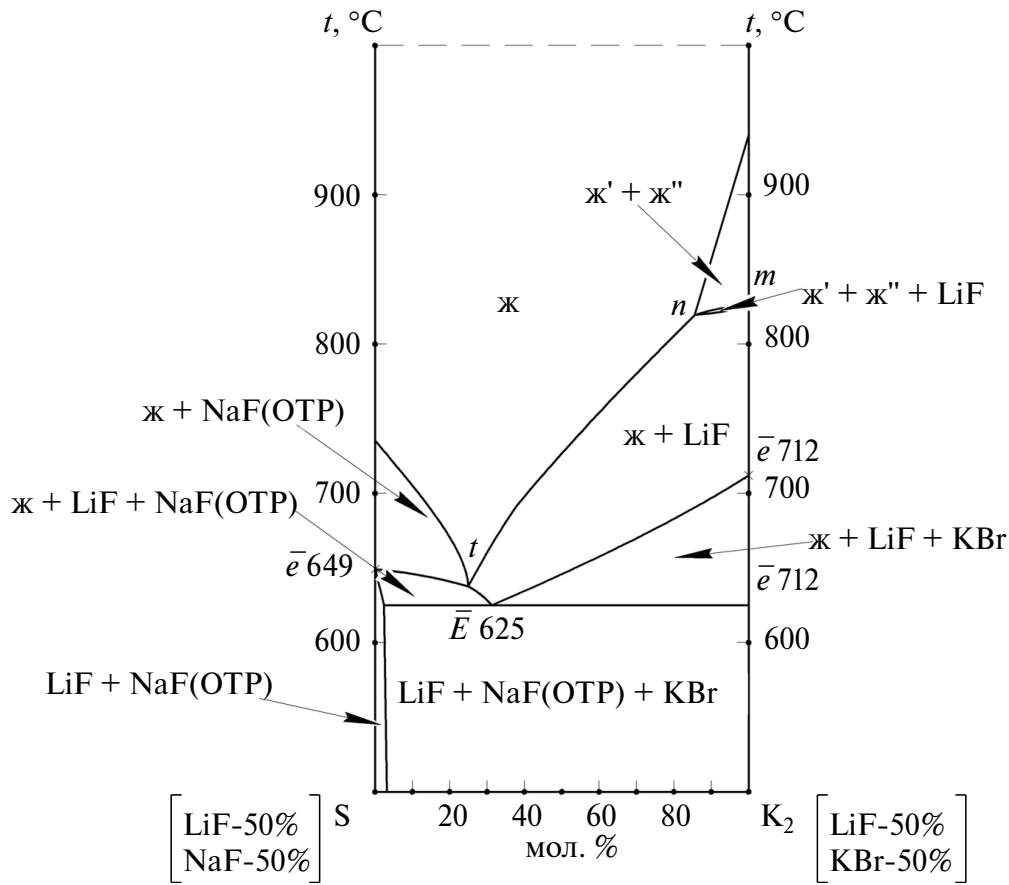


Рис. 4. t - x -диаграмма разреза SK_2 квазитройной системы LiF-NaF-KBr , построенная из 3D-модели.

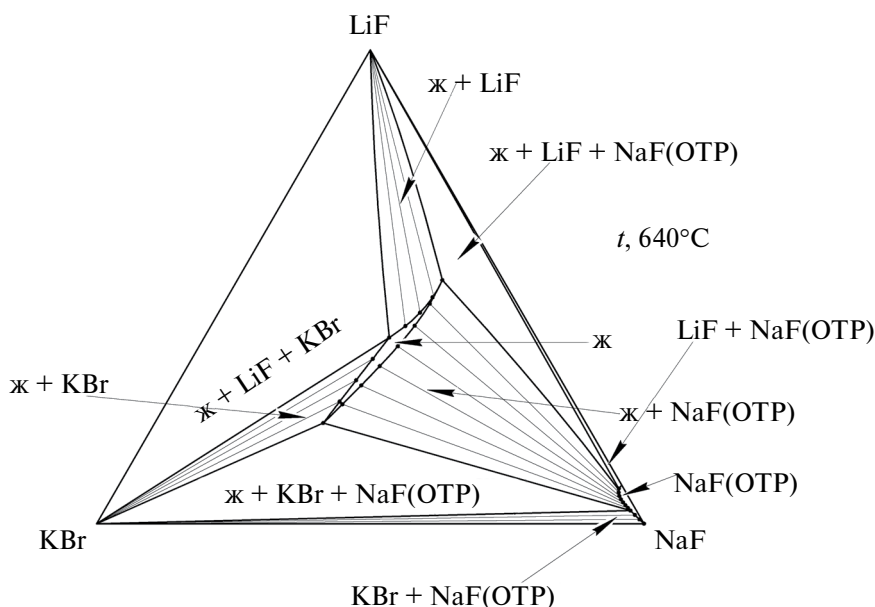


Рис. 5. Изотермический разрез при температуре 640 °С квазитройной системы LiF–NaF–KBr, построенный из 3D-модели.

На рис. 5 изображен изотермический разрез при температуре 640 °С, построенный из 3D-модели квазитройной системы LiF–NaF–KBr. На рис. 6 изображена политерма кристаллизации, построенная из 3D-модели квазитройной системы LiF–NaF–KBr.

Химическое взаимодействие в трехкомпонентных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы. Расчет энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена в смесях,

отвечающих точкам конверсии тройных взаимных систем и центральной точке x на линии конверсии K_2 – K_3 (рис. 1, 7) [43–50] для температур 298, 400, 600, 800 и 1000 К (табл. 1, 2), показал незначительные абсолютные и относительные отклонения в определении направления реакций обмена при указанных температурах. Только для $T=1000$ К имеются отклонения до ~20% по сравнению со стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса реакций обмена.

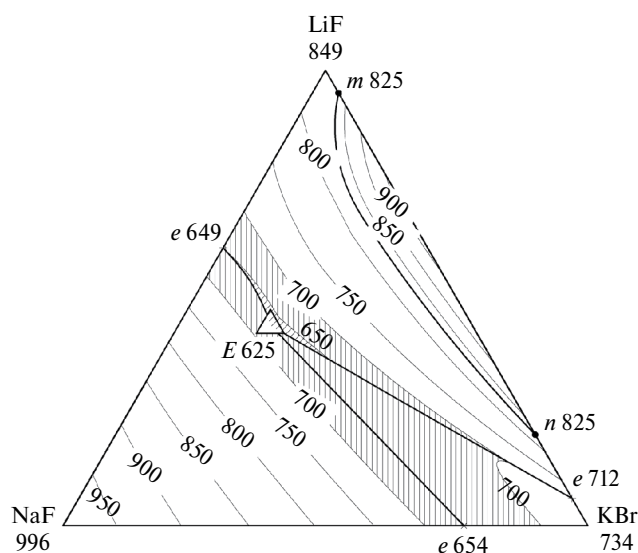


Рис. 6. Политерма кристаллизации квазитройной системы LiF–NaF–KBr, построенная из 3D-модели.

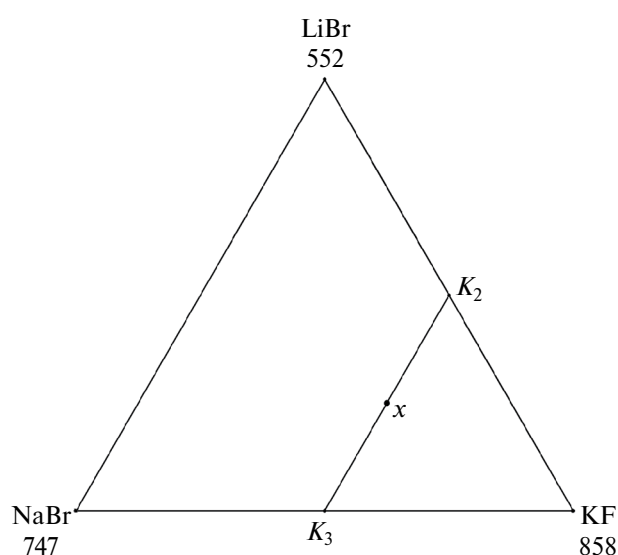


Рис. 7. Расположение смеси x на линии конверсии K_2 – K_3 в нестабильном треугольнике LiBr–NaBr–KF.

Таблица 1. Энтальпии и энергии Гиббса реакций обмена в смесях, отвечающих точкам полной конверсии тройных взаимных систем

Система	Реакции в смесях, отвечающих точкам полной конверсии	Температура, К	$\Delta_r H$, кДж	$-\Delta_r G$, кДж
$\text{Li}^+.\text{Na}^+ \text{F}^-.\text{Br}^-$	$K_1: \text{NaF} + \text{LiBr} = \text{LiF} + \text{NaBr}$	298	51.995	51.225
		400	52.205	50.907
		600	52.397	50.214
		800	53.010	49.419
		1000	71.700	44.595
$\text{Li}^+.\text{K}^+ \text{F}^-.\text{Br}^-$	$K_2: \text{KF} + \text{LiBr} = \text{LiF} + \text{KBr}$	298	91.019	88.350
		400	91.464	87.566
		600	91.845	85.539
		800	92.618	83.336
		1000	110.820	77.126
$\text{Na}^+.\text{K}^+ \text{F}^-.\text{Br}^-$	$K_3: \text{NaBr} + \text{KF} = \text{NaF} + \text{KBr}$	298	39.024	37.125
		400	39.259	36.659
		600	39.448	35.325
		800	39.608	33.917
		1000	39.120	32.531

Таблица 2. Энтальпии и энергии Гиббса, отвечающие смеси центральных точек линий конверсии K_2-K_3 системы $\text{Li}^+.\text{Na}^+.\text{K}^+||\text{F}^-.\text{Br}^-$

Центральная точка линии конверсии	Реакция	Температура, К	$\Delta_r H$, кДж	$-\Delta_r G$, кДж
$x(K_2-K_3)$	$\text{LiBr} + \text{NaBr} + 2\text{KF} = \text{LiF} + \text{NaF} + 2\text{KBr}$	400	130.723	124.225
		600	131.293	120.864
		800	132.226	117.253
		1000	149.94	109.657

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проводили методом термогравиметрического анализа на дериватографе Q-1500 D [51]. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 15 °С/мин. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации “ч.д.а”. Точность измерения температур составляла ± 2.5 °С при точности взвешивания 0.1% на электронных весах AdventurerOhausRV214. Рентгенофазовый анализ образцов осуществлен на дифрактометре ARLX’TRA [52, 53] (излу-

чение CuK_α , b-никелевый фильтр ($I = 15 \text{ мА}$, $U = 30 \text{ кВ}$)).

Кривая нагревания Δt смеси x (50% KF + + 25% LiBr + 25% NaBr, рис. 8) содержит несколько размытый экзоэффект, начинающийся при 322 °С и заканчивающийся при 350 °С, а также три эндоэффекта: при 576, 627 и 644 °С. Кривая охлаждения Δt (рис. 9) из расплава имеет три экзоэффекта: при 643, 604 и 580 °С. Рентгенограмма (рис. 10) подтвердила наличие трех фаз: LiF+NaF (ОТР)+KBr(ОТР). Также имеется незначительное количество NaBr(ОТР).

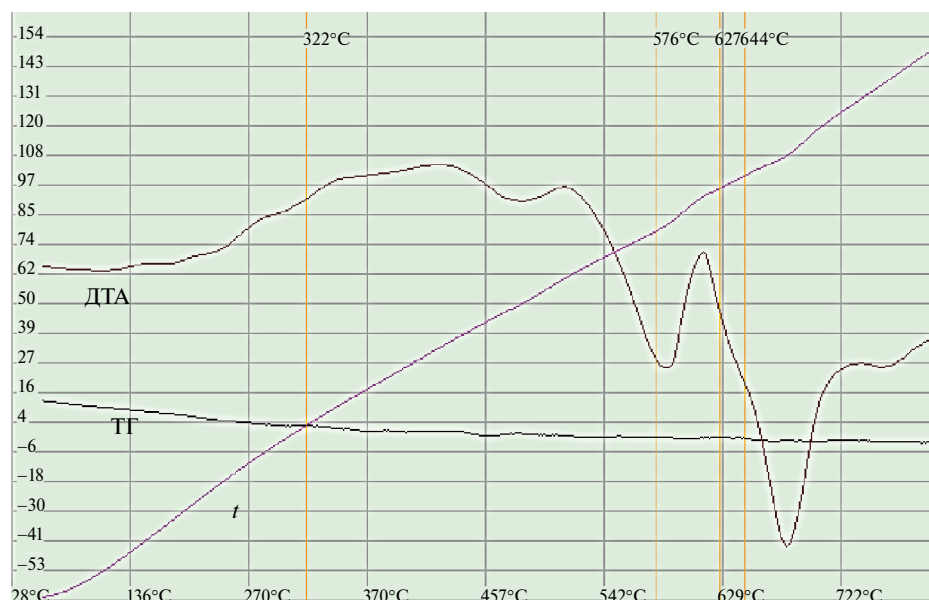


Рис. 8. Термогравиметрические кривые нагрева смеси х порошков. 50 мол. % KF + 25 мол. % LiBr + 25 мол. % NaBr.

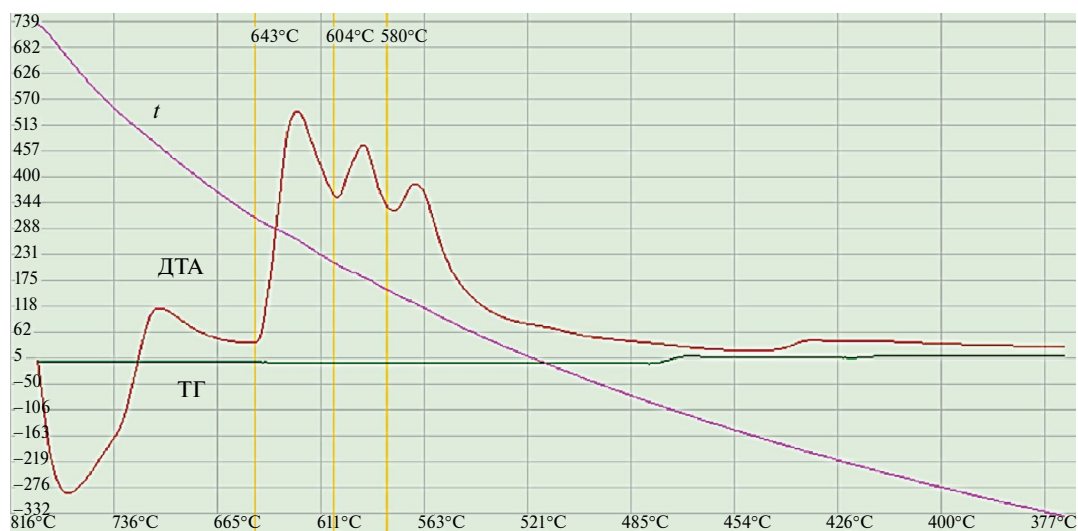


Рис. 9. Термогравиметрические кривые охлаждения смеси х порошков 50 мол. % KF + 25 мол. % LiBr + 25 мол. % NaBr.

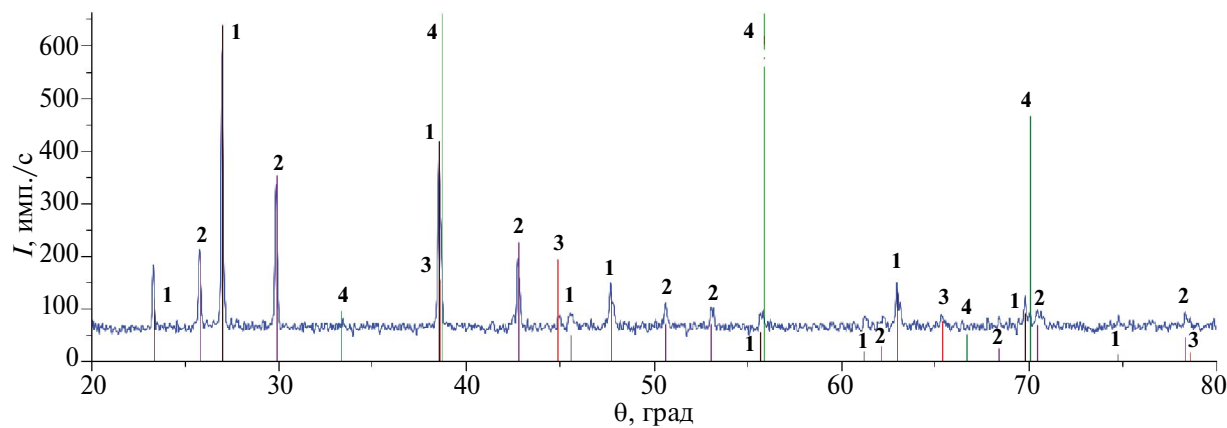


Рис. 10. Рентгенограмма смеси х порошков 50 мол. % KF + 25 мол. % LiBr + 25 мол. % NaBr после реакции: 1 – KBr(OTP), 2 – NaBr(OTP), 3 – LiF, 4 – NaF(OTP).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Политермический разрез BC (рис. 3) пересекает три поля кристаллизации: NaF(ОТР) , LiF и KBr . Выше линии ликвидуса — однофазное поле. Кривые кристаллизации NaF(ОТР) , KBr и LiF пересекаются в точках r , s ликвидуса. На t - x -диаграмме отмечены пять двухфазных ($\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{ж}+\text{KBr}$, $\text{ж}+\text{LiF}$, $\text{ж}'+\text{ж}''$, $\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}$) и пять трехфазных ($\text{ж}+\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$, $\text{ж}+\text{LiF}+\text{KBr}$, $\text{ж}'+\text{ж}''+\text{LiF}$, $\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$) полей.

t - x -диаграмма разреза SK_2 (рис. 4) представлена одним однофазным полем жидкости выше ликвидуса, четырьмя двухфазными полями ($\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{ж}+\text{LiF}$, $\text{ж}'+\text{ж}''$, $\text{NaF(ОТР)}+\text{LiF}$) и четырьмя трехфазными полями ($\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}+\text{LiF}$, $\text{ж}+\text{LiF}+\text{KBr}$, $\text{ж}'+\text{ж}''+\text{LiF}$, $\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$). Кривые ликвидуса пересекаются в точках t и n . Квазитройная эвтектика E 625 отражается на разрезе проекцией 625 из полюса кристаллизации LiF .

Изотермический разрез (рис. 5) при 640°C , построенный из 3D- модели, включает две однофазные (ж , NaF(ОТР)), четыре двухфазные ($\text{ж}+\text{KBr}$, $\text{ж}+\text{LiF}$, $\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$) и три трехфазные ($\text{ж}+\text{LiF}+\text{KBr}$, $\text{ж}+\text{LiF}+\text{NaF(ОТР)}$, $\text{ж}+\text{NaF(ОТР)}+\text{KBr}$) области. Также из 3D-модели построена политерма кристаллизации (рис. 6) в проекции на плоскость треугольника составов LiF – NaF – KBr . В поле кристаллизации LiF очерчена область расслаивания ($\text{ж}'+\text{ж}''$).

На кривой ДТА нагревания смеси x (рис. 8) на линии конверсии K_2 – K_3 стабильного треугольника LiF – NaF – KBr экзоэффект отвечает реакции обмена, а три эндоэффекта соответствуют температуре плавления четверной эвтектики в тетраэдре ($\Delta t = 11^\circ\text{C}$) LiF – NaF – NaBr – KBr [31], вторичной кристаллизации и температуре ликвидуса. На кривой ДТА охлаждения расплава x (рис. 9), согласно схеме кристаллизации на рис. 11, первичной кристаллизации при 644°C отвечает KBr(ОТР) , вторичной — $\text{KBr(ОТР)}+\text{NaF(ОТР)}$, третичной — $\text{KBr(ОТР)}+\text{NaF(ОТР)}+\text{LiF}$.

Экзоэффекты, отвечающие вторичной и третичной кристаллизации, показывают незначительное переохлаждение. Данные РФА (рис. 10) свидетельствуют о том, что кроме основных фаз дополнительно присутствует NaBr вследствие явления “дивергенции”, т.е. несоответствия жидкой и твердых фаз [31].

Несколько размытые экзоэффекты на рис. 8, 9 связаны, по-видимому, с недостаточным уплотнением реакционной смеси.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В редакторе трехмерной векторной графики, включающем программу автоматизированного проектирования КОМПАС-3D, построена 3D-модель стабильного треугольника LiF – NaF – KBr , из которой получены два политермических разреза в поле кристаллизации фторида лития и изотермический разрез при 640°C . Данные разрезов позволили установить последовательность кристаллизующихся фаз и их соотношение. Впервые построена политерма кристаллизации стабильного треугольника LiF – NaF – KBr .

Рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса реакций для смесей в точках полной конверсии тройных взаимных систем и для центральной точки x линии конверсии K_2 – K_3 .

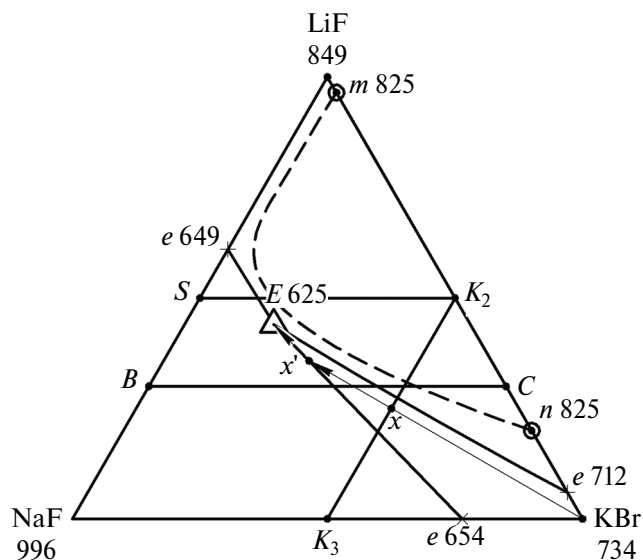


Рис. 11. Схема кристаллизации смеси 4 на линии конверсии K_2 – K_3 в стабильном треугольнике LiF – NaF – KBr .

четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$. Показано, что необратимый характер взаимодействия сохраняется для стандартной температуры и для 400, 600, 800, 1000 °С.

Выделены низкотемпературные области концентраций на политерме с температурами плавления 625–650 и 625–700 °С. Смеси в указанных концентрационных областях могут быть использованы в качестве расплавляемых электролитов и расплавов-растворителей неорганических веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023–0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
2. Чернеева Л.И., Родионова Е.К., Мартынова Н.М. Энтальпия плавления солевых эвтектик. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: Ин-т высоких температур АН СССР, 1980. № 3. С. 23.
3. Ma L., Zhang C., Wu Yu. et al. Comparative Review of Different Influence Factors on Molten Salt Corrosion Characteristics for Thermal Energy Storage // *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 2012. V. 235. P. 111485–111497. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>
4. Caraballo A., Galán-Casado S., Caballero Á. et al. Molten Salts for Sensible Thermal Energy Storage: A Review and an Energy Performance Analysis // *Energies*. 2021. V. 14. № 4. P. 1197–1211. <https://doi.org/10.3390/en14041197>
5. Bauer T., Odenthal Ch., Bonk A. Molten Salt Storage for Power Generation // *Chem. Ing. Tech.* 2021. V. 93. № 4. P. 534–546. <https://doi.org/10.1002/cite.202000137>
6. Yuan K., Shi J., Aftab W. et al. Engineering the Thermal Conductivity of Functional Phase-Change Materials for Heat Energy Conversion, Storage, and Utilization // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 8. P. 1904228–1904258. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
7. Бабаев Б.Д. Высокотемпературные фазо-переходные теплоаккумулирующие материалы на основе системы $\text{Li, Na, Ca, Ba} \parallel \text{F, MoO}_4$ и их свойства // *Теплофизика высоких температур*. 2014. Т. 52. № 4. С. 568–571. <https://doi.org/10.7868/S0040364414040036>
8. Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н., Мусаева П.А., Сириева Я.Н. Тепловое аккумулирование на базе эвтектик солевых систем из галогенидов и сульфатов щелочноземельных металлов // *Химическая термодинамика и кинетика*. Сб. материалов XI Междунар. науч. конф. Великий Новгород: Новгородск. гос. ун-т им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 51–52.
9. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока: Справочник. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
10. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
11. Баталов Н.Н. Высокотемпературная электрохимическая энергетика. Успехи и проблемы // Тез. докл. XI Междунар. конф. по физхимии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов: Екатеринбург. 1998. Т. 1. С. 3–4.
12. Masset P., Guidotti R.A. Review Thermal Activated (Thermal) Battery Technology Part II. Molten Salt Electrolytes // *J. Power Sources*. 2007. V. 164. № 1. P. 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>
13. Khokhlov V.A. On the Classification of Molten Salt Electrolytes // *Russ. Metall.* 2010. V. 2010. № 2. P. 96–104. <https://doi.org/10.1134/S0036029510020047>
14. Блинкин В.Л., Новиков В.Н. Жидкосолевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978. 111 с.
15. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.

16. Бабилов Л.Г. и др. Топливо энергетического реактора на быстрых нейтронах с активной зоной в виде солевого расплава для конверсии тория-232 в уран-233: Патент № 2577756 РФ № 2011152408/07. БИ. № 18.
17. Трифонов К.И., Заботин И.Ф., Катыхиев С.Ф., Никифоров А.Ф. Электропроводность расплавов смесей трихлорида гадолиния с хлоридами натрия и калия // Расплавы. 2017. № 6. С. 512–515
18. Trifonov K.I., Zabolotin I.F., Krotov V.E., Nikiforov A.F. Density and Molar Volume of Molten $\text{GdCl}_3\text{--NaCl}$ and $\text{GdCl}_3\text{--KCl}$ Binary Mixtures // Russ. Metall. 2019. № 8. P. 838–841 <https://doi.org/10.1134/S0036029519080147>
19. Гаркушин И.К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь: Пермск. гос. ун-т, 1984. С. 101–111.
20. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1980. 323 с.
21. Присяжный В.Д., Кириллов С.А. Химические процессы в расплавленных солевых средах // Ионные расплавы. 1975. № 3. С. 82 – 90.
22. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating Physical Properties of Molten Salt Reactor Fluoride Mixtures // J. Fluorine Chem. 2009. V. 130. № 1. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.018>
23. Sangster J., Pelton A. D. Thermodynamic Calculation of Phase Diagrams of 60 Common-Ion Ternary Systems with Ordinary Ions Containing Cations Li, Na, K, Rb, Cs and Anions F, Cl, Br, I // J. Phase Equilib. 1991. V. 12. P. 511–537. <https://doi.org/10.1007/BF02645064>
24. Sangster J., Pelton A. D. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of 70 Binary Alkali-Halide Systems Containing Common Ions // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 3. P. 509–561. <https://doi.org/10.1063/1.555803>
25. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калориметрические свойства. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. 340 с.
26. Janz G.J. Thermodynamic and Transport Properties for Molten Salts // J. Phys. Chem. Ref. Data 1988. V. 17. № 2. P. 319.
27. Делицын Л.М., Кулумбеков Р.В., Синельщиков В.А., Попель О.С., Сульман М.Г. Ликвационная плавка в системе $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--NaF}$ как метод получения фторида лития // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 10. С. 1101–1110. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22100062>
28. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Яковлев В.М., Новиков В.А. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1219–1230. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>
29. Истомова М.А., Гаркушин И.К. Трехкомпонентная взаимная система $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 7. С. 822–829. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23070060>
30. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2007. 148 с.
31. Бурчаков А.В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с учетом хроматов и галогенидов щелочных металлов: Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04. Самара: СамГТУ, 2015. 195 с.
32. Ганин Н.Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС – 3D V13. 8-е изд. перераб. и доп. М.: ДМК Пресс, 2011. 320 с.
33. Kang J. 3D Stereo Spatial Phase Diagram for Typical Complex Ternary System // Material Sci Eng. 2019. V. 3(1). P. 38–40. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.200>
34. Гаркушин И.К., Истомова М.А., Гаркушин А.И., Егорцев Г.Е. Химическое взаимодействие эквивалентных количеств MF и NaBr (M – K, Rb, Cs) при термическом активировании и кристаллизации из расплава // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 55–62. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6159>
35. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977. 216 с.

36. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: Metallurgia, 1977. 304 с.
37. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgia, 1979. 204 с.
38. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия, 1977. 328 с.
39. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977. 392 с.
40. *Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы. М.: Химия, 1977. 216 с.
41. *Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н.* Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 140 с.
42. *Бурчаков А.В., Емельянова У.А., Гаркушин И.К.* Анализ фазового комплекса пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ // Матер. II съезда химиков респ. Дагестан. Махачкала: Изд-во ДГУ, 2019. С. 120–122.
43. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Справочник. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
44. *Глушко В.П.* Термические константы веществ. Справочник. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
45. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 1117 p.
46. *Радищев В.П.* Многокомпонентные системы. М. 1963. — Деп. в ВИНТИ АН СССР. № 1516–63. С. 502.
47. *Посыпайко В.И.* Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
48. *Посыпайко В.И.* Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23. № 5. С. 1191–1194.
49. *Козырева Н.А.* Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 3. С. 530–535.
50. *Трунин А.С.* Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Изд-во СамГТУ, 1997. 308 с.
51. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
52. *Ковба Л.М.* Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.
53. *Уманский Я.С.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Metallurgia, 1982. 632 с.

УДК 536.21+546.161+546.657

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$

© 2024 г. П. А. Попов¹, А. В. Щёлоков¹, А. И. Зенцова¹, А. А. Александров^{2,3},
Е. В. Чернова², П. П. Федоров^{2, *}

¹Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, Россия, 241036 Брянск, ул. Бежицкая, 14

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 23.07.2024 г.

Принята к публикации 24.07.2024 г.

Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50–300 К измерена теплопроводность серии монокристаллов тройного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$ с вариациями содержаний SrF_2 и NdF_3 в пределах 0–30 и 10–30 мол. % соответственно. Увеличение содержания второго и, особенно, третьего компонента твердого раствора сопровождается снижением коэффициента теплопроводности. Температурная зависимость теплопроводности всех исследованных образцов характерна для разупорядоченных материалов.

Ключевые слова: твердый раствор, флюоритовая структура, фторид кальция, фторид стронция, неодим, теплопроводность, температурная зависимость

DOI: 10.31857/S0002337X24050082, EDN: MWPGVK

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы фторидов со структурой флюорита являются активными и пассивными материалами фотоники [1–12]. Потенциал однокомпонентных материалов в значительной мере исчерпан, что диктует переход к исследованию и разработке способов получения двух- и трехкомпонентных материалов [13–22]. Для получения монокристаллов высокой степени однородности и высокого оптического качества важны составы твердых растворов, отличающиеся конгруэнтным характером плавления, при котором коэффициенты распределения всех компонентов системы при кристаллизации равны единице [23–25]. В бинарных системах такими точками являются минимумы или максимумы на кривых плавления твердых растворов [24]. В тройных системах

могут появляться также точки конгруэнтного плавления твердых растворов седловинного типа [25, 26]. Точки седловинного типа на поверхностях ликвидуса твердых растворов в тройных системах были предсказаны еще Гиббсом [27]. Несмотря на то что аналоги таких точек хорошо известны для равновесия жидкость–пар, экспериментально такие равновесия кристалл–расплав были выявлены только при изучении систем $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$, где R – редкоземельные элементы, в работах [28–31]. Система $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--NdF}_3$ является модельной. Фазовые равновесия в ней изучены методами термического и рентгенофазового анализа отожженных и закаленных образцов [27, 32]. В бинарных системах образуются твердые растворы флюоритовой структуры на основе CaF_2 с содержанием до 44 мол.% NdF_3 ,

и на основе SrF_2 с содержанием до 50 мол.% NdF_3 , причем на кривой плавления твердого раствора имеется максимум на составе $\text{Sr}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{F}_{2.25}$. В тройной системе образуется пояс твердого раствора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$. На поверхностях ликвидуса и солидуса имеет место седловинная точка с координатами 58 мол. % CaF_2 –21 мол.% SrF_2 –21 мол.% NdF_3 , 1400 °С. Исследованы особенности кристаллизации расплава в окрестности этой седловинной точки [33]. Теплопроводность монокристаллов $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$ ранее не изучалась.

Кристаллы с высоким содержанием неодима представляют интерес как твердые электролиты с фтор-ионной проводимостью [34–36] и оптические фильтры в интервале длин волн 2.3–2.7 мкм.

Теплопроводность является одной из основных технологических характеристик материалов. Имеется большой объем экспериментальных данных по теплопроводности оптических материалов со структурой флюорита [37]. Выяснено, что образование гетеровалентных твердых растворов приводит к резкому падению теплопроводности. Причем происходит изменение температурной зависимости от характерной для монокристаллов до типичной монотонно возрастающей с температурой, присущей аморфным материалам.

Для описания температурных зависимостей теплопроводности в работах [38,39] было предложено использование двучленной зависимости, включающей суммирование вклада от кристаллической матрицы и “аморфной составляющей” твердого раствора. Поскольку такое представление нарушает принцип Матиссена [40, 41], нами была предложена модификация этого подхода с суммированием не теплопроводностей, а обратных величин – термических сопротивлений. В рамках модели получено полное количественное описание экспериментальных данных для твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ [42] и $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [43]. Интерес представляет проверка возможности применения этой модели для тройных твердых растворов.

Целью данной работы является исследование влияния изо- и гетеровалентного катионного замещения в кристаллах твердого раствора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$ на их теплопроводность в интервале температур от субзотной до комнатной, а также проверка возможности количественного аналитического описания температурных зависимостей теплопроводности в тройных системах с изо- и гетеровалентным изоморфизмом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы твердого раствора выращены методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Стокбаргера) в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере (рис. 1).

Теплопроводность в интервале температур измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерений описаны в [37, 44]. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 11 и длиной 20 мм. Погрешность определения коэффициента теплопроводности была в пределах $\pm 5\%$.

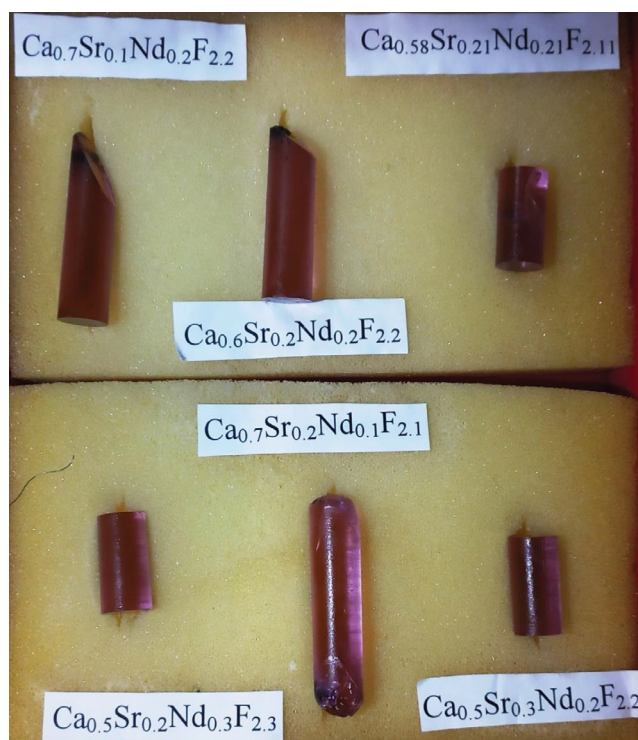


Рис. 1. Фотография монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре BrukerD8 Advance, излучение CuK_α (рис.2). Спектр пропускания монокристалла снимался на спектрометре Carry-5000 (рис. 3).

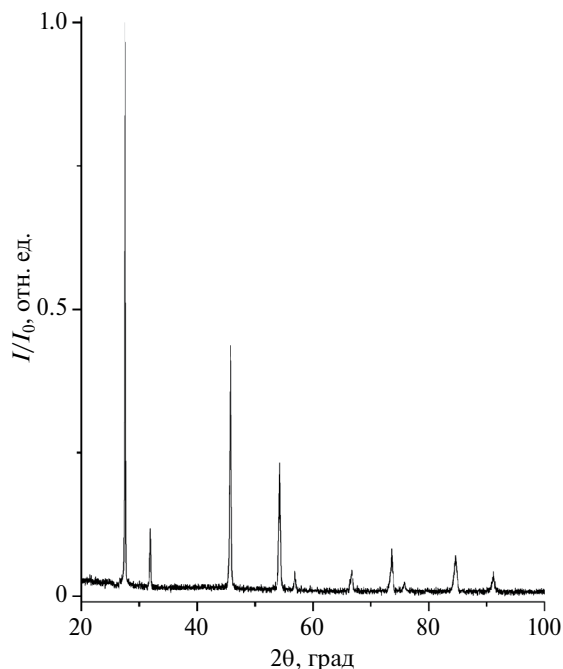


Рис. 2. Рентгенограмма перетертого монокристалла состава $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{F}_{2.1}$. (параметр решетки $a = 5.612(1)$ Å).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений теплопроводности представлены в виде графиков ее температурной зависимости $k(T)$ на рис. 4 (содержание компонент в мол. %, маркерами обозначены экспериментальные точки $k(T)$, сплошные линии представляют собой результат аппроксимации с применением приведенной далее формулы (1). Численные значения теплопроводности для нескольких температур приведены в табл. 1.

Из представленных данных видно, что при малой концентрации иона активатора — неодима, подходящей для создания активных лазерных сред, температурная зависимость коэффициента теплопроводности $k(T)$ носит убывающий характер. Теплопроводность уменьшается с повышением температуры. Это соответствует типичному поведению кристаллических материалов [45]. При этом с увеличением содержания фторида стронция в матрице $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ теплопроводность падает.

Совершенно иная картина наблюдается для кристаллов с содержанием 10–30 мол. %

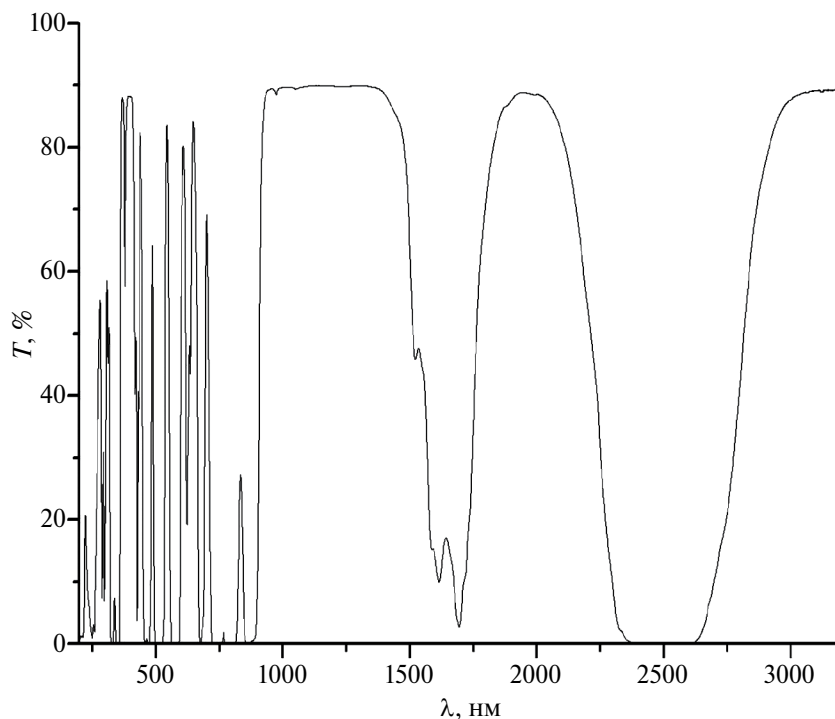


Рис. 3. Спектр пропускания монокристалла $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ (толщина образца 15 мм)

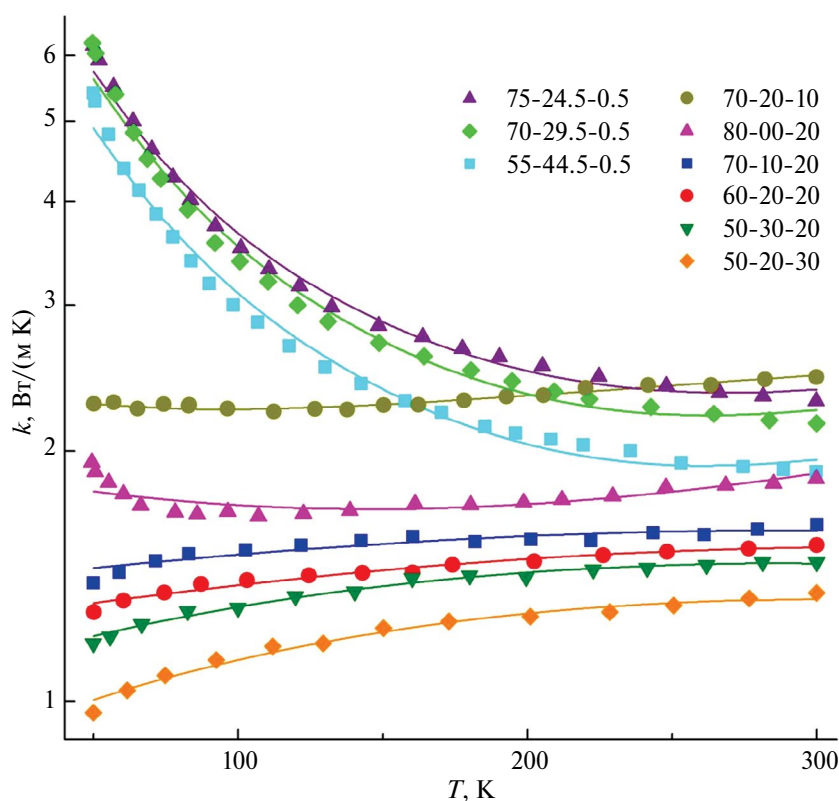


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора системы $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--NdF}_3$ (кривые — результат численной аппроксимации).

NdF_3 . Для этих кристаллов коэффициент теплопроводности слабо зависит от температуры в исследованном интервале 50–300 К. С учетом погрешности эксперимента можно считать, что теплопроводность для состава $70\text{CaF}_2\text{--}20\text{SrF}_2\text{--}10\text{NdF}_3$ не зависит от температуры и составляет $k = 2.34 \pm 0.12$ Вт/(м К).

Такое поведение не характерно ни для кристаллов, ни для стекол, однако появляется у кристаллических материалов со значительной степенью структурной разупорядоченности. В частности, слабая температурная зависимость теплопроводности отмечена, например, для состава $\text{Ca}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{Yb}_{0.05}\text{F}_{2.05}$,

Таблица 1. Коэффициент теплопроводности, монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$ для различных температур

$\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{NdF}_3$ мол. %	k, Вт/(м·К)					
	50K	100K	150K	200K	250K	300K
76–24.5–0.5	6.16	3.54	2.82	2.56	2.40	2.30
70–29.5–0.5	6.18	3.39	2.69	2.40	2.24	2.16
55–44.5–0.5	5.34	2.96	2.35	2.09	1.96	1.89
70–20–10	2.28	2.25	2.27	2.34	2.41	2.46
80–00–20	1.94	1.68	1.70	1.75	1.80	1.85
70–10–20	1.39	1.52	1.56	1.56	1.59	1.63
60–20–20	1.28	1.39	1.44	1.48	1.51	1.54
50–30–20	1.17	1.31	1.38	1.42	1.46	1.47
50–20–30	0.97	1.14	1.22	1.27	1.30	1.35

отвечающего седловинной точке в системе $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--YbF}_3$ [37], а также $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{R}=\text{La, Ce, Pr}$, $x \geq 0.05$ [45].

Выявленные слабые температурные зависимости $k(T)$ характерны для материалов со значительной степенью структурной разупорядоченности. Теплопроводность четырех образцов трехкомпонентных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$ при $T=300$ К ниже величины 1.7 Вт/(м К), что близко к теплопроводности кварцевого стекла (1.4 Вт/(м К)).

Полученные результаты можно объяснить с учетом наличия в данных материалах центров фонон-дефектного рассеяния, возникших вследствие комбинации изо- и гетеровалентного катионного замещения. Теплопроводность неограниченного изовалентного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ подробно исследована в [13]. Влияние крупных кластеров дефектов, образующихся при внесении в состав фторидных кристаллов с флюоритовой структурой трехвалентных редкоземельных элементов, на теплопроводность детально исследовано для ряда твердых растворов (см., например, [37, 47, 48]).

На рис. 4 можно проследить следующие закономерности. Видно, что теплопроводность снижается в ряду образцов с составами 80–00–20, 70–10–20, 60–20–20, 50–30–20 при увеличении доли стронция за счет соответствующего снижения доли кальция. Для двух крайних температур ($T=50$ и 300 К) этот эффект представлен на рис. 5 в виде концентрационных зависимостей теплопроводности $k(x)$. Видно, что эти зависимости слабые, но четко выраженные монотонно убывающие. Напомним, что в случае изовалентного твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ в области содержания второго компонента от 0 до 30 мол. % наблюдается убывающая концентрационная зависимость теплопроводности [13].

Низкая абсолютная величина теплопроводности кристаллов данного твердого раствора и особый характер ее температурной зависимости соответствуют значительной разупорядоченности их структуры (при сохранении дальнего порядка) и сви-

детельствуют об интенсивном фонон-дефектном рассеянии на кластерах дефектов [37, 49]. Кластерное строение этого твердого раствора не уточнено. Кластеры типа $\text{R}_6\text{F}_{36-7}$ с к.ч. 8–9 характерны для твердых растворов трифторидов РЗЭ иттриевой подгруппы во флюоритовых матрицах [50, 51]. Для цериевой подгруппы предполагается наличие других кластеров с большим координационным числом катионов [51–59]. Сложность интерпретации объясняется отсутствием упорядоченных флюоритоподобных фаз в системах со фторидами цериевой подгруппы (в отличие от иттриевой), кристаллическое строение которых могло бы прояснить ситуацию с кластерами. Литературные данные свидетельствуют о том, что в структуре твердых растворов $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$ наиболее вероятно образование тетраэдрических кластеров типа $\text{Sr}_{4-n}\text{Nd}_n\text{F}_{26}$ [51, 57–59].

Высокая степень беспорядка в кристаллических фазах проявляется в ряде аномальных свойств. В частности, стеклоподобное поведение теплопроводности гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке обычно коррелирует с высокой ионной проводимостью [60, 61], что и подтверждает сравнение

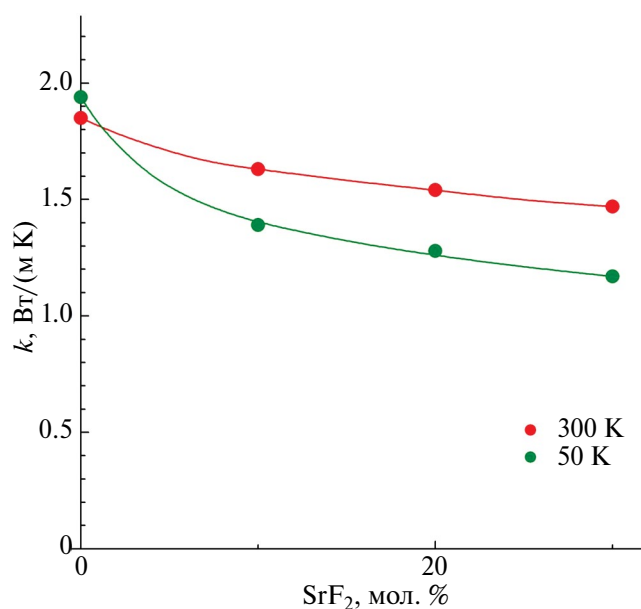


Рис. 5. Зависимости теплопроводности твердого раствора $\text{Ca}_{0.8-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ от содержания дифторида стронция.

результатов данного исследования теплопроводности с измерением ионной проводимости [35].

АППРОКСИМАЦИЯ

Аппроксимация экспериментальных значений $k(T)$ проведена нами следующим образом. На основе идей авторов [38, 39] в работе [42] мы предложили сравнительно простое формульное выражение для описания удельного теплового сопротивления $w = 1/k$ гетеровалентных твердых растворов в виде

$$\frac{1}{k} = \frac{(1-A)}{\beta \sqrt{\frac{k_0}{d}} \cdot \operatorname{arctg}\left(\frac{\sqrt{k_0 d}}{\beta}\right)} + \frac{A}{D + BT + CT^2}. \quad (1)$$

Здесь A — вклад теплового сопротивления, связанный с внесением трехвалентных редкоземельных ионов и образованием кластеров дефектов; β — параметр, зависящий от вида редкоземельного допанта; k_0 — коэффициент теплопроводности не легированного кристалла; d — концентрация редкоземельного допанта; D , B и C — коэффициенты полинома, описывающего “аморфную составляющую” коэффициента теплопроводности. Выражение “аморфная составляющая” относится только к виду температурной зависимости теплопроводности и не имеет отношения к реальной структуре кристаллов.

В качестве коэффициента k_0 в настоящей работе мы использовали выражение вида

$$k_0 = a_1 + a_2 \exp\left(\frac{a_3}{T}\right) T^{-1}, \quad (2)$$

являющееся аппроксимирующим для значений $k(T)$, определенных для кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$. Для использования формулы (1) необходимо установить соответствие между составом исследованного кристалла и матрицы $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$, не содержащей фторид неодима (см. табл. 2). Значения $k(T)$ конкретных составов кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ мы нашли методом интерполяции из большого массива экспериментальных

данных [13] по теплопроводности этого твердого раствора.

Таблица 2. Соответствие содержания компонентов исследованных кристаллов и их “матриц” (мол.% CaF_2 , SrF_2 , NdF_3)

Кристалл $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$	Матрица $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$
75–24.5–0.5	75.38–24.62
70–29.5–0.5	70.35–29.65
55–44.5–0.5	55.28–44.72
70–20–10	77.8–22.2
80–00–20	100–0
70–10–20	87.5–12.5
60–20–20	75–25
50–30–20	62.5–37.5
50–20–30	71.4–28.6

В табл. 3 приведены значения всех подгоночных параметров, входящих в выражении (1) и (2). Кривые на рис. 4 демонстрируют хорошее соответствие экспериментальных данных и проведенной численной аппроксимации.

Можно отметить четкую корреляцию значений параметра A и содержания трехвалентных ионов неодима (рис. 6), что отражает увеличение “аморфного вклада” в тепловое сопротивление исследованных кристаллов. Как и в случае двойных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ [42, 43], для составов $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_{2+y}$ зависимость $A(y)$ можно аппроксимировать логарифмическим выражением с постоянной составляющей (параметр d в выражении (2) равен значению u в составе $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Nd}_y\text{F}_2$).

Параметр a_3 , в значительной степени определяющий крутизну температурной зависимости теплопроводности малодфектных кристаллов [45], убывает в ряду “матриц” $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ с увеличением x (рис. 6). Значения параметров a_2 и a_1 для кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x \neq 0$) варьировались в узких пределах и составляли $a_2 = 277 \pm 10$ Вт/м и $a_1 = 2.7 \pm 0.4$ Вт/(м К). Каких-либо четких корреляций для параметров B , C и D обнаружить не удается. В грубом приближении убываю-

Таблица 3. Значения подгоночных параметров в уравнениях (1) и (2)

CaF ₂ , SrF ₂ , NdF ₃ , мол. %	<i>a</i> ₁	<i>a</i> ₂	<i>a</i> ₃	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>B</i>	<i>D</i>	β
75–24.5–0.5	2.85	273.7	70.79	0.15	1.336×10 ^{−5}	−6.186×10 ^{−3}	1.401	0.4
70–29.5–0.5	2.58	283.9	65.28	0.15	1.504×10 ^{−5}	−6.895×10 ^{−3}	1.426	
55–44.5–0.5	2.263	270.4	61.98	0.15	1.322×10 ^{−5}	−6.088×10 ^{−3}	1.235	
70–20–10	2.97	267.5	73.5	0.6	−1.128×10 ^{−7}	3.487×10 ^{−3}	1.357	
80–00–20	3.386	1499	104.7	0.75	6.559×10 ^{−6}	−1.426×10 ^{−3}	1.511	
70–10–20	3.705	285.1	85.0	0.75	−3.913×10 ^{−6}	2.538×10 ^{−3}	1.088	
60–20–20	2.81	275.7	70.0	0.75	−3.925×10 ^{−6}	2.752×10 ^{−3}	0.969	
50–30–20	2.387	270.5	63.23	0.75	−5.766×10 ^{−6}	3.572×10 ^{−3}	0.835	
50–20–30	2.635	287	65.43	0.8	−5.575×10 ^{−6}	3.433×10 ^{−3}	0.764	

щий с ростом содержания Nd характер параметров *C* и *D* и возрастающий параметра *B*, по-видимому, нарушается вследствие влияния различного содержания Sr.

Как видно на рис. 4, полученные интерполяционные кривые имеют небольшие отклонения от экспериментальных точек *k*(*T*).

Можно заключить, что предложенная в [42] расчетная модель в определенном приближении верно описывает температурное поведение коэффициента теплопроводности твердого раствора фторидов с комбинацией изо- и гетеровалентного ионного замещения. С другой стороны, очевидно, что она требует совершенствования с учетом

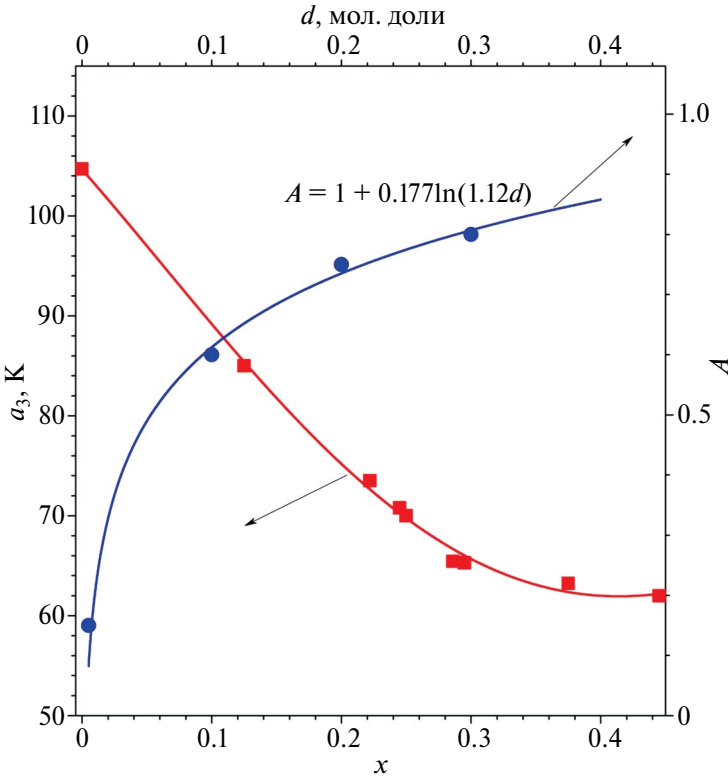


Рис. 6. Зависимости параметра *A* от содержания NdF₃ в кристаллах Ca_{1−x−y}Sr_xNd_yF_{2+y} и параметра *a*₃ от содержания Sr в «матрицах» Ca_{1−x}Sr_xF₂.

особенностей различных механизмов фононного рассеяния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измеренные величины теплопроводности показывают, что по этому параметру монокристаллы данного семейства не оптимальны для использования в лазерной технике. Однако исследованные материалы можно отнести к классу термических изоляторов, и они представляют интерес для создания низкотемпературных термобарьерных покрытий. Проведенная апробация расчетной математической модели выявила ее способность к аппроксимации экспериментальных данных по температурной зависимости теплопроводности тройных твердых растворов типа $M_{1-x-y}M'_xR_yF_{2+y}$ (M, M' – щелочноземельные, R – редкоземельные металлы) с флюоритовой структурой.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят В.А. Стасюка за выращивание кристаллов.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Брянского госуниверситета им. акад. И.Г. Петровского и Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юшкин Н.П. Оптический флюорит. М.: Наука, 1983.
2. Зверев В.А., Кривопустова Е.В., Точилина Т.В. Оптические материалы. Ч. 2. С.-Петербург: ИТМО, 2013. 248 с.
3. Родный П.А. Электронно-дырочные и экситонные процессы в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 // Физикатвердотела. 2024. Т.66. №2. С. 161–178. <https://doi.org/0.61011/FTT.2024.02.57239.215>
4. Kaminskii A.A. Laser Crystals. Their Physics and Properties. Berlin: Springer, 1990.
5. Шаронов М.Ю., Братусь А.Л., Севастьянов Б.К., Жмурова З.И., Быстрова А.А., Кривандина Е.А., Демьянец Л.Н., Соболев Б.П. Исследование люминесценции, поглощения из возбужденного состояния в нестехиометрических кристаллах со структурой флюорита // Кристаллография. 1993. Т. 38. № 6. С.184–193.
6. Orlovskii Y.V., Basiev T.T., Osiko V.V., Gross H., Heber J. Fluorescence Line narrowing (FLN) and Site-Selective Fluorescence Decay of Nd^{3+} Centers in CaF_2 // J. Lumin. 1999. V. 82. P. 251–258.
7. Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyuskin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Investigation of Nd^{3+} Ions Spectroscopic and Laser Properties in SrF_2 Fluoride Single Crystal // Opt. Mater. 2012. V. 34. № 5. P. 799–802. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.010>
8. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Osiko V.V. $SrF_2:Nd^{3+}$ Laser Fluoride Ceramics // Opt. Lett. 2010. V. 35. № 23. P. 4009–4011. <https://doi.org/10.1364/OL.35.004009>
9. Гришуткина Т.Е., Дорошенко М.Е., Карасик А.Я., Конюшкин В.А., Конюшкин Д.В., Накладов А.Н., Осико В.В., Цветков В.Б. Фторидные планарные волноводы для усилителей и лазеров // Квантовая электроника. 2015. Т. 8. С. 717–719.
10. Moncorge R., Braud A., Camy P., Doualan J.L. Fluoride Laser Crystals. // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications/ Ed. Denker B., Shklovsky E. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. 2013. P. 82–109.
11. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2001. 459 p.
12. Осико В., Щербаков И. Твердотельные лазеры. Часть 2 // Фотоника. 2013. Т. 4. № 40. С. 24–45.
13. Попов П. А., Мусеев Н. В., Каримов Д. Н., Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Соболев Б. П., Конюшкин В.А., Федоров П.П. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ ($0 \leq x \leq 1$) // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 116–122.
14. Takahashi K, Cadatal-Raduban M., Sarukura N., Kawamata T., Sugiyama K., Fukuda T. Crystal Growth and Characterization of Large $Ca_{0.582}Sr_{0.418}F_2$ Single Crystal by Czochralski Method Using Cone Die // J. Cryst. Growth. 2024. V. 628. P. 127541.

15. Ушаков С.Н., Усламина М.А., Нищев К.Н., Мишкин В.П., Царев В.С., Судьин А.В., Юдина Я.А. Параметры джадда-офелита и спектроскопические характеристики ионов Er^{3+} в кристаллах CaF_2 и твердом растворе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Матер. XXVII междунар. конф. Краснодар. 2021. С. 156–160.
16. Попов П.А., Круговых А.А., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Ушаков С.Н., Усламина М.А., Нищев К.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Теплопроводность монокристаллов твердых растворов системы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2\text{-YbF}_3$ // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 5. С. 529–533. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23050135>
17. Басиев Т.Т., Васильев С.В., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Осико В.В., Федоров П.П. Эффективная генерация кристаллов твердых растворов $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{:Yb}^{3+}$ при диодной лазерной накачке // Квантовая электроника. 2007. Т. 37. № 10. С. 934–937.
18. Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Ivanova A.G., Il'ina O.N., Ivanovskaya N.A., Sorokin N.I., Sobolev B.P., Glushkova T.M., Ksenofontov D.A. Growth of Fluorite Solid Solution Crystals in the Ternary $\text{SrF}_2\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ System and Investigation of their Properties // Cryst. Rep. 2018. V. 63. P. 1015–1021.
19. Chunhui Zhu, Bingchu Mei, Jinghong Song, Weiwei Li, Zuodong Liu. Fabrication and Optical Characterizations of $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-NdF}_3$ Transparent Ceramic // Mater. Lett. 2015. V. 167. № 10. P. 115–117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.083>
20. Hongran Ling, Bingchu Mei, Weiwei Li, Yu Yang, Yongqiang Zhang, Xinwen Liu. Synthesis and Optical Characterizations of $\text{Yb}^{3+}\text{:Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{F}_2$ Transparent Ceramics // Crystals. 2021. V. 11. № 6. P. 652. <https://doi.org/10.3390/cryst11060652>
21. Basyrova L., Loiko P., Benayad A., Brasse G., Doualan J.-L., Braud A., Hideur A., Camy P. Growth and Mid-Infrared Emission Properties of “Mixed” Fluorite-Type $\text{Er:}(\text{Ca},\text{Sr})\text{F}_2$ and $\text{Er:}(\text{Ba},\text{Sr})\text{F}_2$ Crystals // EPJ Web of Conferences. 2022. V. 266. P.06001. <https://doi.org/10.1051/epjconf/202226606001>
22. Normani S., Loiko P., Basyrova L., Benayad A., Braud A., Dunina E., Fomicheva L., Kornienko A., Hideur A., Camy P. Mid-Infrared Emission Properties of Erbium-Doped Fluorite-Type Crystals // Opt. Mater. Express. 2023. V. 13. № 7. P. 1836–1850.
23. Fratello V.J., Boatner L.A., Dabkowska H.A., Dabkowski A., Siegrist Th., Wei K., Guguschev Ch., Klimm D., Brützmann M., Schlom D.G., Subramanian Sh. Solid Solution Perovskite Substrate Materials with Indifferent Points // J. Cryst. Growth. 2024. V. 634. P. 127606. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2024.127606>
24. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Morphological Stability of Solid-Liquid Interface During Melt Crystallization of Solid Solutions $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 13 (Supplement). P. 1434–1458. <https://doi.org/10.1134/S0020168508130037>
25. Федоров П.П., Бучинская И.И. Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1–20.
26. Стасюк В.А. Изучение седловинных точек на поверхностях ликвидуса и солидуса в тройных системах с трифторидами редкоземельных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В.Ломоносова, 1998.
27. Гиббс Д.У. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982.
28. Fedorov P.P. Compositions of Congruently Melting Three-Component Solid Solutions Determined by Finding Aconodes on Ternary System Fusion Surfaces // Growth of Crystals. V.20/ Ed. Givargizov E.I., Melnicova A.M. N.Y., L.: Consultants Bureau, 1996. P. 103–116.
29. Федоров П.П., Бучинская И.И., Стасюк В.А., Бондарева О.С. Седловинные точки на поверхности ликвидуса твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2\text{-RF}_3$ (R – редкоземельные элементы) // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 3. С.464–468.
30. Стасюк В.А., Бучинская И.И., Устьянцева Н.А., Федоров П.П., Арбенина В.В. Изучение поверхностей ликвидуса и солидуса твердых растворов со структурой флюорита в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-LaF}_3$ // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 8. С.1372–1375.
31. Федоров П.П., Ивановская Н.И., Стасюк В.А., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Изучение фазо-

- вых равновесий в системе $\text{SrF}_2\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3$ // Докл. РАН. 1999. Т. 366. № 4. С. 500–502.
32. Стасюк В.А., Бучинская И.И., Устьянцева Н.А., Федоров П.П. Фазовая диаграмма системы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-NdF}_3$ // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 5. С. 844–848.
33. Федоров П.П., Стасюк В.А., Ивановская Н.А., Бучинская И.И., Исаев С.В., Папашвили А.Г. Кристаллизация твердого раствора флюоритовой структуры в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-NdF}_3$ в окрестности седловинной точки на поверхности ликвидуса // Докл. РАН. 1999. Т. 369. № 2. С. 217–219.
34. Trnovcová V., Fedorov P.P., Furár I. Fluoride Solid Electrolytes // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. № 6. P. 630–639.
35. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Комарькова О.Н. Ионная проводимость конгруэнтно плавящихся монокристаллов $\text{Ca}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{F}_2$ и $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) со структурой флюорита // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 297–303.
36. Ming Zhang, Xiaocao Cao, Yaowei Hao, Haodong Wang, Jian Pu, Bo Chi, Zhongrong Shen. Recent Progress, Challenges and Prospects of Electrolytes for Fluoride-ion Batteries // Energy Rev. 2024. P. 100083. <https://doi.org/10.1016/j.enrev.2024.100083>
37. Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: группа компаний “Десяточка”, 2012. 210 с. ISBN 978–5-91877–093–1
38. Liu K., Bian G., Zhang Z., Ma F., Su L. Modelling and Analyzing the Glass-Like Heat Transfer Behavior of Rare-Earth Doped Alkaline Earth Fluoride crystals // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 6468.
39. Liu K., Bian G., Zhang Z., Ma F., Su L. Simulation and Demonstration of Glass-Like Heat Transfer Equations in Rare-Earth Doped Alkaline Earth Fluoride Crystals // Chin. J. Phys. 2024. V. 88. P. 584–593.
40. Matthiessen A., Vogt C. On the Influence of Temperature on the Electric Conducting-Power of Alloys // Phil. Trans. Royal Soc. London. 1864. V. 154. P. 167–200.
41. Lifshits I.M. Electron Theory of Metals. N.Y.: Springer, 1973.
42. Popov P.A., Shchelokov A.V., Fedorov P.P. Numerical Model of Temperature-Dependent Thermal Conductivity in $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ Heterovalent Solid Solution Nanocomposites, where M Stands for Alkaline-Earth Metals and R for Rare-Earth Metals // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2024. V. 15. № 2. P. 255–259. <https://doi.org/10.17586/2220–8054–2024–15–2–255–259>
43. Popov P.A., Shchelokov A.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P. Application of the Numerical Model of Temperature-Dependent Thermal Conductivity in $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ Heterovalent Solid Solution Nanocomposites Metals // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2024. V. 15 (в печати)
44. Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetisov I.Sh., Sorokin N.I., Fedorov P.P. Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystal // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581–016–1802–2>
45. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
46. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А. Теплопроводность гетеровалентных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$) // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 810–815.
47. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 5. С. 615–617.
48. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Басиев Т.Т. Переход от кристаллического к стеклообразному характеру температурной зависимости теплопроводности в твердом растворе $\text{Sr}_{0.16}\text{Ba}_{0.54}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 5. С. 621–625.
49. Sobolev B.P., Golubev A.M., Herrero P. Fluorite $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ Phases ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{Rare Earth Elements}$) as Nanostructured Materials // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. P. 141–161. <https://doi.org/10.1134/1.1541755>
50. Greis O., Haschke J.M. Rare Earth Fluorides. In Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths/ Eds. Gscheidner K.A., Eyring L.R. Netherlands: Elsevier, 1982. V. 5. P. 387–460.
51. Fedorov P.P. Association of Point Defects in Non Stoichiometric $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ Fluorite-Type Solid

- Solutions // Bull. Soc. Cat. Cien. 1991. V. 12. № 2. P. 349–381.
52. Andeen C.G., Fontanella J.J., Wintersgill M.C., Welcher P.J., Kimble R.J., Matthews G.E. Clustering in Rare-Earth-Doped Alkaline Earth Fluorides // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1981. V. 14. № 24. P. 3557–3574.
 53. Meuldijk J., Mulder H. H., Hartog den H. W. Depolarization Experiments on Space Charges in Concentrated Solid Solutions of NdF_3 in SrF_2 // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1982. V. 25. № 8. P. 5204–5213. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.5204>
 54. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф., Быданов Н.Н., Сарин В.А., Соболев Б.П., Си-монов В.И. Атомное строение нестехиометрической фазы $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.31}$ // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 2. С. 248–251.
 55. Sulyanova E.A., Karimov D.N., Sobolev B.P. Displacements in the Cationic Motif of Nonstoichiometric Fluorite Phases $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ as a Result of the Formation of $\{\text{Ba}_8[\text{R}_6\text{F}_{68-69}]\}$ Clusters: III. Defect Cluster Structure of the Nonstoichiometric Phase $\text{Ba}_{0.69}\text{La}_{0.31}\text{F}_{2.29}$ and Its Dependence on Heat Treatment // Crystals. 2021. V. 11. № 4. P. 447. <https://doi.org/10.3390/cryst11040447>
 56. Sulyanova E.A., Sobolev B.P. The Universal Defect Cluster Architecture of Fluorite-Type Nanostructured Crystals // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3762–3769.
 57. Sulyanova E.A., Sobolev B.P. Application of KR_3F_{10} ($R = \text{Gd-Lu}$ and Y) Polymorphism for Modeling the Defect Structure of Nonstoichiometric Multicomponent Fluorite-type Crystals in T - x Systems // J. Phys. Chem. C. 2024. V. 128. P. 4200–4207. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08137>
 58. Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Каримов Д.Н., Верин И.А., Соболев Б.П. Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – редкоземельные элементы) и их упорядочение. 14. Концентрационная зависимость дефектной структуры нестехиометрической фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ “as grown” ($x = 0.10, 0.25, 0.40, 0.50$) // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2. С. 196–202. <https://doi.org/10.1134/S0023476119020310>
 59. Сульянова Е.А., Болотина Н.Б., Калуканов А.И., Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Верин И.А., Соболев Б.П. Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – редкоземельные элементы) и их упорядочение. 13. Кристаллическая структура SrF_2 и концентрационная зависимость дефектной структуры нестехиометрической фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ “as grown” ($x = 0.11, 0.20, 0.32, 0.37, 0.47$) // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 47–56. <https://doi.org/10.1134/S0023476119010284>
 60. Федоров П.П., Попов П.А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 148–159.
 61. Федоров П.П., Сорокин Н.И., Попов П.А. Обратная корреляция ионной проводимости и теплопроводности монокристаллов твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca, Ba}$; R – редкоземельные элементы) флюоритовой структуры // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 626–632. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17060033>

УДК 546.161, 548.55, 536.21, 544.623

РОСТ КРИСТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$

© 2024 г. И. И. Бучинская^{1, *}, П. А. Попов², Н. И. Сорокин^{1, **}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

²Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

*e-mail: buchinskayii@gmail.com

**e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.01.2024 г.

После доработки 21.02.2024 г.

Принята к публикации 22.02.2024 г.

Методом вертикальной направленной кристаллизации (Бриджмена) выращен монокристалл гетеро-валентного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1$ по шихте) со структурой флюорита, проведены исследования его фазового и элементного состава, определены кристаллографические параметры и изучена взаимосвязь тепло- и электропроводности. Состав твердого раствора изменяется от $x = 0.08$ в нижней части (в конусе) до 0.095 в верхней части кристалла. Обнаружено, что выращенный кристалл $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ обладает низкой теплопроводностью ($k = 0.7$ Вт/(мК) при 300 К), нетипичным для кристаллического состояния “стеклообразным” поведением теплопереноса, высокой фторионной электропроводностью ($\sigma_{dc} = 0.012$ См/м при 293 К) и невысокой энthalпией активации ионного переноса ($\Delta H_a = 0.378 \pm 0.005$ эВ). Такое поведение тепло- и электропроводности твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ обусловлено структурным разупорядочением фторной подрешетки, сохраняющимся при комнатной температуре, в результате гетеровалентных замещений катионов Pb^{2+} на Sc^{3+} . Проведено сравнение тепло- и электропроводящих свойств монокристаллов двухкомпонентных твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ (тип CaF_2) и однокомпонентных фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ (тип CaF_2), ScF_3 (тип ReO_3).

Ключевые слова: фториды свинца, фторид скандия, твердые растворы, рост кристаллов, теплопроводность, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X24050094, EDN: MWKMWY

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы на основе высокотемпературной формы $\beta\text{-PbF}_2$ со структурой флюорита (тип CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$) являются перспективными материалами для ионики твердого тела и физики высоких энергий [1–6]. Одним из путей модификации однокомпонентных кристаллов $\beta\text{-PbF}_2$, приводящим к улучшению их свойств, является изменение состава (увеличение числа компонентов) с сохранением структурного типа флюорита. Для варьирования свойствами фторидных материалов представляют особенный ин-

терес гетеровалентные твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{La-Lu, Y, Sc}$), сохраняющие структуру флюорита в широких областях изменения содержания компонентов (десятки мол.% RF_3) [7].

В настоящее время остается актуальным поиск и синтез новых многофункциональных неорганических материалов с высокой и термически устойчивой фторионной проводимостью. В химии неорганических фторидов гетеровалентный изоморфизм может приводить к сильным изменениям физических свойств кристаллов. Обнару-

жено [6–11], что гетеровалентный твердый раствор $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ обладает суперионной (по ионам F^-) проводимостью. Это привлекло к нему и к системе $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$ пристальное внимание исследователей.

Конденсированная система $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$ [12–14] относится к простому эвтектическому типу с координатами эвтектики 26 ± 2 мол.% ScF_3 и 958 ± 5 К (рис. 1а). Температуры плавления PbF_2 и ScF_3 равны 1098 ± 5 и 1825 ± 3 К соответственно. Добавление ScF_3 к PbF_2 стабилизирует его флюоритовую (кубическую) форму, подавляя полиморфный переход, присущий PbF_2 , из флюоритовой (β) в катунитовую (α) модификацию. Область существования твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ при температуре, близкой к эвтектической, находится в пределах $0 \leq x \leq 0.16$ [12, 15]. Растворимость ScF_3 в матрице $\beta\text{-PbF}_2$ уменьшается с понижением температуры [16].

В Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова, основываясь на фазовой

диаграмме $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$, из расплава методом Бриджмена во фторирующей атмосфере (продукты пиролиза политетрафторэтилена) выращены крупные монокристаллы твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.07$ и 0.10) диаметром 1–1.5 и длиной 5–10 см [6, 8]. Поскольку коэффициент распределения скандия k_{Sc} существенно меньше 1, то при направленной кристаллизации происходит неравномерное распределение катионов Sc^{3+} по длине кристаллической булы. В результате выращенные направленной кристаллизацией расплава кристаллы имеют большую неоднородность состава по длине. На образцах, вырезанных из таких кристаллов, были проведены исследования ионного транспорта (импедансная спектроскопия, [6, 8–10]).

В Институте кристаллографии также были получены из расплава методом Бриджмена монокристаллы индивидуальных фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ (тип CaF_2), ScF_3 и проведены исследования ионной проводимости

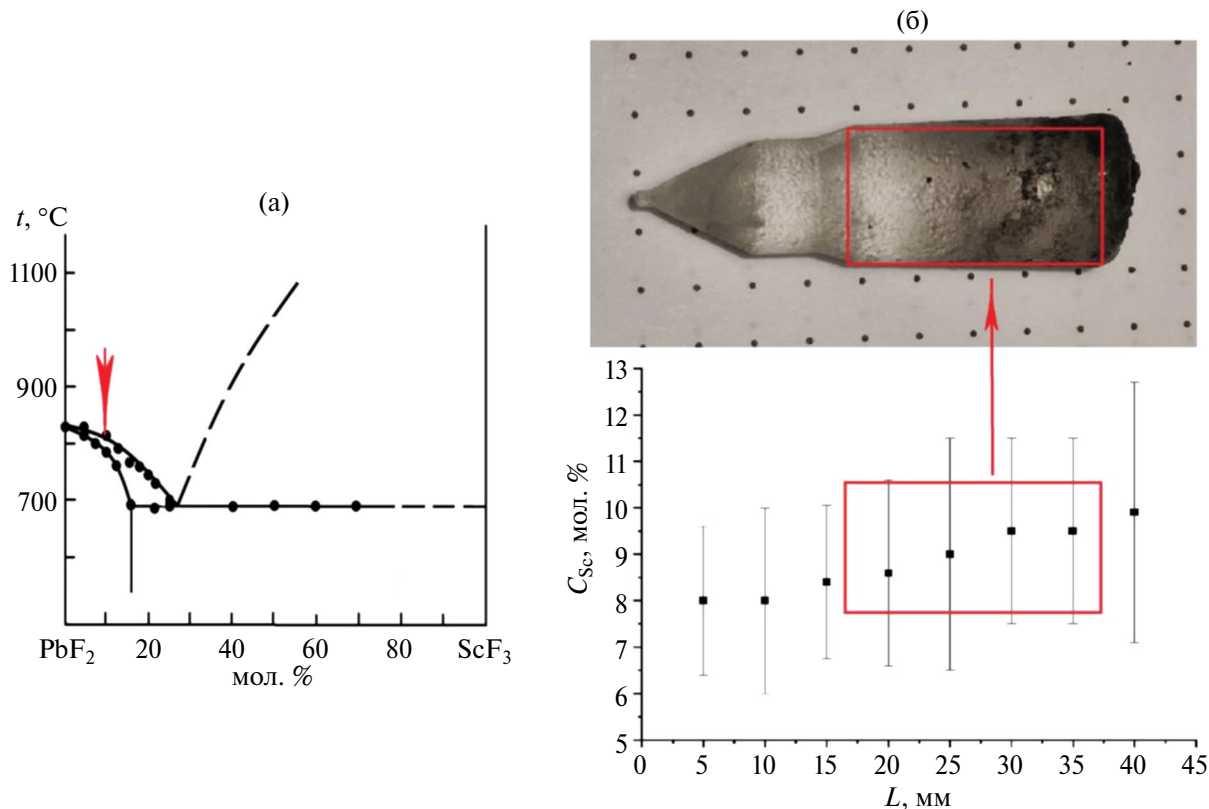


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--ScF}_3$ [12–14] (стрелкой отмечен исходный состав твердого раствора для кристаллизации (а); выращенная кристаллическая буля $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ и распределение Sc по ее длине (красным контуром показано место, откуда был вырезан образец для исследования) (б).

и теплопроводности [17–20]. Это позволяет провести корректное сравнение физических свойств кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ с $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 , выращенных в рамках программы исследований одной научной группы.

С другой стороны, представляется важным совместное изучение процессов переноса (тепла и электрического заряда) во фторидных суперионных проводниках, при этом исследования желательно проводить на одних и тех же кристаллах. Ранее такие исследования проведены на суперионном проводнике $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ ($x = 0.33$) – изовалентном твердом растворе со структурой флюорита [21]. В плане продолжения этих исследований в настоящей работе изучена взаимосвязь транспортных свойств гетеровалентного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$.

Целью работы является специальное выращивание крупногабаритного кристалла твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ определенного состава для совместного измерения его тепло- и электропроводности, изучение на его примере взаимосвязи процессов суперионного транспорта и теплопереноса для нестехиометрических кристаллов с дефектной флюоритовой структурой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание кристаллов на основе PbF_2 и ScF_3 из расплава осложнено высокой летучестью компонентов, поэтому кристаллизацию проводили под избыточным давлением ~ 10 кПа фторирующей атмосферы $\text{He} + \text{CF}_4$. Из исходной шихты состава 90 мол.% PbF_2 + 10 мол.% ScF_3 вертикальной направленной кристаллизацией (метод Бриджмена) в открытом графитовом тигле была выращена кристаллическая буля (рис. 1б). Подробно методика кристаллизации фторидов из расплава описана в [19, 22]. Потери вещества составили ~ 1.5 мас. %.

Фазовый и элементный состав були контролировался методами рентгенофазового (РФА) и рентгенофлуоресцентного (РФЛА) анализов. Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение CuK_α , 40 кВ, 15 мА, NiK_β -фильтр)

в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ\text{--}120^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град /мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (2017 г.). Расчет параметров элементарных ячеек выполнялся в программе DICVOL-91 [23] для пр. гр. $Fm\bar{3}m$. РФЛА проводили на энергодисперсионном спектрометре Orbis Micro-XRF (EDAX, США; 20 кВ, 400 мА, диаметр пучка 2 мм).

Следует отметить, что в [6, 8] состав исследуемых образцов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ уточняли по зависимости от параметра элементарной ячейки [12, 13], полученной для отожденных при 903 К и закаленных образцов:

$$a(\text{\AA}) = 5.940 - 0.7x. \quad (1)$$

В [15] получена несколько отличающаяся зависимость (концентрация x выражена в мол. долях):

$$a(\text{\AA}) = 5.940 - 0.6x + 0.01x^2. \quad (2)$$

В этой работе образцы получали твердофазным синтезом при 873 К со скоростью заделки $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов из нижней (конусной) и верхней частей кристаллической були. Образцы однофазны, представляют собой твердый раствор флюоритовой структуры с параметрами элементарной ячейки 5.9054(3) и 5.8897(3) соответственно. Найденные по этим параметрам составы низа и верха були равны 5 и 7 мол.% ScF_3 по уравнению (1); 6 и 8.5 мол.% ScF_3 по уравнению (2) соответственно. По сравнению с потерями вещества в процессе кристаллизации (1.5 мас. %) эти данные выглядят заниженными. Параметры элементарных ячеек твердых растворов, полученных кристаллизацией из расплава и твердофазным синтезом с разными режимами охлаждения, могут в значительной степени отличаться, поэтому в качестве способа определения состава образцов был выбран неразрушающий экспресс-метод РФЛА. По данным РФЛА, состав для низа и верха выращенной були оказался равен 8

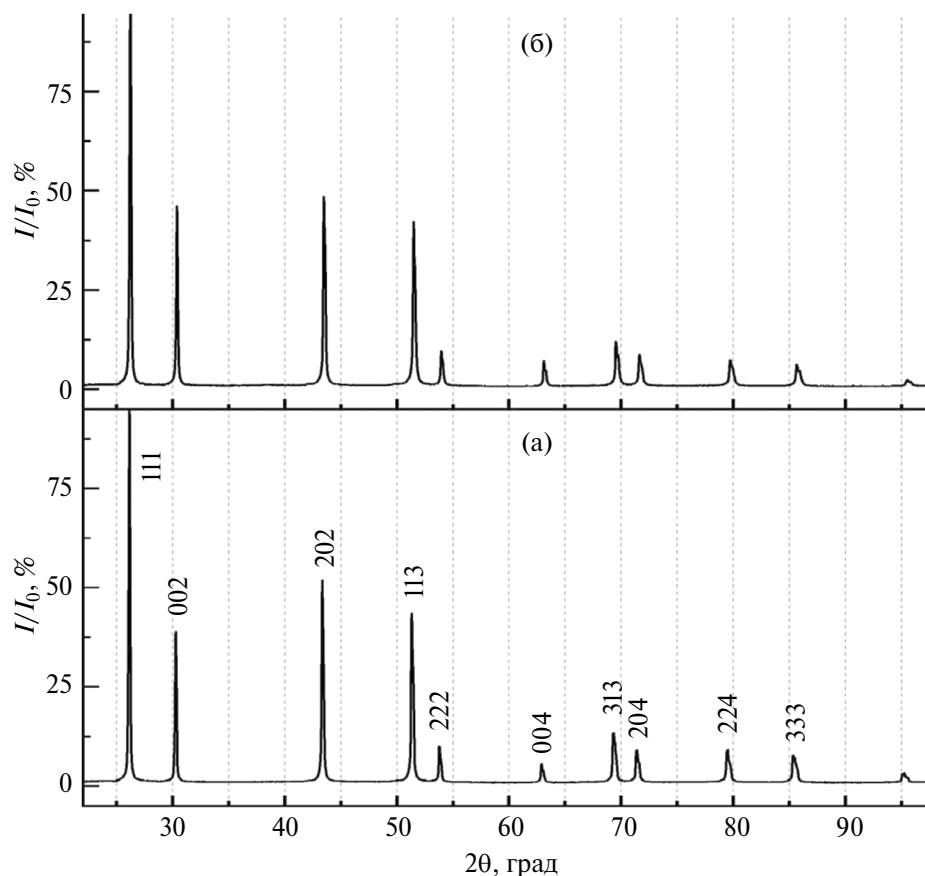


Рис. 2. Дифрактограммы твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$: образцы из нижней (а) и верхней (б) частей кристаллической булы.

и 9.5 мол.% ScF_3 (погрешность определения ± 1.5 мол.% ScF_3).

Для измерений теплопроводности цилиндрический образец диаметром 11.9 и длиной 20 мм был вырезан из центральной части кристаллической булы, для него можно принять усредненные состав и параметр элементарной ячейки равными ~ 9 мол.% ScF_3 и $5.8975 \text{ \AA}$ соответственно.

Измерения теплопроводности в температурном интервале 50–300 К проводились абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Детальное описание методики измерений и экспериментальная аппаратура приведены в [17]. Погрешность определения коэффициента теплопроводности была в пределах $\pm 5\%$.

Электропроводность σ_{dc} на постоянном токе кристалла измеряли методом импедансной спектроскопии, подробное описание экспериментальной методики дано в [24].

Образец для электрофизических экспериментов вырезали из среднего участка цилиндрического образца, ранее использованного в измерениях теплопроводности, в виде плоскопараллельной пластины толщиной 2.1 мм. В качестве проводящих контактов использовали серебряную пасту Leitsilber. Площадь серебряных контактов составляла 25 мм^2 .

Измерения импеданса $Z^*(\omega) = Z + iZ'$ (i – мнимая единица) электрохимической ячейки $\text{Ag} | \text{кристалл} | \text{Ag}$ выполняли в диапазонах частот $5 - 5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1 - 10^7$ Ом (импедансметр Tesla BM–507) в вакууме ~ 1 Па. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ составляла $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теплопроводность кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$. Результаты проведенных измерений теплопроводности кристалла

$\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ в виде графика температурной зависимости $k(T)$ приведены на рис. 3 в сравнении с ранее полученными данными для кристаллов ScF_3 , PbF_2 и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ [17–19]. Экспериментальная зависимость $k(T)$ удовлетворительно аппроксимируется полиномом второй степени:

$$k(T) = -2.788 \times 10^{-6} \times T^2 + 1.916 \times 10^{-3} \times T + 0.376 \text{ [Вт/(м·К)]}. \quad (3)$$

Величина коэффициента теплопроводности при 300 К равна $k_{300 \text{ К}} = 0.7 \text{ Вт/(м·К)}$. С уменьшением температуры до 50 К она лишь незначительно возрастает ($k_{50 \text{ К}}/k_{300 \text{ К}} = 1.5$).

Рассчитана длина свободного пробега фононов в кристалле $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ с использованием модели Дебая (методика расчета приведена в [18, 25]). Значения средней длины свободного пробега фононов $l(T)$ определяли из дебаевского выражения:

$$k = C_V \nu l / 3, \quad (4)$$

где C_V – теплоемкость единицы объема кристалла и ν – средняя скорость распространения фононов. В первом приближении для оценки значений C_V и ν использовали

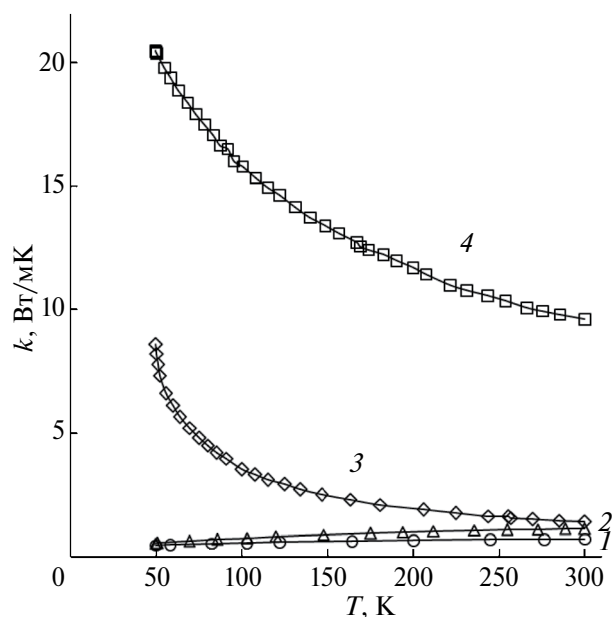


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов: 1 – $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ (эксперимент), 2 – $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ [18], 3 – $\beta\text{-PbF}_2$ [17] и 4 – ScF_3 [19].

закон аддитивности (см. ниже уравнения (8) и (9)) и соответствующие характеристики для $\beta\text{-PbF}_2$ ($C_{300 \text{ К}} = 2.2 \times 10^6 \text{ Дж/(м}^3\text{К)}$) и $\nu = 1.94 \times 10^3 \text{ м/с}$ [18]) и ScF_3 ($C_{300 \text{ К}} = 2.0 \times 10^6 \text{ Дж/(м}^3\text{К)}$) и $\nu = 3.71 \times 10^3 \text{ м/с}$ [19, 26]). Для твердого раствора $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ рассчитанные параметры составляют $C_{300 \text{ К}} = 2.18 \times 10^6 \text{ Дж/(м}^3\text{К)}$ и $\nu = 2.09 \times 10^3 \text{ м/с}$. Длина свободного пробега фононов равна $l_{300 \text{ К}} \approx 5 \text{ Å}$ при 300 К. Оценка величины $l_{300 \text{ К}}$ удовлетворительно совпадает со значением параметра элементарной ячейки ($a = 5.8975 \text{ Å}$) этого кристалла. Аналогичная ситуация наблюдалась для теплопроводности флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.7596 \text{ Å}$), близкого к составу минимума на кривых плавкости системы $\text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$ [18].

Электропроводность кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$. Импедансные измерения позволяют надежно определить объемное сопротивление R_b кристаллов по пересечению годографов импеданса $Z^*(\omega)$ для электрохимической ячейки с осью активных сопротивлений. Значения проводимости определяли по формуле:

$$\sigma_{dc} = h / (SR_b), \quad (5)$$

где h – толщина кристалла и S – площадь электрода.

Наличие в спектрах импеданса блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса. Ионный транспорт двух- и трехзарядных катионов (Pb^{2+} , Sc^{3+}) маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена анионами F^- . На это также указывают результаты исследования методом F^{19} ЯМР [27, 28] и теоретических расчетов методами молекулярной динамики и квантовой химии [29, 30] для изоструктурного кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, в котором обнаружена высокая диффузия анионов F^- .

На рис. 4 приведена температурная зависимость ионной проводимости для исследуемого кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ в температурном интервале 296–514 К в режиме охлаждения. Определено изменение величины электропроводности от 514 до 296 К

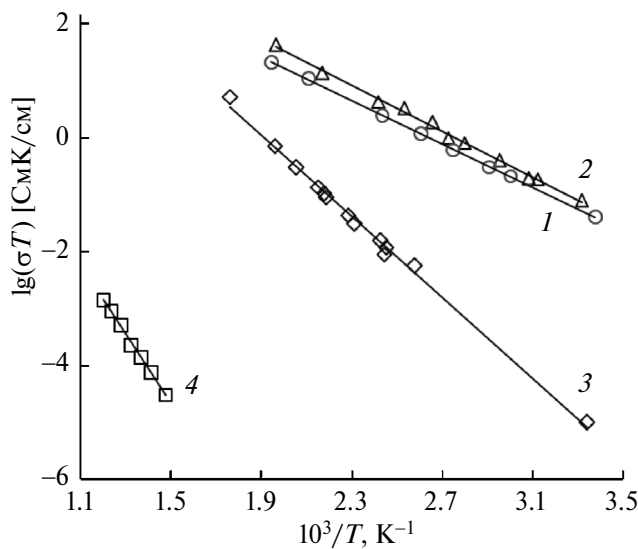


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов: 1 – $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$, эксперимент, 2 – $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ [9], 3 – $\beta\text{-PbF}_2$ [17] и 4 – ScF_3 [19].

в ~300 раз. Кондуктометрические данные обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса-Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = \sigma_0 \exp(-\Delta H_\sigma/kT), \tag{6}$$

где σ_0 – предэкспоненциальный множитель электропроводности и ΔH_σ – энтальпия ак-

тивации ионного транспорта. Параметры уравнения Френкеля-Аррениуса следующие: множитель $\sigma_0 = 1.1 \times 10^7$ СмК/м и энтальпия активации $\Delta H_\sigma = 0.378 \pm 0.005$ эВ.

Полученное значение энтальпии активации ионной проводимости для кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ ниже, чем соответствующая величина для кристалла $\beta\text{-PbF}_2$ ($\Delta H_\sigma = 0.67\text{--}0.75$ эВ [6, 31–34]). Понижение потенциального барьера для миграции ионов фтора (величины ΔH_σ) является причиной роста ионной проводимости при введении катионов Sc^{3+} во флюоритовую матрицу. В свою очередь снижение энтальпии активации ΔH_σ вызвано сильным отличием кристаллохимических характеристик примесного компонента ScF_3 (тип ReO_3) от флюоритового матричного компонента $\beta\text{-PbF}_2$.

Для сравнения на рис. 4 приведены температурные зависимости ионной проводимости для монокристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 . Значения σ_{dc} для измеренного кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ сравнимы с соответствующими величинами для кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, но значительно выше, чем у индивидуальных фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 (табл. 1). Подвижность катионов Pb^{2+} и Sc^{3+}

Таблица 1. Структурные, тепло- и электрофизические характеристики кристаллов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3

Кристалл	a , Å	$k_{50\text{ К}}$, ВТ/(мК)	$k_{300\text{ К}}$, ВТ/(мК)	$\sigma_{293\text{ К}}$, См/м	ΔH_σ , эВ
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ $x = 0.09$ $x = 0.07$ $x = 0.10^{**}$	5.8975 5.891 [8] —	0.46*	0.7*	1.2×10^{-2} * 3×10^{-2} [8] 1.5×10^{-2} [6] 1.5×10^{-2} [10]	0.378* 0.39 [8] 0.33 [6] 0.39 [10]
$\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$	5.7596 [18]	0.5 [18]	1.1 [18]		
$\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$	5.755			1.4×10^{-2} [35] 2×10^{-2} [9, 24] 1.6×10^{-2} [36] 2.7×10^{-2} [37]	0.38 [35] 0.39 [9] 0.39 [36] 0.36 [37]
$\beta\text{-PbF}_2$	5.940	8.6 [15]	1.4 [15]	3×10^{-10} [17] 5×10^{-10} [32] 5×10^{-11} *** [6] $\sim 10^{-9}$ [31]***	0.72 [17] 0.67 [32] 0.72 [6] 0.75 [31]
ScF_3	4.014	20.5 [17]	9.6 [17]	4×10^{-10} [16]****	1.2 [16]

*Данные настоящей работы.
**Состав по шихте.
***Экстраполяция.
****При 673 К.

в кристаллах $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ низкая, ионный транспорт в них связан с анионной (фторной) подрешеткой.

Ионная проводимость при 500 К для $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ составляет 3.4 См/м. Полученные нами результаты по ионной проводимости кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ подтверждаются кондуктометрическими измерениями твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ в Институте физики Словацкой АН [8].

Сравнение тепло- и электропроводящих свойств кристаллов $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$, $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 . Кривые $k(T)$ индивидуальных фторидов $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 (рис. 3) типичны для кристаллов с точечными дефектами: с ростом температуры теплопроводность этих кристаллов уменьшается. В отличие от $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3 для твердых растворов $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ наблюдается нетипичная для кристаллического состояния, возрастающая с ростом температуры, зависимость теплопроводности $k(T)$ (“стеклообразное” поведение). Теплопроводность кристаллов $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ обусловлена рассеянием фононов на структурных дефектах [38] и соответствует теоретическим представлениям о процессах теплопередачи в сильно разупорядоченных средах.

Кинетику фононов также характеризует коэффициент температуропроводности ($a_t = \nu l/3$), который связан с теплоемкостью выражением:

$$a_t = k/C_v. \quad (7)$$

Калориметрические данные для кристаллов ScF_3 , PbF_2 и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ содержатся в [17–19].

Как показано в [39], при гетеровалентном легировании трехвалентными катионами кристаллов дифторидов с флюоритовой структурой характер изменения теплоемкости не сильно отличается от линейного поведения. Поэтому молярную теплоемкость $C_p(T)$ твердого раствора $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ определяли в соответствии с выражением:

$$C_p = 0.91C_p(\text{PbF}_2) + 0.09C_p(\text{ScF}_3). \quad (8)$$

Теплоемкость единицы объема рассчитали по формуле

$$C_V = \rho C_p/M, \quad (9)$$

где ρ — плотность, M — молярная масса. Результаты расчета температурной зависимости коэффициента температуропроводности $a_t(T)$ кристаллов ScF_3 , PbF_2 , $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ и $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ представлены на рис. 5.

Можно видеть, что в случае твердых растворов $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ характер выявленных зависимостей $a_t(T)$ принципиально отличается от поведения возрастающих зависимостей $k(T)$. В области низких температур зависимости $a_t(T)$ убывающие, хотя и слабые. Начиная с температуры 150 К значения a_t практически не меняются и близки к 4.4×10^{-7} и $2.9 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно. Можно сделать вывод, что рост теплопроводности этих твердых растворов происходит за счет увеличения теплоемкости. Поскольку скорость распространения фононов слабо изменяется с температурой, можно считать, что с точностью до практически постоянных множителей графики зависимостей $a_t(T)$ идентичны кривым температурных зависимостей средней длины свободного пробега фононов $l(T)$. В кристаллах $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ и $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ вследствие значительного фонон-дефектного рассеяния величина l уже при $T \approx 150$ К опускается до возможного

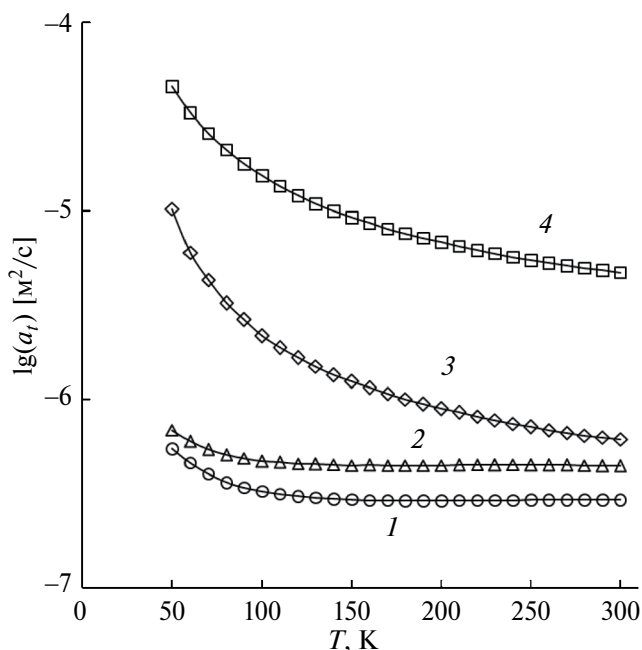
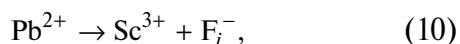


Рис. 5. Температурные зависимости температуропроводности кристаллов: 1 — $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$, 2 — $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, 3 — $\beta\text{-PbF}_2$ и 4 — ScF_3 .

минимального значения и при дальнейшем увеличении температуры остается постоянной. Для кристаллов фторидов с флюоритовой структурой эта минимальная величина l очень близка к параметру решетки a [17]. Заметим, что независимость l от температуры позволяет посредством экстраполяции оценивать решеточную теплопроводность в области $T > 300$ К при наличии данных по теплоемкости.

Результаты электрофизического исследования показывают, что кристалл $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ обладает высокой фторидной электропроводностью ($\sigma_{dc} = 0.012$ См/м при 293 К) и невысокой энтальпией активации ионного переноса ($\Delta H_G = 0.378$ эВ). Сильное отличие свойств кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ (по сравнению с $\beta\text{-PbF}_2$ и ScF_3) обусловлено в первую очередь гетеровалентными замещениями катионов Pb^{2+} на Sc^{3+} (зарядовой неоднородностью катионной подрешетки), которая приводит к образованию дополнительных ионов фтора (к пространственной неоднородности анионной подрешетки).

Для флюоритового твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ реализуется межузельный механизм гетеровалентных замещений:



где F_i^- — межузельный ион фтора. Концентрация дополнительных (по отношению к стехиометрическому составу) ионов фтора в гетеровалентном твердом растворе $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ равна:

$$n_{ns} = Zx/a^3, \quad (11)$$

где $Z = 4$ — количество формульных единиц в элементарной ячейке, x — мольная доля ScF_3 в твердом растворе, a — параметр элементарной ячейки. Для кристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ параметр решетки $a = 5.8975$ Å и концентрация $n_{ns} = 1.75 \times 10^{21}$ см⁻³.

В предположении, что все дополнительные (межузельные) ионы фтора подвижны, полученная величина $n_{mob} = n_{ns} = 1.75 \times 10^{21}$ см⁻³ в кристалле $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ превышает в $\sim 10^6$ раз концентрацию антифренкелевских дефектов во флюоритовой матрице $\beta\text{-PbF}_2$ ($n_{mob} = 4 \times 10^{15}$ см⁻³ [32]). Большое

содержание анионных дефектов объясняет высокую ионную проводимость и “стеклообразное” поведение температурной зависимости теплопроводности этого твердого раствора. Ранее столь высокие концентрации дефектов достигались гетеровалентными замещениями катионов M^{2+} на R^{3+} в анион-избыточных твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}$), которые показывают суперионную проводимость [40–42] и стеклообразное поведение теплопроводности [24, 38].

Таким образом, результаты проведенных измерений ионной проводимости и теплопроводности указывают на сильное разупорядочение анионной (фторной) подрешетки монокристалла $\text{Pb}_{0.91}\text{Sc}_{0.09}\text{F}_{2.09}$. Взаимосвязь суперионной электропроводности и стеклообразного поведения теплопроводности у столь различных кристаллов гетеровалентного твердого раствора (с переменным числом ионов в элементарной ячейке) $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ и изовалентного твердого раствора (с постоянным числом ионов в элементарной ячейке) $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ подтверждает принцип эквивалентности источников беспорядка [43, 44] — один из принципов химии твердого тела, позволяющий целенаправленно создавать новые наукоемкие твердофазные материалы. Согласно этому принципу, различные по природе процессы структурного разупорядочения (источники беспорядка) в кристаллах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ приводят к одинаковым изменениям их физических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное исследование электро- и теплопроводности кристаллов открывает возможность системного подхода к выбору новых перспективных материалов для физики высоких энергий и ионики твердого тела.

Методом вертикальной направленной кристаллизации Бриджмена выращен монокристалл гетеровалентного твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ с $x = 0.090 \pm 0.015$ (состав подтвержден РФЛА) и проведены исследования его тепло- и электропроводности.

Выполнен сравнительный анализ электро- и теплопроводных свойств монокристаллов твердого раствора $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ (тип CaF_2) и фторидов β - PbF_2 (тип CaF_2) и ScF_3 (тип ReO_3). Показано, что кристаллы $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ выделяются среди них по транспортным свойствам. Монокристалл $Pb_{0.91}Sc_{0.09}F_{2.09}$ характеризуется высокой фторионной проводимостью (1.2×10^{-2} См/м при 293 К) и низкой теплопроводностью (0.7 Вт/(мК) при 300 К).

Аномальное поведение температурных зависимостей $\sigma_{dc}(T)$ и $k(T)$ указывает на сильное разупорядочение анионной подрешетки гетеровалентного твердого раствора $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$. Ранее эта взаимосвязь транспортных свойств и разупорядочения анионной подрешетки прослеживалась для изовалентного твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xF_2$.

Высокие кондуктометрические характеристики кристаллов $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ позволяют рассматривать их как фторпроводящие твердые электролиты для низкотемпературных исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования Центров коллективного пользования Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники и Брянского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Scholz G. Mechanochemistry of Fluoride Solids: From Mechanical Activation to Mechanically Stimulated Synthesis // ChemTexts. 2021. V. 7. P. 16. <https://doi.org/10.1007/s40828-021-00133-2>
2. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Улихин А.С., Телин И.А., Гончарук В.К. Ионная подвижность и электрофизические свойства твердых растворов в системах PbF_2 - SbF_3 и PbF_2 - SnF_2 - SbF_3 // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 991-1000. <https://doi.org/10.7868/S042485701708014X>
3. Heise M., Scholz G., Duvel G., Heitjans P., Kemnitz E. Mechanochemical Synthesis, Structure and Properties of Lead Containing Alkaline Earth Metal Fluoride Solid Solutions $M_xPb_{1-x}F_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) // Solid State Sci. 2018. V. 77. P. 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.01.007>
4. Pogorenko Yu.V., Pshenychnyi R.M., Omelchuk A.O., Trachevskyi V.V. Conductivity of Aliovalent Substitution Solid Solutions $Pb_{1-x}R_xSnF_{4+x}$ ($R = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd$) with β - $PbSnF_4$ Structure // Solid State Ionics. 2019. V. 338. P. 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.05.001>
5. Sobolev B.P. (ed.) Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1994. 261 p.
6. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперионные материалы на основе дифторида свинца // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5-16.
7. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404-434.
8. Trnovcova V., Fedorov P.P., I.I. Buchinskaya I.I., Smatko V., Hanic F. Fast Ionic Conductivity of $PbF_2: MF_2$ ($M = Mg, Ba, Cd$) and $PbF_2: ScF_3$ Single Crystals and Composites // Solid State Ionics. 1999. V. 119. № 1-4. P. 181-189.
9. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М. Особенности анионного переноса в суперионных проводниках на основе MF_2 ($M = Pb, Cd$) // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8. С. 1506-1512.
10. Сорокин Н.И. Кристаллофизическая модель электропереноса в суперионном проводнике $Pb_{1-x}Sc_xF_{2+x}$ ($x = 0.1$) // ФТТ. 2018. Т. 60. № 4. С. 710-714. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.04.45680.279>
11. Meyer A., Ten Eicken J., Glumov O.V., Gunsser W., Karus M., Murin I.V. Conductivity and Structure Relations in Polycrystalline α/β -Lead Fluoride Doped with Scandium Fluoride // Rad. Effects Defects Solids. 1995. V. 137. P. 147-152.
12. Федоров П.П., Трновцова В., Мелешина В.А., Чугунов В.Д., Соболев Б.П. Эвтектические

- сплавы в системах $\text{PbF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{Ho, Yb, Sc}$) // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 406–410.
13. Федоров П.П. Дис. ... докт. хим. наук. МИТХТ. М., 1991. 608 с.
 14. Федоров П.П. Фазовые диаграммы систем дифторида свинца с трифторидами редкоземельных элементов // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 250–258. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020070>
 15. Achary S.N., Tyagi A.K. Synthesis and Characterization of Mixed Fluorides with PbF_2 and ScF_3 // Powder Diffraction. 2005. V. 20. № 3. P. 254–258. <https://doi.org/10.1154/1.1948391>
 16. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1: The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Moscow: Institute of Crystallography; Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. 520 p.
 17. Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.Ch., Sorokin N.I., Fedorov P.P. Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystals // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
 18. Попов П.А., Матовников А.В., Моисеев Н.В., Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Соболев Б.П., Крутов М.А. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.679}\text{Cd}_{0.321}\text{F}_2$ // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 111–115. <https://doi.org/10.7868/S0023476115010178>
 19. Karimov D., Buchinskaya I., Arharova N., Prosekov P., Grebenev V., Sorokin N., Glushkova T., Popov P. Growth from the Melt and Properties Investigation of ScF_3 Single Crystals // Crystals. 2019. V. 9. P. 371. <http://doi.org/10.3390/cryst9070371>
 20. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Гребенев В.В., Соболев Б.П. Ионная проводимость монокристаллов ScF_3 (тип ReO_3) // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 270–274. <https://doi.org/10.7868/S0023476116020284>
 21. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Попов П.А., Соболев Б.П. Электро- и теплопроводность конгруэнтно плавящихся монокристаллов изовалентных твердых растворов $M_{1-x}M'_x\text{F}_2$ ($M, M' = \text{Ca, Sr, Cd, Pb}$) в связи с их дефектной флюоритовой структурой // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 4. С. 586–590. <https://doi.org/10.7868/S0023476115040219>
 22. Krivandina E.A. Preparation of Single Crystals of Multicomponent Fluoride Materials with the Fluorite-type Structure // Butll. Soc. Cat. Sien. 1991. V. 12. P. 393–412.
 23. Boultif A., Louer D. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method // J. Appl. Crystallogr. 1991. V. 24. P. 987–993. <https://doi.org/10.1107/S0021889891006441>
 24. Сорокин Н.И., Бучинская И.И. Ионная проводимость кристаллов флюоритового твердого раствора системы $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2\text{--MnF}_2$ // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 6. С. 971–976. <https://doi.org/10.31857/S0023476122060248>
 25. Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Арутюнян С.Р., Додокин А.П., Федоров П.П., Соболев Б.П., Кралева Б. Теплопроводность ионных проводников: твердые растворы со структурой флюорита // ФТТ. 1986. Т. 28. № 4. С. 1235–1237.
 26. Romao C.P., Morelock C.R., Johnson M.B., Zwanziger J.W., Wilkinson A.P., White M.A. The Heat Capacities of Thermomictic ScF_3 and $\text{ScF}_3\text{--YF}_3$ Solid Solutions // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 3409–3415. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-8899-y>
 27. Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А., Мاستихин В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Исследование строения и динамических аспектов твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ методом ядерно-магнитного резонанса // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2092–2097.
 28. Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Структурные особенности кристаллического твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ по данным ^{19}F ЯМР // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 296–298.
 29. Готлиб И.Ю., Мулин И.В., Пиотровская И.В., Бродская Е.А. Молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$ в широком интервале температур. II. Структурные характеристики и движение ионов фтора // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 3. С. 358–367.
 30. Петров А.В., Саламатов М.С., Иванов-Шиц А.К., Мулин И.В. Наноразмерные эффекты в твердых растворах $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$ // Кри-

- сталлография. 2019. Т. 64. № 6. С. 925–929. <https://doi.org/10.1134/S0023476119050175>
31. *Azimi A., Carr V.M., Chadwick A.V., Kirkwood F.G., Saghafian R.* Point Defect Parameters for β -PbF₂ from a Computer Analysis of Measurements of Ionic Conductivity // *J. Phys. Chem. Solids*. 1984. V. 45. № 1. P. 23–31.
32. *Bonne R.W., Schoonman J.* The Ionic Conductivity of Beta Lead Fluoride // *J. Electrochem. Soc.* 1977. V. 124. № 1. P. 28–35.
33. *Samara G.A.* Pressure and Temperature Dependences of the Ionic Conductivities of Cubic and Orthorhombic Lead Fluoride (PbF₂) // *J. Phys. Chem. Solids*. 1979. V. 40. P. 509–522.
34. *Oberschmidt J.M., Lazarus D.* Ionic Conductivity, Activation Volumes and High-Pressure Phase Transitions in PbF₂ and SrCl₂ // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 21. P. 2952–2961.
35. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* Ионная проводимость монокристаллов Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ и Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂: Ce³⁺ // *Журн. неорган. химии*. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653–2656.
36. *Сорокин Н.И.* Подвижность носителей заряда в кристаллах суперионного проводника Pb_{0.679}Cd_{0.321}F₂ // *ФТТ*. 2015. Т. 57. № 7. С. 1325–1328.
37. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M., Buchinskaya I.I., Zhurova E.A.* Structural Features of Fluoride-Ion Transport in Pb_{0.67}Cd_{0.33}F₂ Single Crystals // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2003. V. 5. № 3. P. 627–634.
38. *Понов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: Группа компаний “Десяточка”, 2012. 210 с.
39. *Мусеев Н.В., Попов П.А., Федоров П.П., Гарибин Е.А., Рейтеров В.М.* Термодинамические свойства гетеровалентных твердых растворов Ca_{1-x}Er_xF_{2+x} и Ca_{1-x}Yb_xF_{2+x} // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 3. С. 33–336. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030123>
40. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific Features of Ion Transport in Non-Stoichiometric Sr_{1-x}R_xF_{2+x} Phases (R = La – Lu, Y) with the Fluorite-Type Structure // *Solid State Ionics*. 1989. V. 31. № 4. P. 253–268.
41. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific Features of Ion Transport in Non-Stoichiometric Ba_{1-x}R_xF_{2+x} Phases (R = La – Lu) with the Fluorite-Type Structure // *Solid State Ionics*. 1989. V. 31. № 4. P. 269–280.
42. *Ivanov-Shits A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P.* Specific Features of Ion Transport in Non-Stoichiometric Fluorite-Type Phases Ca_{1-x}R_xF_{2+x} (R = La – Lu, Y, Sc) // *Solid State Ionics*. 1990. V. 37. № 1-2. P. 125–137.
43. *Третьяков Ю.Д.* Принципы создания новых твердофазных материалов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1985. Т. 21. № 5. С. 693–701.
44. *Федоров П.П., Попов П.А.* Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013. Т. 4. № 1. С. 148–159.

УДК 546.7

УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА (ПО МАТЕРИАЛАМ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ)

© 2024 г. О. П. Лазукина*, Е. Н. Волкова, К. К. Малышев, М. Ф. Чурбанов

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

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

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 05.04.2024 г.

Принята к публикации 05.04.2024 г.

В статье рассмотрены уровень чистоты и примесный состав образцов хрома, молибдена и вольфрама, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах. Рассмотрены примесный состав массива элементов 6-й группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева и вклад отдельных групп примесей. Обсуждается уровень чистоты элементов 6-й группы и их соединений, производимых в России и за рубежом.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые тугоплавкие металлы, хром, молибден, вольфрам

DOI: 10.31857/S0002337X24050108, EDN: MWJCOY

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–5] рассмотрен современный уровень чистоты элементов 1–5-й групп Периодической системы Д.И. Менделеева (ПС). Данная работа посвящена элементам 6-й группы – хрому, молибдену и вольфраму, образцы которых представлены на Выставке-коллекции веществ особой чистоты, работающей на базе ИХВВ РАН с 1974 года. Состояние вопроса в конце XX века детально представлено в монографии [6]. За 20 лет произошло повышение максимального уровня чистоты элементов 6-й группы ПС, производимых зарубежными фирмами: молибдена – с 4N5 до 5N, вольфрама – с 5N5 до 6N по содержанию примесей металлов, максимальный уровень чистоты хрома остается равным 5N [6,7].

В статье рассмотрен примесный элементный состав образцов хрома, молибдена и вольфрама Выставки-коллекции. Для

установления статистических характеристик примесного состава по неполным данным анализа применен метод, использованный в [1–5] с аналогичным разбиением примесей на классы [8]:

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

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

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

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

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

Приводится информация о достигнутом в настоящее время уровне чистоты эле-

ментов 6-й группы в России и мире. Уровень чистоты представлен числом девяток ($6N=99.9999$ мас. % основы, $5N5=99.9995$ мас. % основы и т.д.).

ХРОМ, МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ НА ВЫСТАВКЕ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

На Выставке-коллекции в настоящее время 31 образец элементов 6-й группы. 26 образцов поступили в 1974–1987 годах из ИМЕТ РАН (Москва), МИФИ, ННЦ ХФТИ (Харьков, Украина), АО “Гиредмет” (Москва), ИФТТ РАН (Черноголовка, Московская обл.), ИПТМ РАН (Черноголовка, Московская обл.), ИХВВ РАН (Нижний Новгород), Подольского научно-исследовательского и технологического института (ПНИТИ, в настоящее время АО “НИИ НПО “Луч”, Подольск, Московская обл.), ВНИИ монокристаллов (Харьков, Украина), ИФМ УрО РАН (Екатеринбург), Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов (Чирчик, Узбекистан). В 1997 г. из ИМЕТ РАН и в 2022 г. из АО “НИИ НПО “Луч” поступили образцы молибдена и вольфрама; в 2018 г. из ФГБУ “ВНИИМС” (Москва) – образец вольфрама.

Глубокая очистка образцов проводилась методами вакуумной дистилляции, йодидного рафинирования, зонной плавки в атмосфере водорода, электронно-лучевой бестигельной зонной плавки [6]. Для анализа образцов применялись методы искровой и лазерной масс-спектропии, кулонометрический, реакционной газовой хроматографии, радиоактивационный, вакуумного плавления, окислительного плавления во взвешенном состоянии.

Хром. На Выставке-коллекции 4 образца хрома. Наиболее чистым является образец, поступивший из ННЦ ХФТИ (1984 г.) [6]. Образец прошел глубокую очистку методом вакуумной дистилляции. Оценка суммарного содержания примесей, найденная в образце как сумма классов примесей, составляет 1.3×10^{-3} ат. % (1.2×10^{-3} мас. %), основной вклад вносят примеси классов ПМ и “ГО и легкие”. Уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет

5N. У образца хрома, полученного разложением бисэтилбензолхрома (ИХВВ РАН, 1977 г.), уровень чистоты по металлам также 5N, основной является примесь углерода – 2×10^{-1} ат. % (5×10^{-2} мас. %). Остальные образцы хрома соответствуют уровню чистоты 3N–4N.

Молибден. На Выставке-коллекции 11 образцов молибдена. Наиболее чистым по сумме примесей является образец, поступивший из ИФТТ РАН (1975 г.). Образец получен восстановлением оксида молибдена водородом, прошел глубокую очистку методом зонной плавки. Содержание примеси W в образце 1×10^{-4} ат. % (2×10^{-4} мас. %), примеси углерода – $< 5 \times 10^{-4}$ ат. % ($< 6 \times 10^{-5}$ мас. %). Оценка суммарного содержания примесей, найденная в образце как сумма классов примесей, составляет 6×10^{-4} ат. % (4×10^{-4} мас. %), основной вклад вносят примеси классов ПМ и “ГО и легкие”. Уровень чистоты данного образца по примесям металлов составляет 5N6. В образце ИПТМ РАН (1985 г.) [6] основной вклад вносит примесь углерода – 3×10^{-2} ат. %, (4×10^{-3} мас. %), содержание примеси W в образце 7×10^{-5} ат. % (1.3×10^{-4} мас. %). Образец получен восстановлением водородом очищенного с использованием ионного обмена триоксида молибдена с последующей электронно-лучевой зонной плавкой и выращиванием ориентированных монокристаллов; уровень чистоты данного образца по примесям металлов 5N7. В ряде образцов основной примесью является вольфрам, по суммарному содержанию примесей уровень чистоты таких образцов не выше 3N5. В ряде образцов превалирует примесь углерода при уровне чистоты по примесям металлов 4N6–4N8.

Вольфрам. На Выставке-коллекции 16 образцов вольфрама. Наиболее чистым является образец, поступивший из ИПТМ РАН в 1984 г. [6]. Образец получен восстановлением очищенного возгонкой диоксидйодида вольфрама водородом с последующей электронно-лучевой плавкой в вакууме. Оценка суммарного содержания примесей, найденная в данном образце как сумма классов примесей, составляет 1×10^{-4} ат. % (2×10^{-5} мас. %). Основной

вклад в эту величину вносят примеси класса “ГО и легкие” — 6.5×10^{-5} ат. % (9×10^{-6} мас. %) и ПМ — 2×10^{-5} ат. % (6×10^{-6} мас. %); уровень чистоты данного образца по всем примесям металлов составляет 7N. На рис. 1 приведены примесный состав

и распределение примесей по концентрации в данном образце. Уровень чистоты по примесям металлов образцов, представленных ИФТТ РАН (1987 г.), АО “Гиредмет” (1982 г.) и ПНИТИ (1987 г.), составляет 5N2–5N8 при низком содержании ГО-примесей.

(а)

Примесь	Содержание, ат. %	Примесь	Содержание, ат. %
«ГО и легкие»			
F	2×10^{-5}	C	$< 31 \times 10^{-2}$
Cl	6×10^{-6}	O	$< 4 \times 10^{-4}$
Al	6×10^{-6}	N	$< 1 \times 10^{-4}$
S	1×10^{-6}	Si	$< 7 \times 10^{-6}$
B	7×10^{-7}		
ПМ			
Cr	7×10^{-6}	Ir	$< 1 \times 10^{-6}$
Zn	3×10^{-6}	Cd	$< 1 \times 10^{-6}$
Fe	2×10^{-6}	Ru	$< 9 \times 10^{-7}$
Ti	6×10^{-7}	Ag	$< 7 \times 10^{-7}$
Ta	$< 1 \times 10^{-5}$	Cu	$< 6 \times 10^{-7}$
Zr	$< 1 \times 10^{-5}$	Ni	$< 4 \times 10^{-7}$
Mo	$< 3 \times 10^{-6}$	Co	$< 3 \times 10^{-7}$
Pd	$< 2 \times 10^{-6}$	Rh	$< 3 \times 10^{-7}$
Os	$< 2 \times 10^{-6}$	Mn	$< 2 \times 10^{-7}$
Pt	$< 2 \times 10^{-6}$	V	$< 2 \times 10^{-7}$
Hf	$< 1 \times 10^{-6}$		
p-элементы			
In	1×10^{-5}	Se	$< 2 \times 10^{-6}$
Ge	$< 1 \times 10^{-5}$	Pb	$< 1 \times 10^{-6}$
Tl	$< 9 \times 10^{-6}$	Br	$< 1 \times 10^{-6}$
Ga	$< 6 \times 10^{-6}$	Sb	$< 9 \times 10^{-7}$
As	$< 4 \times 10^{-6}$	I	$< 6 \times 10^{-7}$
Te	$< 4 \times 10^{-6}$	Bi	$< 5 \times 10^{-7}$
Sn	$< 2 \times 10^{-6}$		
РЗЭ			
Nd	$< 1 \times 10^{-6}$	Tm	$< 4 \times 10^{-6}$
Sm	$< 1 \times 10^{-6}$	La	$< 3 \times 10^{-6}$
Gd	$< 1 \times 10^{-6}$	Ce	$< 3 \times 10^{-6}$
Dy	$< 1 \times 10^{-6}$	Pr	$< 3 \times 10^{-6}$
Er	$< 1 \times 10^{-6}$	Ho	$< 3 \times 10^{-6}$
Yb	$< 1 \times 10^{-6}$	Tb	$< 3 \times 10^{-6}$
Eu	$< 6 \times 10^{-7}$	Y	$< 2 \times 10^{-7}$
Lu	$< 4 \times 10^{-7}$	Sc	$< 1 \times 10^{-7}$
Щ и ЩЗ			
Ca	4×10^{-6}	Be	$< 2 \times 10^{-7}$
Na	$< 2 \times 10^{-6}$	Rb	$< 2 \times 10^{-7}$
K	$< 1 \times 10^{-6}$	Sr	$< 2 \times 10^{-7}$
Ba	$< 3 \times 10^{-7}$	Cs	$< 2 \times 10^{-7}$
Mg	$< 2 \times 10^{-7}$		

(б)

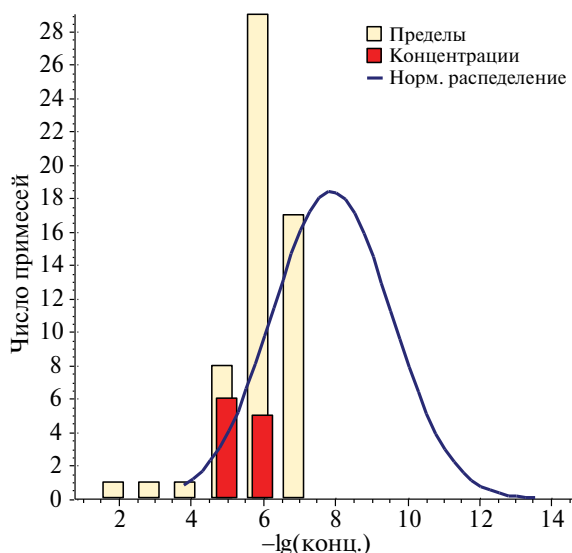


Рис. 1. Примесный состав образца вольфاما (а); распределение примесей по концентрации (экспериментальные данные и теоретическая оценка): по оси абсцисс отложено значение $-\lg(x)$ (x — концентрация примеси, ат. %), по оси ординат — число примесей, попавших в данный интервал (б).

На Выставке-коллекции представлен ряд востребованных соединений элементов 6-й группы: оксиды молибдена (4 образца) и вольфрама, элементоорганические соединения: $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (2 образца), $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Wn}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_5\text{H}_4)_2$. Образцы поступили из ИПТМ РАН, ИХВВ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ННГУ им. Н.И. Лобачевского (Нижний Новгород), НИИ Химии ННГУ. Особенности их примесного состава детально описаны в [6, 9]. Уровень чистоты выставочных образцов оксидов составляет 5N–7N5, элементоорганических соединений – 4N–6N8.

Характеристики примесного состава массива образцов элементов 6-й группы. В табл. 1 приведены характеристики примесного состава наиболее чистых образцов хрома, молибдена и вольфрама Выставки-коллекции. Суммарное содержание примесей ПМ в образцах W(1), Mo(1), Cr, Mo(2) находится на уровне $(2-5) \times 10^{-4}$ ат. %, содержание примесей класса “ГО и легкие” меняется от 10^{-2} до 4×10^{-4} ат. %. В рекордно чистом образце W (2) суммарное содержание примесей классов ПМ и “ГО и легкие” составляет по $n \times 10^{-5}$ ат. %.

Обследованность данного массива образцов на примеси составляет 57% (общая) и 17% для примесей с измеренной концен-

трацией. В массиве определялись все примеси за исключением инертных газов.

На рис. 2 приведена оценка среднего содержания 29 примесей с измеренной концентрацией для данного массива образцов. Средняя концентрация отдельных примесей (кроме углерода) находится в интервале $7 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-4}$ ат. %; наиболее высокое ее значение 3×10^{-2} ат. % установлено для примеси углерода в одном из образцов молибдена, в остальных образцах массива содержание примеси углерода ниже предела обнаружения (от $< 5 \times 10^{-4}$ до $< 7 \times 10^{-2}$ ат. %). Для 47 примесей средние пределы обнаружения лежат в интервале $2 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-3}$ ат. %.

В табл. 2 приведены оценки ($-\lg$) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наиболее чистых образцов элементов 6-й группы. Уточненная оценка ($-\lg$) среднего суммарного содержания примесей в данном массиве, найденная как сумма оценок для всех классов примесей, составляет (2.93 ± 0.20) , что ниже, чем оценка, полученная без разбиения примесей на классы (2.51 ± 0.28) .

Примеси классов “ГО и легкие” и ПМ вносят сопоставимый вклад в суммарное содержание примесей, равный 7×10^{-4} и 4×10^{-4} ат. % соответственно. Оценка сред-

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов элементов 6-й группы, ат. %

Образец	Организация, год	N_x	N_y	$-\lg \text{Sum}_x$	$-\lg \text{Sum}_p$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}_p$	Основные классы примесей	$-\lg \text{Sum}_K \pm \Delta \lg \text{Sum}_K$
Mo(1)	ИПТМ РАН, 1985	14	36	1.52	1.95	0.90	“ГО и легкие” ПМ	1.97 ± 0.94 3.53 ± 0.56
W(1)	ПНИТИ, 1987	16	37	2.46	2,77	0,54	“ГО и легкие” ПМ	2.95 ± 0.79 3.26 ± 0.40
Cr	ННЦ ХФТИ, 1984	14	18	3.00	2.90	0.30	ПМ “ГО и легкие”	3.16 ± 0.45 3.30 ± 0.43
Mo(2)	ИФТТ РАН, 1985	13	16	3.46	3.22	0.28	ПМ “ГО и легкие”	3.41 ± 0.42 3.67 ± 0.20
W(2)	ИПТМ РАН, 1984	11	57	4.22	4.02	0.26	“ГО и легкие” ПМ	4.19 ± 0.36 4.75 ± 0.49

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

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

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

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

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

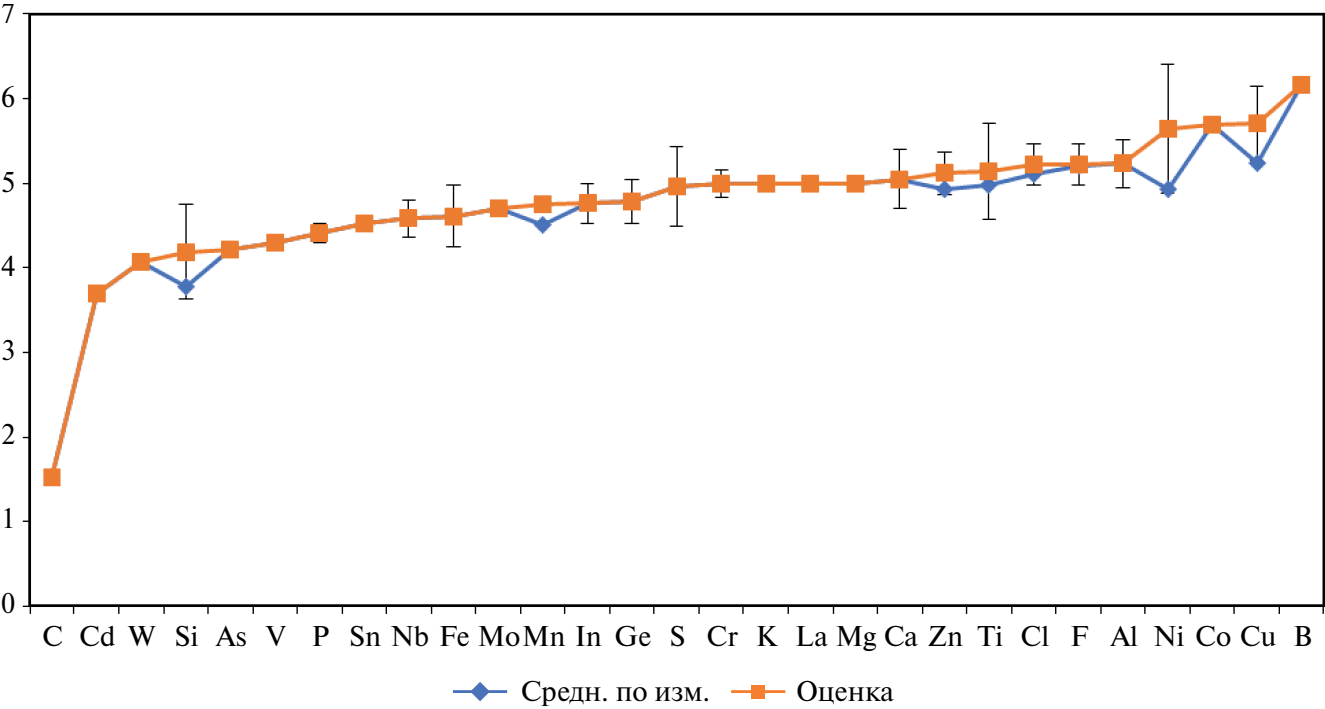


Рис. 2. Среднее содержание примесей в наиболее чистых образцах элементов 6-й группы, для которых есть измеренные значения концентрации: оценки приведены с доверительными интервалами; по оси ординат отложено значение $-\lg x$ (x – средняя концентрация примеси, ат. %).

него суммарного содержания примесей класса p -элементов – 2×10^{-5} ат. %, класса ЩМ и ЩЗМ – 5×10^{-6} ат. %. Верхняя граница содержания примесей для класса РЗЭ составляет 2×10^{-5} ат. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в “типичном” образце 6-й группы равна 1×10^{-3} ат. % (5×10^{-4} мас. %). Среднее суммарное содержание примесей всех металлов в массиве 5 наиболее чистых образцов

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива 5 наиболее чистых образцов элементов 6-й группы. Разложение на классы примесей, $(-\lg)$ концентрации, ат. %

Примеси	$\bar{X}$	S_X	$\bar{Y}$	S_Y	N_X	N_Y	$-\lg \text{Sum}_X$	$-\lg \text{Sum}_Y$	$-\lg \text{Sum}$	$\pm \Delta \lg \text{Sum}$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	4.75	0.78	5.17	1.11	68	164	2.93	1.65	2.51	0.28
“ГО и легкие”	4.70	1.10	3.62	1.53	22	24	3.22	1.66	3.16	0.30
ПМ	4.76	0.64	5.31	0.73	35	56	3.77	3.99	3.37	0.26
p -элементы	4.64	0.32	5.26	0.55	6	38	4.48	4.13	4.64	0.38
РЗМ	5.00		6.10	0.57	1	20	5.00	4.91	>4.65	
ЩМ и ЩЗМ	5.02	0.29	5.43	0.92	4	26	4.90	4.22	5.34	0.51
Сумма классов примесей									2.93	0.20

Примечание. $\bar{X}$, S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси);
 $\bar{Y}$, S_Y – то же для $Y = -\lg y$ (y – предел обнаружения);
 N_X – число примесей в массиве с установленной концентрацией;
 N_Y – число примесей в массиве с установленным пределом обнаружения;
 $-\lg \text{Sum}_X$ – значение $(-\lg)$ среднего суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией;
 $-\lg \text{Sum}_Y$ – значение $(-\lg)$ средней суммы пределов обнаружения примесей;
 $-\lg \text{Sum}$, $\pm \Delta \lg \text{Sum}$ – оценка $(-\lg)$ среднего суммарного содержания примесей и ее неопределенность.

Cr, Mo и W составляет 2×10^{-4} мас. % (37% по массе от суммы всех примесей), что соответствует среднему уровню чистоты 5N8.

СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ЧИСТОТЫ ЭЛЕМЕНТОВ 6-Й ГРУППЫ

Разработка методов получения и глубокой очистки хрома, молибдена и вольфрама. Массив образцов хрома, молибдена и вольфрама на Выставке-коллекции, поступивших в XX веке в основном из научно-исследовательских институтов, представительно отражает достигнутый в СССР высокий уровень разработок. Были развиты комплексные методы получения высокочистых хрома, молибдена и вольфрама, включающие химические и физические методы глубокой очистки исходных соединений и получаемых металлов и финишную зонную плавку [10–28].

Вакуумной дистилляцией получен хром чистотой 3N8 [10,16]. На Выставке-коллекции представлен образец хрома, прошедший глубокую очистку данным методом, чистотой 5N [6].

Двукратным йодидным рафинированием получены монокристаллы хрома чистотой 4N–4N5 по примесям металлов и концентрацией примесей внедрения $< 1 \times 10^{-3}$ % [17].

При зонном рафинировании также достигается глубокая очистка хрома [18]. В процессе многократной индукционной зонной плавки содержание примесей азота и кислорода в хrome удается снизить до 1×10^{-3} % [10]. Методом индукционной зонной плавки в атмосфере водорода получены монокристаллы хрома чистотой 3N4, основной вклад вносит примесь железа, содержание остальных примесей металлов на порядок ниже [19].

С применением зонной плавки были разработаны методы глубокой очистки и получены высокочистые монокристаллы молибдена и вольфрама чистотой 5N и 5N5 соответственно [16].

Развиты методы получения высокочистых тугоплавких монокристаллов, в том числе молибдена и вольфрама, чистотой 4N–5N зонной плавкой с последовательным при-

менением плазменно-дугового и электронно-лучевого нагрева [15,20,21].

Высокочистые монокристаллы молибдена и вольфрама чистотой 5N8 и >5N5 были получены очисткой триоксидов молибдена и вольфрама с последующим водородным восстановлением и зонной перекристаллизацией очищенного металла в вакууме; в молибдене содержание примесей: $(O+H) < 6 \times 10^{-4}$, $C < 6 \times 10^{-6}$, $N < 6 \times 10^{-6}$ мас. %, в вольфраме содержание примеси $C < 1 \times 10^{-4}$ мас. % [22, 23]. Для очистки триоксида молибдена был применен метод зонной сублимации, очистку триоксида вольфрама осуществляли путем термообработки в кислороде. На Выставке-коллекции представлены прошедшие зонную плавку образцы молибдена и вольфрама чистотой 5N7 и 7N соответственно, полученные с использованием в качестве исходных соединений триоксида молибдена, очищенного с применением ионного обмена, и диоксидиодида вольфрама [6].

Молибден чистотой 6N был получен по схеме, включающей 15 операций с финишной четырехкратной зонной перекристаллизацией [24].

Глубокая очистка молибдена по комплексной методике, включающей экстракцию молибдена трибутилфтолатом из солянокислых растворов, получение диоксида молибдена из очищенного экстракцией триоксида, его хлорирование с последующей отгонкой диоксидхлорида молибдена, постадийное водородное восстановление и многократную зонную перекристаллизацию очищенного металла в вакууме позволила получить молибден чистотой >6N [25].

Развивались методы глубокой очистки летучих соединений элементов 6-й группы ректификацией, дистилляцией, сублимацией [12,13,26]: при сублимации в токе хлора получен пентахлорид молибдена чистотой >4N; методом ректификации получен гексахлорид вольфрама чистотой >3N8. Разработан способ очистки гексафторида вольфрама сочетанием методов ректификации и сорбции для получения продукта, пригодного для применения в микроэлектронике (предельно допустимое содержание примесей менее

10–2%) [27]. Глубокая очистка бис(этилбензол)хрома $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5)_2$ методом ректификации позволила затем получить хром чистотой >5N7 по примесям металлов [28]; на Выставке-коллекции представлен образец данного элементоорганического соединения чистотой 7N.

Таким образом, к концу XX века был разработан комплекс методов глубокой очистки, позволивший достичь уровня чистоты хрома >5N7, молибдена >6N и вольфрама 7N.

В XXI веке продолжены разработка и совершенствование технологий и методов получения особо чистых Cr, Mo, W и их соединений.

Развиваются сорбционные, электрохимические, экстракционные и другие технологии извлечения металлов 6-й группы из концентратов и различных видов вторичного сырья: шлаков, металлических отходов, лома твердых сплавов и др. [29–40]. Разработана технология производства оксидов ванадия, вольфрама и молибдена высокой чистоты из техногенного сырья; применение сорбционного разделения на ионообменных смолах соединений ванадия, молибдена и вольфрама позволит получать товарные продукты высокого качества [29]. Разработаны экстракционные методы извлечения хрома из отходов производства феррохрома [30] и получения оксида хрома чистотой 2N5 [31]. Усовершенствован способ алюминотермического получения металлического хрома чистотой до 2N5 [32]. Представлена схема замкнутого цикла экстракционной переработки вольфрамсодержащих руд и концентратов, позволяющая получить триоксид вольфрама чистотой >3N [33]. Разработана технологическая схема электрохимического способа регенерации вольфрама из металлических отходов; установлены оптимальные условия процесса; чистота получаемого паравольфрамата аммония составляет >3N5 [34]. Разработан экстракционный метод очистки вольфраматных растворов от примеси Мо; показана возможность вывода основного количества Мо (<90%) из вольфраматных растворов с получением пара-

вольфрамата аммония, содержащего <0.01% Мо [35].

Получили дальнейшее развитие комплексные методы глубокой очистки элементов 6-й группы и их соединений.

Восстановлением парамолибдата аммония в азотно-водородных средах получены ультрадисперсные монофракционные порошки молибдена чистотой 4N5 [41–43]. Разработан способ получения наноразмерного порошка вольфрама чистотой 4N5 методом аммиачно-водородного восстановления паравольфрамата аммония [44].

Предложен способ производства феррохрома или хрома чистотой >4N, включающий предварительный изотермический отжиг слитков низкоуглеродистого феррохрома или алюминотермического хрома, затем высокотемпературный циклический нагрев и охлаждение в вакууме [45]. С применением метода вакуумной сублимации усовершенствована технология получения CrCl_2 чистотой 4N [46].

Из брикетов восстановленного порошка молибдена электронно-лучевым переплавом с промежуточной емкостью получены слитки молибдена с содержанием примесей C, N, O, S, Fe, Cu 5×10^{-4} – 7×10^{-3} мас. %; исследовано изменение структуры и механических свойств слитков после применения данного метода [47,48].

Предложен способ получения вольфрама высокой чистоты, включающий вакуумное рафинирование первым переплавом электронно-лучевой плавкой и вторым переплавом электродуговой вакуумной плавкой с затвердеванием расплава в кристаллизаторах с получением слитков; уровень чистоты – 4N5 – обусловлен примесью молибдена (50 ppm), содержание остальных примесей металлов 10^{-6} – 3×10^{-5} % каждой, ГО – 3×10^{-5} – 10^{-4} % [49].

Предложен комплекс химико-металлургических операций получения высокочистых молибдена и вольфрама. Термическим разложением парамолибдата аммония, очищенного от примесей ионным обменом, получали оксид молибдена, который очищали зонной сублимацией в кислороде и затем восстанавливали водородом до порошка

молибдена. Монокристаллы высокочистого молибдена чистотой $>5N3$ выращивали многократной электронной вакуумной зонной перекристаллизацией прутков, спрессованных из порошка молибдена [50]. Получение высокочистого вольфрама по аналогичной схеме позволило достичь уровня чистоты монокристаллов $>5N7$ [51].

Установлены оптимальные условия выращивания монокристаллов молибдена с пониженной плотностью дислокаций методом зонной плавки с применением электронно-лучевого нагрева [52]. Предложен процесс получения высокочистых монокристаллических слитков Мо и сплава Мо–Nb–Zr методом вакуумной бестигельной зонной плавки с электронно-лучевым нагревом [53].

Разработана экспериментальная опытно-промышленная установка для глубокой очистки гексафторида вольфрама методом ректификации; чистота полученных проб не менее $5N$ [54].

Разработана фторидная технология получения изделий из высокочистого вольфрама природного, изотопнообогащенного и изотопносмещенного составов. Метод основан на восстановлении высокочистого гексафторида вольфрама водородом с получением вольфрама чистотой до $5N8$ [55,56].

Газофазным методом химических транспортных реакций (ХТР) в системах W–WCl₆ и W–NbCl₅ получены монокристаллические W и сплав W–Nb чистотой $4N8$ и $4N5$. Высокая чистота исходных загружаемых компонентов (достигаемая их предварительной очисткой методами ректификации и дистилляции), рафинирующие свойства самого процесса ХТР, высокая температура осаждения, проведение процесса в вакууме играют определяющую роль при получении особо чистых и совершенных монокристаллических W и сплава W–Nb [57].

Эффективным методом глубокой очистки MoO₃ и WO₃ является сублимация в вакууме [58–62]. Разработан способ получения высокочистого MoO₃ сублимацией в вакууме с предварительным прокаливанием исходного MoO₃. Содержание примесей ПМ (Mn, Fe, Cu, Cr, Ni, Co, V) в полученном MoO₃ $<3 \times 10^{-5} - <3 \times 10^{-6}$ мас. % каждой [60].

Разработан способ очистки MoO₃ сублимацией в вакууме с добавлением оксида *d*-элемента. Сублимацию смеси в вакууме чередуют с окислением при давлении кислорода 0.1–0.4 атм. Метод позволяет получить MoO₃ чистотой $\geq 4N5$ с фиксированным отклонением состава от стехиометрического в пределах области гомогенности фазы α -MoO₃ [61]; образец чистотой $5N$ представлен на Выставке-коллекции.

Разработан метод получения WO₃ чистотой $5N$, основанный на двухстадийной сублимационной очистке [62].

Способ получения высокочистого WO₃ с чистотой по металлам $\geq 7N$ включает гидролиз очищенного WF₆ с последующим выделением оксида вольфрама из раствора продуктов гидролиза и прокаливанием последнего; очистка WF₆ проводилась дистилляцией с последующей фильтрацией потока WF₆ [63]. Образец чистотой $7N5$ представлен на Выставке-коллекции.

Предложена технология получения особо чистого WO₃, включающая очистку паравольфрамата аммония, его разложение и получение порошка WO₃. Уровень чистоты полученного WO₃ достаточен для выращивания однородных сцинтилляционных кристаллов CdWO₄ высокого качества [64].

Сформулированы требования к примесному составу веществ, используемых в нанотехнологиях, поскольку примеси могут радикально изменять свойства нанобъектов. Суммарное содержание примесей не должно превышать 100 нг на 1 г основного вещества (уровень чистоты $7N$). Жесткие требования к суммарному содержанию могут быть выполнены только при использовании технологий очистки веществ, включающих комплекс химических и физико-химических методов. При очистке тугоплавких и редких металлов на финише, как правило, используется зонное рафинирование с электронно-лучевым или плазменно-дуговым нагревом [65].

Таким образом, за последние годы получены высокочистые оксиды молибдена и вольфрама чистотой $5N-7N5$. Уровень чистоты элементов 6-й группы, достигнутый в конце XX века, не превзойден.

Производство хрома, молибдена и вольфрама в России и за рубежом. Уровень чистоты Cr, Mo, W и их соединений, выпускаемых зарубежными фирмами, в настоящее время достигает 5N–6N; значительное число зарубежных фирм производит продукцию чистотой 3N–4N [66–73]. Максимальный уровень чистоты по металлам – 6N – достигнут для вольфрама и соединений элементов 6-й группы, относящихся к двумерным (2D) материалам (кристаллы CrTe_2 , CrPS_4 , MoWS_2 , MoReS_2 , WReSe_2 , WTaSe_4 и др) [66].

В конце прошлого века в СССР выпускались металлы 6-й группы и их соединения чистотой до 3N5–5N [26, 74–76]. В настоящее время максимальный уровень чистоты выпускаемых Cr, Mo, W и их соединений составляет 4N–4N6.

Добыча и переработка (обогащение) хромовых руд в России осуществляется в основном на Сарановской шахте “Рудная” (п. Сараны, Горнозаводский район, Пермский край) [77], горно-добывающем предприятии “Конгор-Хром” (г. Лабытнанги, р.п. Харп, Тюменская обл., Ямало-Ненецкий АО) [78], ООО “Аккаргинские хромиты” (пос. Светлый, Оренбургская обл.) [79]. Руда используется для производства хромистых ферросплавов различных марок и хромовых соединений.

Основными производителями феррохрома в России являются АО “Челябинский электрометаллургический комбинат”, АО “Серовский завод ферросплавов” (г. Серов, Свердловская обл.), ООО “Тихвинский ферросплавный завод” (г. Тихвин, Ленинградская обл.), ПАО “Ключевский завод ферросплавов” (пос. Двуреченск, Свердловская обл.) [80–83].

Хромовые соединения технической и реактивной квалификации производят АО “Новотроицкий завод хромовых соединений” (АО “НЗХС”, г. Новотроицк, Оренбургская обл.) и завод “Хромпик” (он же “Русский Хром 1915”, г. Первоуральск, Свердловская обл.) [84–86]. Выпускается бихромат натрия ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 98.9%), бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 2N7), хромовый ангидрид (CrO_3 2N7), оксид хрома (Cr_2O_3 2N), хлорид хрома(III) 6-водный ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

98%), калий двуххромовокислый ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 3N) и другие. АО “НЗХС” также производит хром металлический и порошок хрома чистотой 2N, хром металлический электролитический чистотой 2N6, феррохром.

Добычу и производство молибденового концентрата в России осуществляет ООО “Сорский ГОК” (Хакасия); в цепочку производства входит ООО “Сорский ферромолибденовый завод”, выпускающий ферромолибден [87–91]. Ферромолибден производит также ООО “Нижеволжский ферросплавный завод” (г. Камышин, Волгоградская обл.) [92].

Добыча и производство вольфрамового концентрата осуществляются в основном ОАО “ГРК “АИР” в производственной связке с ОАО “Приморский ГОК” (п. Восток, Приморский край), а также ЗАО “Закаменск” (г. Закаменск, Бурятия) [87, 88, 93–96]. Первичная переработка вольфрамовых и молибденовых концентратов, за исключением выплавки ферросплавов, проводится для получения из них соответствующих триоксидов, используемых при производстве металлических вольфрама и молибдена и их карбидов.

Одним из основных потребителей вольфрамовых концентратов в России являлся АО “Гидрометаллург” (г. Нальчик, Кабардино-Балкария); завод специализировался на производстве WO_3 чистотой до 3N8 и паравольфрамата аммония ($\text{WO}_3 > 88.5\%$) [97–99].

ПАО “Ключевский завод ферросплавов” (пос. Двуреченск, Свердловская обл.) выпускает ферросплавы, получаемые методом восстановления металлов из их кислородных и иных соединений. В том числе (помимо феррохрома) ферромолибден, ферровольфрам, хром металлический алюминотермический чистотой 2N [83].

ООО “Молирен” (г. Рошаль, Московская обл.) выпускает ферросплавы (FeCr , FeMo , FeW), сплавы MoCr и WCr , а также Cr металлический чистотой 2N [100].

Унечский завод тугоплавких металлов (г. Унеча, Брянская обл.) производил порошки вольфрама и карбида вольфрама, штабики вольфрама (W 3N2) и молибдена (Mo 2N4),

оксид молибдена, ферровольфам и ферро-молибден [101].

АО “ПОЛЕМА” (г. Тула) предлагает разнообразный ассортимент легированных порошковых сплавов и порошков чистых металлов, получаемых различными методами: распылением расплава газом и водой высокого давления, восстановлением из оксидов и механическим измельчением. Производит электролитический порошок хрома чистотой до 4N2–4N6; молибденовый порошок, прутки и др. чистотой 3N5–3N7; порошок вольфрама чистотой 3N5–3N8, листы и пластины вольфрама чистотой >3N8 [102].

ОАО “ПОБЕДИТ” (г. Владикавказ, Республика Северная Осетия – Алания) производит продукцию из вольфрама, молибдена и твердых сплавов. Выпускает порошки, штабики, листы молибдена и вольфрама чистотой 2N7–3N7, молибденовый ангидрид чистотой 2N7 [103].

ООО “Группа компаний “СпецМеталл-Мастер” (г. Москва) производит продукцию из тугоплавких металлов, в том числе молибдена и вольфрама (порошки, штабики, прутки) чистотой до 3N5–3N7 [104].

Ряд научно-производственных организаций, предприятий и институтов России (ООО “Ланхит” (г. Москва), АО “НИИ НПО “Луч” (г. Подольск, Московская обл.) и др.) выпускают Cr, Mo, W и их соединения чистотой 2N–4N5 [105–110] (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В конце прошлого века в СССР, затем в России были разработаны методы получения элементов 6-й группы и их соединений чистотой до 6N–7N, выпускалась промышленная продукция чистотой до 5N. Уровень зарубежных фирм в то время составлял 4N5–5N5 [6,7].

В настоящее время в России выпускаются элементы 6-й группы и их соединения чистотой до 4N–4N6 (табл. 3 и 4).

Чистота образцов элементов 6-й группы Выставки-коллекции в форме простого вещества, поступивших в последней четверти XX века, для наиболее чистых образцов превышает достигнутый тогда уровень зарубеж-

ных фирм. Структура примесного состава образцов свидетельствует о сопоставимом вкладе классов “ГО и легкие” и ПМ в суммарное содержание примесей.

Таблица 4. Достигнутый максимальный уровень чистоты элементов 6-й группы и их соединений, производимых в настоящее время в России и мире, в сравнении с образцами Выставки-коллекции

Металл	Cr	Mo	W
Зарубежные фирмы	5N 6N*	5N 6N	6N 6N
Россия	4N6 4N	4N5+ 4N	>4N 4N5
Выставка-коллекция	5N 6N8	5N7 5N	7N 7N5

*Соединения (курсив).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.31857/X22030101>
2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты щелочноземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты). // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 11. С. 1235–1240. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21110099>
3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты редкоземельных металлов (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 911–920. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080109>
4. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты титана, циркония и гафния (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 10. С. 1155–1163. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2310007X>

Таблица 3. Некоторые производители продукции из хрома, молибдена и вольфрама в России (указаны отдельные виды продукции и наиболее чистые марки)

АО “Новотроицкий завод хромовых соединений”, г. Новотроицк, Оренбургская обл. http://nzhs.ru/	Cr – 2N–2N6 Na ₂ Cr ₂ O ₇ – 98.9% K ₂ Cr ₂ O ₇ – 2N7 CrO ₃ – 2N7 Cr ₂ O ₃ – 2N
“Хромпик” (он же “Русский Хром 1915”), г. Первоуральск, Свердловская обл., https://chrompik.ru/	Na ₂ Cr ₂ O ₇ – 98.9%, K ₂ Cr ₂ O ₇ – 2N7 CrO ₃ – 2N7, Cr ₂ O ₃ – 2N CrC ₁₃ ·6H ₂ O – 98% K ₂ Cr ₂ O – 3N
АО “Гидрометаллург”, г. Нальчик, Кабардино-Балкария, http://www.hidromet.ru/	WO ₃ – 3N8 (NH ₄) ₁₀ ·H ₂ W ₁₂ O ₄₂ ·4H ₂ O (WO ₃ >88.5%)
ПАО “Ключевский завод ферросплавов”, пос. Двуреченск, Свердловская обл. https://www.miduralgroup.ru/kzf.htm	Cr – 2N
ООО “Молирен”, г. Рошаль, Московская обл., https://www.moliren.ru/	Cr – 2N
Унечский завод тугоплавких металлов, г. Унеча, Брянская обл., https://uztm.org/	Mo – 2N4 W – 3N2
АО “ПОЛЕМА”, г. Тула, http://www.polema.net/	Cr – 4N2–4N6 Mo – 3N5–3N7 W – 3N5–3N8
ОАО “Победит”, г. Владикавказ, Республика Северная Осетия – Алания, https://ao-pobedit.ru/	Mo – 2N7–3N6, MoO ₃ – 2N7 W – 3N–3N7
ООО ГК “СпецМеталлМастер”, г. Москва, https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/	Mo – 2N8–3N5 W – 3N3–3N7
ООО “Унихим”, Санкт-Петербург, http://unichim.su	MoO ₃ – 2N5 WO ₃ – 3N
ООО “Ланхит”, г. Москва, http://lanhit.ru/	Cr, CrCl ₂ – 4N, CrCl ₃ – 3N (мет. прим.) Mo, MoO ₃ , MoCl ₅ – 4N, MoSe ₂ – 3N (мет. прим.) W, WCl ₆ – 4N, WO ₃ – 4N5 (мет. прим.)
ООО “Компонент-реактив”, г. Москва, https://www.component-reaktiv.ru/	Cr – 3N, CrO ₃ – 2N7 W – 3N ₄ , MoO ₃ – 2N
ООО “ДалХМ”, г. Нижний Новгород, https://dalchem.com/ru/prodlist/element	Металлорганические соединения Cr и Mo до 98+% W(CO) ₆ – 2N
АО “НИИ НПО “Луч”, г. Подольск, Московская обл., http://sialuch.com/	Mo – >4N (без примеси W 0.05 мас. %) W – >4N Образцы монокристаллов, полученные методом электронно-лучевого плавления, поступили на Выставку-коллекцию в 2022 г.
АО “Гиредмет”, г. Москва, https://giredmet.ru/ru/production/nanoporoshki-redkih-metallov/	Микро- и нанокристаллические порошки Mo – 4N5+
АО “ВНИИХТ”, Москва, https://vniiht.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/	Mo (техн.) Имеется возможность получения тугоплавких металлов (в том числе W)

5. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Уровень чистоты ванадия, ниобия и тантала (по материалам Выставки-коллекции веществ особой чистоты) // Неорг. материалы. 2024. Т. 60. № 2. С. 000–000. <https://doi.org/>
6. Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
7. Karпов Yu.A., Churbanov M.F., Baranovskaya V.B., Lazukina O.P., Petrova K.V. High Purity Substances—Prototypes of Elements of Periodic Table // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92(8). P. 1357–1366. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1205>.
8. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорг. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1603009X>
9. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорг. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 293–305. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21030088>
10. Тихинский Г.Ф., Ковтун Г.П., Ажажа В.М. Получение сверхчистых редких металлов. М.: Металлургия, 1986. 160 с.
11. Девярых Г.Г., Бурханов Г.С. Высокочистые тугоплавкие и редкие металлы. М.: Наука, 1993. 224 с.
12. Зеликман А.И. Молибден. М.: Металлургия, 1970. 440 с.
13. Зеликман А.И., Никитина Л.С. Вольфрам. М.: Металлургия, 1978. 272 с.
14. Зеликман А.И., Коришунов Б.Г. Металлургия редких металлов. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
15. Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН — 75 лет. Сб. науч. тр. / Под ред. академика К.А. Солнцева. М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 408–412.
16. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов В.Е. Получение и свойства особо чистых редких металлов // Тез. докл. XIII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород 2007. С. 10–11.
17. Евстюхин А.И., Абанин Д.Д., Маслов В.П. Структура и механические свойства монокристаллов йодидного хрома // Выращивание монокристаллов тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1973. С. 25–29.
18. Ракицкий А.Н., Трефилов В.И. Рафинирование электролитического хрома и его свойства. Обзор // Порошковая металлургия. 1976. № 4. С. 20–29.
19. Евстюхин А.И., Лажечников М.О., Крапивка Н.А., Безверхий В.И. Получение и свойства монокристаллов зонноплавленного и йодидного хрома // Высокочистые вещества. 1987. № 6. С. 24–27.
20. Лякишев Н.П., Бурханов Г.С. Металлические монокристаллы. М.: Элиз, 2002. 311 с.
21. Бурханов Г.С., Шишин В.М., Кузьмищев В.А., Сергеев Н.Н., Шнырев Г.Д. Плазменное выращивание тугоплавких монокристаллов. М.: Металлургия, 1981. 199 с.
22. Копецкий Ч.В., Клименко Г.Л., Плющева С.В. Получение высокочистого молибдена зонной сублимацией его триоксида // Получение и анализ веществ особой чистоты. М.: Наука, 1978. С. 120–126.
23. Копецкий Ч.В., Плющева С.В., Сапункина Л.Ф., Цепкова З.Н. Получение вольфрама особой чистоты // Изв. АН СССР. Металлы. 1981. № 2. С. 59–61.
24. Бартель И., Бертель К.-Г., Ерлих Г., Фишер К., Хаммер Х., Мюль П., Петри А., Шарфенберг Р., Вайзе Г. Технология изготовления особо чистых монокристаллов молибдена // Проблемы физики твердого тела и материаловедения. М.: Наука, 1976. С. 369–374.
25. Копецкий Ч.В., Плющева С.В., Валяев В.В., Сорокина Е.Ф., Цепкова З.А. О получении молибдена высокой чистоты // Высокочистые вещества. 1989. № 2. С. 173–175.
26. Нисельсон Л.А., Титов А.А. Ректификационные методы разделения и очистки редких металлов // Гиредмет на службе научно-технического прогресса. Сб. статей. М.: Ротапринт Гиредмета, 1981. С. 59–69.
27. Володин А.Н., Галата А.А., Крупин А.Г., Мариненко Е.П., Рудников А.И., Кузьминых С.А., Хохлов В.А. Способ очистки гексафторида вольфрама: Патент РФ № 2303570. 2003.

28. Власов С.М., Мазавин С.М. Получение хрома особой чистоты из бис(этилбензол)хрома // *Металлы*. 1979. № 6. С. 43–46.
29. Проект “Создание импортозамещающего производства оксида ванадия высокой чистоты для глубокой переработки углеводородного сырья”. 2021. <https://pp218.ru/labs/075112021053/>
30. Лазаревский П.П., Романенко Ю.Е. Экстракция хрома из отходов производства углеродистого феррохрома // *Инновационные технологии и экономика в машиностроении*. Сб. тр. VI междунар. науч.-практ. конф. Юргинский технологический институт. 2015. С. 110–114.
31. Пиввуев В.Я., Мартин Д.В. Способ получения окиси хрома: Патент РФ № 2258039. 2004.
32. Гильварг С.И., Григорьев В.Г., Кузьмин Н.В., Мальцев Ю.Б. Шихта и способ алюминотермического получения хрома металлического с ее использованием: Патент РФ № 2495945. 2012.
33. Зайцев В.П., Мацкевич Н.И., Бочкарева И.И. Очистка вольфрама с помощью ресурсосберегающей экстракционной технологии переработки шеелитовых руд и концентратов // *Естественные и технические науки*. 2022. № 9 (172). С. 96–101.
34. Рузиев У.Н., Расулова С.Н., Гуро В.П. Анодная переработка металлических отходов вольфрама в аммиачном электролите с добавкой нитрата аммония // *Universum: химия и биология*. 2022. № 7–2 (97). С. 43–47.
35. Палант А.А., Брюквин В.А., Палант С.В. Экстракционная очистка вольфрамовых растворов от молибдена // *Цв. металлы*. 2012. № 10. С. 84–86.
36. Колобов Г.А., Панов В.С., Ракова Н.Н. Технологии вторичных тугоплавких редких металлов (Обзор) // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 2014. № 1. С. 41–48.
37. Троценко И.Г., Герасименко Т.Е., Мешков Е.И. Совершенствование технологии переработки отходов твердых сплавов. Часть 1. Анализ современного состояния технологий // *Вестник МГТУ им. Г.И. Носова*. 2019. Т. 17. № 4. С. 26–33.
38. Левчук О.М., Палант А.А., Брюквин В.А., Левин А.М., Цыбин О.И. Электрохимическая переработка отходов редких тугоплавких металлов под действием переменного тока // *Цв. металлы*. 2011. № 5. С. 29–35.
39. Пеганов В.А., Молчанова Т.В., Смирнов К.М. Сорбционные процессы в технологии гидрометаллургической переработки молибденитовых концентратов // *Цв. металлы*. 2010. № 12. С. 56–59.
40. Карелин В.А., Ковалев С.В. Синтез высокочистого порошка молибдена электролитическим методом из фторидных расплавов // *Изв. Томского политехн. ун-та*. 2005. Т. 308. № 3. С. 97–100.
41. Иванов В.В., Ракова Н.Н., Воробьева М.В., Едренникова Е.Е. Исследование процесса получения молибдена высокой чистоты восстановлением в азотно-водородных средах // *Цв. металлы*. 2008. № 4. С. 56–58.
42. Едренникова Е.Е. Разработка способа получения ультрадисперсных порошков молибдена азотно-водородным восстановлением парамolibдата аммония: Автореф. дис. канд. техн. наук. Москва. 2010. 25 с.
43. Воробьева М.В., Едренникова Е.Е., Иванов В.В., Левашов Е.А., Ракова Н.Н. Способ получения нанодисперсных порошков молибдена: Патент РФ № 2367543. 2009.
44. Воробьева М.В., Едренникова Е.Е., Иванов В.В., Карцев В.Е. Способ получения порошков вольфрама: Патент РФ № 2448809. 2012.
45. Орыщенко А.С., Слепнёв В.Н., Удовиков С.П., Тихомиров А.В., Попов О.Г. Способ производства низкоуглеродистого особо чистого феррохрома и хрома: Патент РФ № 2439187. 2010.
46. Евстигнеев О.Д., Василенко С.А., Ягафаров Р.А., Савов Г.А., Жарков Д.О., Блитман Д.М. Усовершенствование процесса получения безводного хлорида хрома (II) чистотой 99,99% // Тез. докл. XVII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2022. С. 58.
47. Мушегян В.О. Электронно-лучевая плавка восстановленного концентрата молибдена // *Современная электрометаллургия*. 2009. № 4. С. 26–28.
48. Мушегян В.О., Потятиник Е.Н. Исследование структуры и механических свойств мо-

- либдена, полученного способом ЭЛПЕ // Современная электрометаллургия. 2012. № 2. С. 31–33.
49. Глебовский В.Г., Штинов Е.Д., Пашков А.И., Кочетов О.С. Способ производства вольфрама высокой чистоты: Патент РФ № 2349568. 2007.
50. Глебовский В.Г., Штинов Е.Д., Сидоров Н.С. Исследование процессов получения высокочистого молибдена // Перспективные материалы. 2011. № 11 С. 51–53.
51. Глебовский В.Г., Штинов Е.Д., Сидоров Н.С., Ковтун Г.П. Исследование процессов получения высокочистого вольфрама // Перспективные материалы. Специальный выпуск: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. 2008. № 6. С. 38.
52. Труханов С.В. Технологии получения монокристаллов тугоплавких металлов методом зонной плавки с применением электронно-лучевого нагрева // Инновации и инвестиции. 2018. № 12. С. 200–203.
53. Выбыванец В.И., Родягина Ю.В., Степанов В.А., Федосеев Р.А., Шотаев А.Н. Получение высокочистых длинномерных ($l \geq 500$ мм) монокристаллических слитков молибдена и сплавов на его основе методом бестигельной зонной плавки // Тез. докл. XV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2015. С.98.
54. Выбыванец В.И., Косухин А.В., Черенков А.В., Шилкин Г.С. Получение высокочистого гексафторида вольфрама // Тез. докл. XV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2015. С. 48.
55. Главин Г.Г., Овчинников С.В., Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г.С., Косухин А.В. Изучение изотопного и полного примесного состава вольфрама методами искровой масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с тлеющим разрядом // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 110–115.
56. Выбыванец В.И., Черенков А.В., Шилкин Г.С., Косухин А.В. Получение высокочистого вольфрама методом водородного восстановления гексафторида вольфрама // Тез. докл. XIV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2011. С. 236.
57. Смирнов В.П., Киселёв Д.С. Получение высокочистых монокристаллических W и жаропрочного сплава W-Nb методом химических транспортных реакций // Тез. докл. XIV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2011. С. 233–234.
58. Василенко С.А., Гасанов А.А., Чувиллина Е.Л. Получение высокочистого оксида молибдена // Тез. докл. XV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2015. С.59.
59. Иванов И.М., Денисова Т.Н., Макаров Е.П., Цыганкова А.Р., Насонов С.Г., Жданков В.Н., Пода Д.В., Барабаш А.С., Шлегель В.Н. Особо чистый MoO_3 и 100MoO_3 для монокристаллов // Тез. докл. XV Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2015. С.35.
60. Моисеев А.Н., Чилисов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А., Пименов В.Г., Евдокимов И.И. Способ очистки триоксида молибдена: Патент РФ № 2382736. 2008.
61. Аветисов И.Х., Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Садовский А.П. Способ очистки триоксида молибдена: Патент РФ № 2610494. 2015.
62. Хомяков А.В., Можевитина Е.Н., Зыкова М.П., Юркин А.М., Аветисов И.Х. Высокочистый оксид вольфрама (VI) для получения перспективных лазерных материалов // Стекло и керамика. 2021. Т. 94. № 1. С. 9–15.
63. Моисеев А.Н., Чилисов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А. Способ получения высокочистого оксида вольфрама (VI): Патент РФ №2341461. 2007.
64. Иванов И.М., Павлюк А.А., Стенин Ю.Г., Макаров Е.П., Шлегель В.Н., Денисова Т.Н. Получение особо чистого WO_3 для выращивания оптически однородных сцинтилляционных кристаллов CdWO_4 // Тез. докл. XIII Всерос. конф. “Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение”. Нижний Новгород. 2007. С. 68.
65. Бурханов Г.С. Наноразмерный фактор в материаловедческих разработках // Перспективные материалы. 2010. № 9. С. 39–47.

66. Сайт American Elements (USA) <https://www.americanelements.com/>
67. Сайт abcr Gute Chemie (Germany) <https://www.abcr.de/>
68. Сайт Alfa Aesar, part of Thermo Fisher Scientific (Germany) <https://alfaesar.com:4433/en/pure-elements/>
69. Сайт Strem (USA) <https://www.strem.com/catalog/>
70. Сайт Advanced Technology & Industrial Co., Ltd., a key laboratory distributor (Hong Kong) <http://www.advtechind.com/>
71. Сайт International Laboratory Ltd. (USA) http://intl-lab.org/search_frame.asp
72. Сайт NOAH Technologies Corp. (USA) <https://noahchemicals.com/>
73. Сайт Chempur (Germany) <https://chempur.de/>
74. <https://ochv.ru/>
75. <https://specmetal.ru/gost-i-tu/na-volfram>
76. <https://specmetal.ru/gost-i-tu/na-molibden>
77. <https://uralmines.ru/saranovskaya-shahta-rudnaya/>
78. https://vesti-yamal.ru/ru/vjesti_jamal/kak_ustroeno_gornopererabatyvayushee_predpriyie/
79. <https://chromite.webtm.ru/ru/products>
80. <https://chemk.ru/>
81. <http://www.sfap.ru/>
82. <https://www.yilmaden.com/ru-tikhvin>
83. <https://www.miduralgroup.ru/kzf.htm>
84. <http://nzhs.ru/>
85. <https://chrompik.ru/>
86. https://www.opt-union.ru/company.php?comp=1486406&type=i_store
87. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 24–20. Производство редких и редкоземельных металлов. М.: Бюро НТД, 2020. 338 с.
88. Стратегия развития промышленности редких и редкоземельных металлов в Российской Федерации на период до 2035 года. https://minpromtorg.gov.ru/docs/#!strategiya_razvitiya_otrasli_redkih_i_redkozemelnyh_metallov_rossiyskoy_federacii_na_period_do_2035_goda
89. <https://fabricators.ru/proizvoditel/sorskiy-gorno-obogatitelnyy-kombinat-sorskiy-gok>
90. <https://заводы.пф/factory/sorskiy-gok>
91. <https://searchfactory.ru/proizvoditel/25258-sorskiy-ferromolibdenovyy-zavod>
92. <https://rusmetallurgiya.ru/firm/info.php?id=16036>
93. <https://www.metaltorg.ru/analytics/color/?id=830>
94. <https://pgok.ru/#главная>
95. <https://grk-air.ru/>
96. <https://mcuzakamna.ru/promishlennost>
97. <https://wmcy.ru/#3>
98. <http://www.hidromet.ru/>
99. <https://kavkaz.rbc.ru/kavkaz/freenews/63e55db49a7947533fa43d56>
100. <https://www.moliren.ru/>
101. <https://uztm.org/>
102. <http://www.polema.net/>
103. <https://ao-pobedit.ru/>
104. <https://specmetal.ru/catalog/tugoplavkie-metally/>
105. <http://unichim.su>
106. <http://lanhit.ru/>
107. <https://www.component-reaktiv.ru/>
108. <http://sialuch.com/>
109. <https://giredmet.ru/ru/production/nanoporoshki-redkih-metallov/>
110. <https://vniit.ru/production/ligatury-tugoplavkih-metallov/>

УДК 544.722.3:539.612

СМАЧИВАНИЕ И РАБОТА АДГЕЗИИ РАСПЛАВА СТЕКЛА $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ К РАЗЛИЧНЫМ КОНСТРУКЦИОННЫМ МАТЕРИАЛАМ

© 2024 г. С. В. Мишинов, Б. С. Степанов *, В. С. Ширяев,
Е. Н. Лашманов, А. С. Степанов, Р. Д. Благин

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

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

Поступила в редакцию 02.02.2024 г.

После доработки 27.03.2024 г.

Принята к публикации 28.03.2024 г.

Исследованы смачивание и работа адгезии расплава стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ к нержавеющей стали марок AISI 201 и AISI 430 с обычной и азотированной поверхностями, титану и сплаву на основе карбида вольфрама ВК8 в интервале температур 480–530 °С. Установлено, что азотирование поверхности нержавеющей стали приводит к уменьшению работы адгезии халькогенидных расплавов к поверхности нержавеющей стали в 2–3 раза. Среди всех рассмотренных конструкционных материалов максимальная работа адгезии расплава стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ наблюдается к нержавеющей стали марки AISI 201, минимальная – к азотированной стали AISI 430.

Ключевые слова: смачивание, поверхностное натяжение, работа адгезии, халькогенидное стекло

DOI: 10.31857/S0002337X24050118, **EDN:** MWIQOQ

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла обладают широким окном прозрачности в ИК-диапазоне длин волн (1–25 мкм), выраженными нелинейными свойствами (показатель преломления n_2 на 2–3 порядка выше, чем у кварцевого стекла) и низкими значениями энергии фононов (300–400 см⁻¹), что делает их перспективными материалами для использования в инфракрасной оптике [1]. Стекла Ge–Sb–Se широко используются как в волоконной оптике, так и при изготовлении линз, призм, оптических окон [2].

Большое количество исследований посвящено изготовлению линз из стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ методом горячего прессования и исследованию их свойств [3–5]. Стекло состава $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ имеет широкий диапазон пропускания (2–16 мкм) и менее токсично по сравнению с мышьяксодержащими аналогами, поэтому может быть использовано,

в том числе, в медицинской технике [6, 7]. Стекло данного состава было выбрано в качестве объекта исследования, поскольку оно является одним из наиболее широко используемых материалов для ближнего и среднего ИК-диапазонов.

Новым и быстро развивающимся направлением в изготовлении оптических устройств является использование аддитивных технологий. В работах [8, 9] использовались методы 3D-печати для получения заготовок микроструктурированных оптических волокон. Использование аддитивных технологий при создании устройств ИК-фотоники требует дополнительных сведений о взаимодействии конструкционных материалов с халькогенидными стеклами при температурах формования и экструзии [10].

Одной из технологических проблем, затрудняющих работу с халькогенидными стеклами и заготовками, является высо-

кая химическая активность халькогенидных расплавов. При высокой температуре они способны взаимодействовать со многими веществами, что затрудняет подбор конструкционных материалов для изготовления аппаратуры для работы с халькогенидными расплавами и стеклами. При получении халькогенидных образцов в форме стержней и трубок широко применяется аппаратура из кварцевого стекла [11]. Этот материал устойчив к воздействию халькогенидных расплавов в широком диапазоне температур, однако из-за своей хрупкости и сложности обработки область его использования ограничена. В случае, если технологический процесс получения изделий из халькогенидных стекол предполагает значительные механические нагрузки, например, при экструдировании или прецизионном формовании, использование кварцевого стекла невозможно. В связи с этим важной научно-технологической задачей является поиск материалов, наиболее устойчивых к воздействию халькогенидных расплавов. В качестве параметров, позволяющих оценить интенсивность взаимодействия халькогенидного расплава с конструкционным материалом, могут рассматриваться краевой угол смачивания и работа адгезии.

В качестве перспективных конструкционных материалов, потенциально пригодных для изготовления аппаратуры, контактирующей с халькогенидными расплавами и стеклами при относительно низких температурах, могут быть рассмотрены металлы и сплавы с высокой устойчивостью к действию агрессивных сред. В данной работе рассматривается поверхностное взаимодействие халькогенидного стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ с нержавеющей сталью марок AISI 201 и AISI 430 с обычной и азотированной поверхностью, сплавом карбида вольфрама ВК8 (92% WC, 8% Co) и титаном.

Стали марок AISI 201 и AISI 430 были выбраны по результатам ранее проведенных исследований [12] как материалы, к которым халькогенидное стекло проявляет высокую и низкую адгезию соответственно с целью выяснить, как влияет дополнительная обработка (азотирование) поверхности на ве-

личину адгезии. Известно, что азотирование стали повышает поверхностную прочность металла и увеличивает его коррозионную стойкость [13–15], однако влияние данного метода обработки на адгезионные характеристики стали ранее не рассматривалось.

Сплав на основе карбида вольфрама ВК8 и титан были выбраны в качестве объектов исследования как материалы, которые потенциально могут быть использованы при изготовлении аппаратуры для работы с халькогенидными стеклами. Титан широко применяется для изготовления химических реакторов, поскольку обладает высокой устойчивостью к действию различных агрессивных сред и механической прочностью. Высокая твердость карбида вольфрама обуславливает его использование в аппаратуре для изготовления халькогенидных оптических элементов методом прецизионного прессования [16, 17]. Адгезия халькогенидных стекол к данным конструкционным материалам ранее не исследовалась.

Исследованы смачивание поверхности конструкционных материалов расплавом и работа адгезии расплава. Данные параметры важно учитывать при выборе конструкционного материала аппаратуры, поскольку хорошее смачивание поверхности стали халькогенидным расплавом свидетельствует об активном взаимодействии контактирующих материалов. Это может привести к загрязнению получаемых образцов примесями, поступающими из материала аппаратуры, а в случае отверждения расплава, контактирующего с конструкционным материалом (например, в процессе изготовления оптических элементов методом прецизионного прессования), — к разрушению образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение стекол. Стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ синтезировались из простых веществ (германия, сурьмы и селена) со степенью чистоты 6N. Германий предварительно прокаливался в вакууме при температуре 700 °С для удаления примеси монооксида германия с поверхности гранул. Ампулы из кварцевого стекла, используемые для плавки шихты,

предварительно промывались смесью фтористоводородной и азотной кислот и деионизированной водой, после чего высушивались в токе чистого азота при 600 °С.

Халькогенидное стекло получали плавлением простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах (10^{-3} Па). Селен загружался в реактор с германием и сурьмой испарением в вакууме при температуре 420–450 °С. Стеклообразующий расплав гомогенизировали при 800 °С в течение 6 ч в трубчатой качающейся печи. После этого расплав охлаждался в режиме выключенной печи до 580 °С и закаливался на воздухе. Полученные стекла отжигали при температуре стеклования в течение 30 мин для снятия механических напряжений.

Волокна диаметром 600 мкм из стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$, использованные при измерении поверхностного натяжения, были получены методом экструдирования халькогенидного расплава при температуре 340–380 °С.

Азотирование поверхности стальных образцов. Образцы стали с азотированной

поверхностью получали методом высокотемпературного газового азотирования [15]. Стальные подложки выдерживались в атмосфере смеси аммиака и водорода при температуре 650 °С в течение 6 ч, в результате чего на поверхности стали формировался азотированный слой толщиной около 300 мкм.

Морфология поверхности подложек. Морфология поверхности исследуемых образцов контролировалась с помощью цифрового USB-микроскопа Micmed 2.0 и измерителя шероховатости TIME 3220. В работе были использованы подложки со средним значением шероховатости R_a 0.3–0.7 мкм. Микрофотографии и профилограммы поверхности образцов приведены на рис. 1.

Выбор диапазона шероховатости обусловлен особенностями морфологии поверхности азотированных стальных образцов. В процессе азотирования шероховатость поверхности стали увеличивалась до 0.7 мкм. Известно, что измеряемое значение краевого угла смачивания зависит от шероховатости поверхности субстрата (если субстрат смачивается адгезивом, увеличение

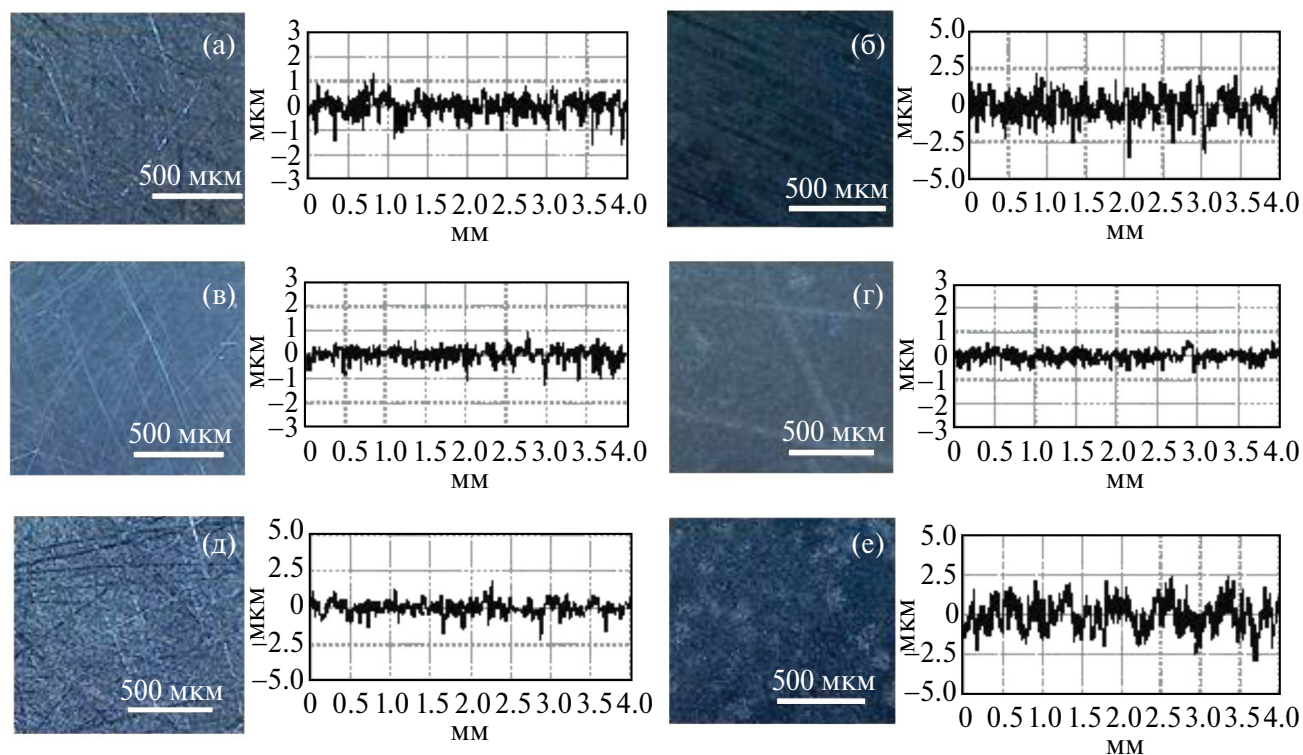


Рис. 1. Морфология поверхности исследуемых материалов. а – AISI 430 исходная, б – AISI 430 азотированная, в – AISI 201 исходная, г – AISI 201 азотированная, д – титан, е – сплав ВК8.

шероховатости приводит к уменьшению краевого угла смачивания, если не смачивается — к увеличению). По этой причине поверхность неазотированной стали, титана и сплава ВК8 подвергалась механической обработке с целью получения значений шероховатости, близких к шероховатости азотированной стали, для адекватного сравнения адгезионных свойств материалов.

Измерение краевых углов смачивания материалов расплавом стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$. Измерение краевых углов смачивания различных материалов халькогенидным расплавом осуществлялось методом сидячей капли в атмосферных условиях. Образец стекла массой 0.05–0.07 г помещался на подложку и плавился при заданной температуре. Система выдерживалась при данной температуре до достижения краевым углом стационарного значения, после чего образующаяся капля фотографировалась с помощью цифрового USB-микроскопа Micmed 2.0, и по полученному изображению с помощью компьютерной программы PicPick определялся краевой угол смачивания θ . Пример изображения капли расплавленного стекла приведен на рис. 2.

Измерение поверхностного натяжения стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$. Для расчета работы адгезии расплава к поверхности субстрата необходимо знать значение поверхностного натяжения адгезива. Поверхностное натяжение халькогенидного стекла измерялось методом плавления стекловолокна [18, 19]. Об-

разец стекла в виде нити толщиной 600 мкм помещался в трубчатую печь сопротивления и нагревался с постоянной скоростью 1 °С/мин. Под действием силы поверхностного натяжения волокно начинало утолщаться и укорачиваться, формируя небольшую каплю. При дальнейшем нагревании волокно начинало удлиняться и утончаться. Момент, когда волокно достигало первоначальной длины, означал, что сила тяжести уравновешивает поверхностное натяжение, которое в этом случае может быть рассчитано по формуле

$$\gamma = \frac{2mg}{\pi d}, \quad (1)$$

где m — масса участка стекловолокна ниже точки начала нагрева, рассчитывалась из измеренных параметров стекловолокна, g — ускорение свободного падения, d — диаметр волокна. Схема процесса приведена на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости краевых углов смачивания исследуемых материалов расплавом стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ представлены на рис. 4. Видно, что во всех случаях наблюдается линейное уменьшение краевых углов смачивания с ростом температуры. Коэффициенты a и b линейной аппроксимации температурных зависимостей углов смачивания в интервале температур 480–530 °С

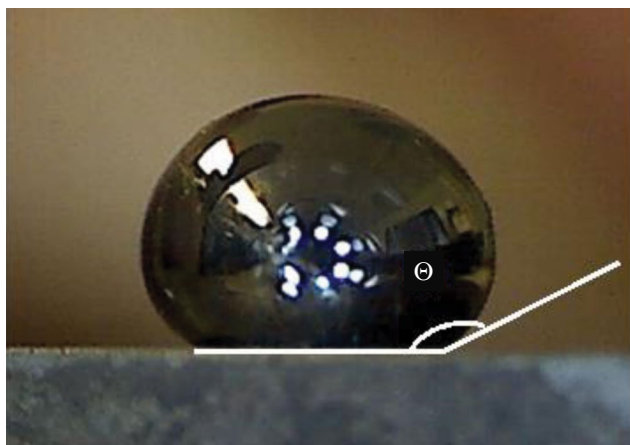


Рис. 2. Капля расплавленного стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ на подложке из стали AISI 430.

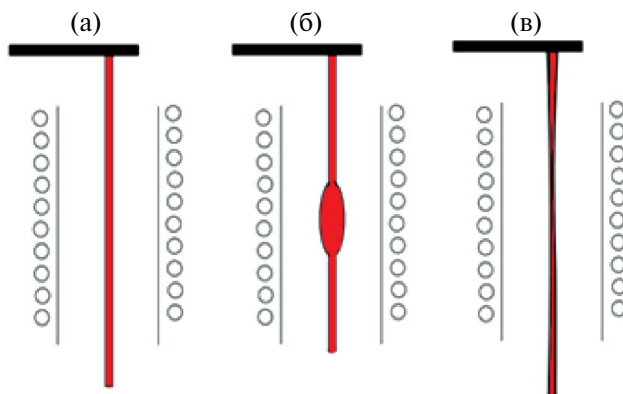


Рис. 3. Схема процесса измерения поверхностного натяжения. а — начальный момент, б — преобладание силы поверхностного натяжения, в — преобладание силы тяжести.

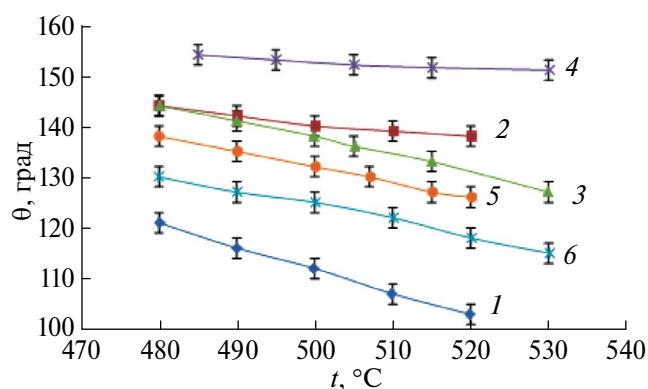


Рис. 4. Температурные зависимости краевых углов смачивания исследуемых материалов расплавом стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$. 1 — сталь AISI 201, 2 — сталь AISI 201 с азотированной поверхностью, 3 — сталь AISI 430, 4 — сталь AISI 430 с азотированной поверхностью, 5 — титан, 6 — сплав ВК8.

$$\theta = a - bT \quad (2)$$

приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты линейной аппроксимации углов смачивания материалов расплавом стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$

№	Материал	a , град	b , град/°C
1	AISI 201	336.8	0.45
2	AISI 201 (азот.)	215.6	0.15
3	AISI 430	306.6	0.34
4	AISI 430 (азот.)	186.1	0.07
5	Ti	284.5	0.31
6	IG8	274.3	0.30

Хуже всего расплавом халькогенидного стекла смачивается азотированная поверхность нержавеющей стали (зависимости 2, 4). Значения краевых углов смачивания азотированных сталей AISI 201 и AISI 430 составляют 140° – 155° и слабо зависят от температуры (коэффициенты b аппроксимирующей зависимости равны 0.15 и 0.07 соответственно). Лучше всего смачивается расплавом стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ сталь AISI 201 с неазотированной поверхностью (зависимость 1), значения краевого угла смачивания находятся в диапазоне 100° – 120° . Кроме того, для данного материала характерна выраженная зависимость угла смачивания от температуры (коэффициент b аппроксимирующей зависимости равен 0.45).

На рис. 5 представлена температурная зависимость поверхностного натяжения расплава стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$. Можно видеть, что поверхностное натяжение линейно уменьшается с ростом температуры. Значение поверхностного натяжения и вид температурной зависимости характерны для расплавов халькогенидных стекол [19, 20].

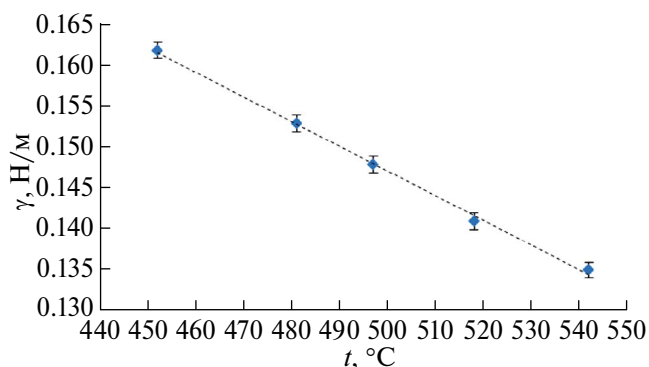


Рис. 5. Температурная зависимость поверхностного натяжения расплава стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$.

Работа адгезии халькогенидного расплава к исследуемым субстратам рассчитывалась по уравнению Дюпре-Юнга

$$W_a = \gamma(1 + \cos\theta), \quad (3)$$

где γ — поверхностное натяжение расплава, θ — краевой угол смачивания.

Рассчитанные температурные зависимости работы адгезии халькогенидного стекла к исследуемым субстратам представлены на рис. 6. Можно видеть, что работа адгезии расплава халькогенидного стекла к поверхности всех исследованных материалов возрастает с ростом температуры. При этом в случаях азотированной нержавеющей стали (зависимости 2, 4) зависимость работы адгезии от температуры выражена достаточно слабо.

Ранее проведенные исследования свидетельствуют о том, что величина адгезии халькогенидных стекол к конструкционному материалу аппаратуры коррелирует с загрязняющим действием материала. При этом в зависимости от природы конструкционного материала примеси могут переходить

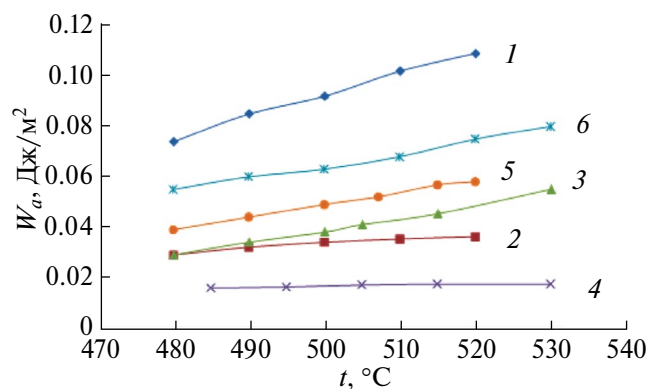


Рис. 6. Температурные зависимости работы адгезии расплава стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ к исследуемым материалам. 1 — сталь AISI 201, 2 — сталь AISI 201 с азотированной поверхностью, 3 — сталь AISI 430, 4 — сталь AISI 430 с азотированной поверхностью, 5 — титан, 6 — сплав ВК8.

в объем стекла как в растворенной форме [12], так и в виде гетерогенных частиц [21]. В случае рассматриваемых материалов можно ожидать, что наибольшее загрязняющее действие при контакте с халькогенидным расплавом будет оказывать сталь AISI 201, наименьшее — сталь AISI 430 с азотированной поверхностью.

Сравнение адгезионных характеристик исследованных материалов позволяет сделать вывод, что все они, за исключением стали AISI 201 с необработанной поверхностью, теоретически могут быть использованы для изготовления аппаратуры, контактирующей с расплавами халькогенидных стекол. Однако важно учитывать, что изготовление деталей из сплава карбида вольфрама представляет собой сложную технологическую задачу в силу высокой твердости данного материала, а титан имеет достаточно высокую стоимость. Таким образом, оптимальным вариантом для изготовления аппаратуры с точки зрения адгезионных характеристик, простоты обработки и коммерческой доступности является нержавеющая сталь с азотированной поверхностью. Модификация поверхности стали методом азотирования позволяет существенно уменьшить поверхностное взаимодействие халькогенидного расплава с субстратом даже в том случае, когда исходная сталь характеризуется сильным адгезионным взаимодействием с халькогенидным расплавом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сидячей капли исследована смачиваемость нержавеющей стали марок AISI 201 и AISI 430 с обычной и азотированной поверхностями, титана и сплава на основе карбида вольфрама ВК8 расплавом стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ в интервале температур 480–530 °C. Во всех рассмотренных случаях краевые углы смачивания линейно уменьшаются с ростом температуры.

С использованием экспериментально определенных значений поверхностного натяжения расплава стекла $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ и краевых углов смачивания рассчитана работа адгезии халькогенидного расплава к исследуемым материалам. Максимальная работа адгезии наблюдается в случае нержавеющей стали AISI 201 с необработанной поверхностью, минимальная — в случае стали AISI 430 с азотированной поверхностью. Установлено, что азотирование поверхности нержавеющей стали приводит к уменьшению работы адгезии в 2–3 раза.

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 № 075–03–2021–412 (FFSR-2021–0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zakery A., Elliott S.R. Optical Properties and Applications of Chalcogenide Glasses: A Review // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 330. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2003.08.064>
2. Snopatin G.E., Shiryayev V.S., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Dianov E.M. High-Purity Chalcogenide Glasses for Fiber Optics // Inorg. Mater. 2009. V. 45. P. 1439–1460. <https://doi.org/10.1134/S0020168509130019>

3. *Bae D.-S., Yeo J.-Bin, Lee H.-Yong.* A Study on a Production and Processing Technique for a GeSbSe Aspheric Lens with a Mid-infrared Wavelength Band // *J. Korean Chem. Soc.* 2013. V. 62. P. 1610–1615. <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1610>
4. *Grayson M., Krueper G., Xu B., Hjelme D., Gopinath J.T., Park W.* GeSbSe Devices for Mid-Infrared Optical Sensing // *Optical Sensors and Sensing Congress 2022 (AIS, LACSEA, Sensors, ES), Technical Digest Series (Optica Publishing Group, 2022)*, P. SM4E.2. <https://doi.org/10.1364/SENSORS.2022.SM4E.2>
5. *Kadono K., Kitamura N.* Recent Progress in Chalcogenide Glasses Applicable to Infrared Optical Elements Manufactured by Molding Technology // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2022. V. 130. P. 584–589. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.22079>
6. *Parnell H., Furniss D., Tang Z., Fang Y., Benson T.M., Canedy C.L., Kim C.S., Kim M., Merritt C.D., Bewley W.W., Vurgaftman I., Meyer J.R., Seddon A.B.* High Purity Ge-Sb-Se/S Step Index Optical Fibers // *Opt. Mater. Express.* 2019. V. 9. P. 3616–3626. <https://doi.org/10.1364/OME.9.003616>
7. *Kaswan A., Kumari V., Patidar D., Saxena N.S., Sharma K.* Kinetics of Phase Transformations and Thermal Stability of $\text{Ge}_x\text{Se}_{70}\text{Sb}_{30-x}$ ($x = 5, 10, 15, 20$) Chalcogenide Glasses // *New J. Glass Ceram.* 2013. V. 3. P. 99–103. <https://doi.org/10.4236/njgc.2013.34016>
8. *Carcreff J., Chevire F., Lebullenger R., Gautier A., Chahal R., Adam J.L., Calvez L.T., Brilland L., Galdo E., Coq D.L., Renversez G., Troles J.* Investigation on Chalcogenide Glass Additive Manufacturing for Shaping Mid-Infrared, Optical Components and Microstructured Optical Fibers // *Crystals.* 2021. V. 11. P. 1–12. <https://doi.org/10.3390/cryst11030228>
9. *Simon A.A., Badamchi B., Subbaraman H., Sakaguchi Y., Jones L., Kunold H., Rooyen I.J., Mitkova M.* Introduction of Chalcogenide Glasses to Additive Manufacturing: Nanoparticle Ink Formulation, Inkjet Printing, and Phase Change Devices Fabrication // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 14311. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93515-y>
10. *Baudet E., Ledemi Y., Larochelle P., Morency S., Messaddeq Y.* 3D-Printing of Arsenic Sulfide Chalcogenide Glasses // *Opt. Mater. Express.* 2019. V. 9. P. 2307–2317. <https://doi.org/10.1364/OME.9.002307>
11. *Shiryaev V.S., Kosolapov A.F., Pryamikov A.D., Snopatin G.E., Churbanov M.F., Biriukov A.S., Kotereva T.V., Mishinov S.V., Alagashev G.K., Kolyadin A.N.* Development of Technique for Preparation of As_2S_3 Glass Preforms for Hollow Core Microstructured Optical Fibers // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2014. V. 16. P. 1020–1025.
12. *Mishinov S.V., Stepanov B.S., Velmuzhov A.P., Shiryaev V.S., Lashmanov E.N., Potapov A.M., Evdokimov I.I.* Wettability of Stainless Steel with a $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ Glass Melt and Its Contact Adhesion Strength // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 578. P. 121351. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2021.121351>
13. *Faltesek P., Joska Z., Pokorný Z., Dobrocký D., Studený Z.* Effect of Nitriding on the Microstructure and Mechanical Properties of Stainless Steels // *Manuf. Technol.* 2019. V. 19. P. 745–748. <https://doi.org/10.21062/ujep/365.2019/a/1213-2489/MT/19/5/745>
14. *Slima S.B.* Ion and Gas Nitriding Applied to Steel Tool for Hot Work X38CrMoV5 Nitriding Type: Impact on the Wear Resistance // *Mater. Sci. Appl.* 2012. V. 3. P. 640–644. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2012.39093>
15. *Shaikhutdinova L.R., Khairtdinov E.F., Khusainov Yu.G.* Effect of Ion Nitriding on the Structural and Phase Composition and Mechanical Properties of High-Speed Steel R6M5 after SPD // *Met. Sci. Heat Treat.* 2020. V. 62. P. 263–268. <https://doi.org/10.1007/s11041-020-00546-9>
16. *Abdel-Moneim N.S., Mellor C.J., Benson T.M., Furniss D., Seddon A.B.* Fabrication of Stable, Low Optical Loss Rib-Waveguides Via Embossing of Sputtered Chalcogenide Glass-Film on Glass-Chip // *Opt. Quantum Electron.* 2015. V. 47. P. 351–361. <https://doi.org/10.1007/s11082-014-9917-z>
17. *Cha D.H., Kim H., Hwang Y., Jeong J. Ch, Kim J.* Fabrication of Molded Chalcogenide-Glass Lens for Thermal Imaging Applications // *Appl. Opt.* 2012. V. 51. P. 5649–5656. <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?URI=ao-51-23-5649>
18. *Boyd K., Ebendorff-Heidepriem H., Monro T.M., Munch J.* Surface Tension

- and Viscosity Measurement of Optical Glasses Using a Scanning CO₂ Laser // Opt. Mater. Express. 2012. V. 2. P. 1101–1110. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001101>
19. Мишинов С.В., Чурбанов М.Ф., Ширяев В.С. Смачивание, поверхностное натяжение и работа адгезии расплавов стекол As₂S₃ и As₂Se₃ к кварцевому стеклу // Физ. хим. стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 713–720. <https://doi.org/10.1134/S108765961606016X>
20. Мельниченко Т.Д., Феделеш В.И., Мельниченко Т.Н., Сандитов Д.С., Бадмаев С.С., Дамдинов Д.Г. О приближенной оценке поверхностного натяжения расплавов халькогенидных стекол // Физ. хим. стекла. 2009. Т. 35. № 1. С. 40–54. <https://doi.org/10.1134/S1087659609010052>
21. Churbanov M.F., Mishinov S.V., Shiryayev V.S., Ketkova L.A. Contamination of Glassy Arsenic Sulfide by SiO₂ Particles During Melt Solidification in Silica Glassware // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 3–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.04.006>

УДК: 546.057; 546.01; 54–161.6; 544.016.5

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Er:YAG И $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

© 2024 г. А. Д. Плехович *, А. М. Кутын, Е. Е. Росточкина, М. Е. Комшина, К. В. Балужева, К. Ф. Шумовская, И. И. Евдокимов, А. Е. Курганова

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
Россия, 603951 Нижний Новгород, Тропинина ул., 49, БОКС-75*

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

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 10.04.2024 г.

Принята к публикации 11.04.2024 г.

Разработан способ получения аморфного ультрадисперсного прекурсора (шихты) с различным соотношением Er:YAG и $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{V}_2\text{O}_5\text{--}20\text{BaO}$. Методом селективного лазерного спекания показана возможность формирования функциональной стеклокерамики с кристаллической фазой, представленной иттрий-эрбий-алюминиевым гранатом и боратом иттрия-эрбия, из синтезированного прекурсора. Методами ДСК и РФА проведен анализ химических и фазовых превращений в процессах термической обработки прекурсора, методом АЭС-ИСП исследовано изменение макросостава стеклокерамики при характерных температурах синтеза. Показано, что используемый ультрадисперсный прекурсор перспективен для получения оптических интегральных схем по технологии селективного лазерного спекания.

Ключевые слова: стеклокерамика, алюмоиттриевый гранат, боратное стекло, ДСК, РФА, селективное лазерное спекание

DOI: 10.31857/S0002337X24050121, EDN: MWGUMT

ВВЕДЕНИЕ

Стремление к повышению компактности элементов фотоники (лазеров, оптических усилителей, делителей мощности, межволноводных соединений, фильтров, модуляторов, детекторов) связано с уменьшением рабочих длин волн от ИК к видимому диапазону, что при производстве оптически и механически прочных стеклокристаллических элементов фотоники стимулирует использование лазерного спекания. Исследуемый оптический материал на основе боратного стекла [1] и алюмоиттриевого граната [2–6] перспективен для фотоники широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазонах (0.34–3.5 мкм), а добавление оксида висмута в эту систему, повышающего значения показателя преломления, расширяет возможности в изготовлении нелинейных

оптических элементов [7–11] и материалов для защиты от радиационного излучения [12, 13].

Если учесть, что передача информации на малое расстояние в достаточно коротких оптических системах для уменьшения вклада дробового шума требует увеличения лучевой мощности, то возрастает потребность в стеклокерамических материалах, обладающих термостойкостью и механической прочностью. Исследуемая в работе стеклокерамика благодаря адгезионной прочности может выдерживать большие мощности накачки по сравнению с люминесцентными материалами, синтезированными методами растворной химии. Кроме того, формирование стеклокерамики методом лазерного селективного спекания дешевле методов нанолитографии.

По оценкам, пиковая производительность фотонного компьютера с рабочей длиной волны $\lambda = 1530$ нм [14] при равных энергетических затратах может в 10^3 – 10^4 раз превысить показатели современных ЭВМ. При этом три логические функции “И”, “ИЛИ”, “НЕ” [15] могут быть реализованы использованием нелинейных, люминесцентных и других [16–18] функциональных свойств материалов.

Исследование условий формирования и состава стеклокерамики в системе $\text{Er:YAG-20Bi}_2\text{O}_3\text{-60B}_2\text{O}_3\text{-20BaO}$, с одной стороны, усложняется возможным образованием боратов иттрия и эрбия, а с другой — их появление расширяет функциональные возможности синтезируемой стеклокерамики. Первые спектроскопические исследования поведения Er, которые проводились на монокристаллических образцах алюмоиттриевого бората (YAB) $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, были сосредоточены в основном на измерениях и анализе спектров оптического возбуждения и излучения [19–22]. Из результатов перечисленных работ можно выделить обнаруженную для кристаллического YAB, солегированного ионами Er^{3+} и Yb^{3+} , интенсивную флуоресценцию около 1530 нм, что указало авторам на возможность применения $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}:\text{YAB}$ в качестве материала для 1.55-мкм лазера. Известно также, что соединения боратов, активированные редкоземельными элементами, являются эффективными преобразователями высокоэнергетического излучения в видимый свет и используются в плазменных дисплеях, люминесцентных лампах и в сцинтилляционных детекторах [23–25].

В представляемой работе реализуется подход, сочетающий:

- оригинальный способ получения ультрадисперсного прекурсора, в котором кристаллизующаяся его часть окружена стеклофазой;

- установленные режимы лазерного спекания прекурсора, формирующие многофункциональную и оптически прочную стеклокерамику — актуального материала фотоники.

Цель работы — исследование состава и условий формирования стеклокерамики

непосредственно в процессе селективного лазерного спекания разнообразного по вариантам приготовления ультрадисперсного прекурсора $\text{Er:YAG-20Bi}_2\text{O}_3\text{-60B}_2\text{O}_3\text{-20BaO}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез прекурсора стеклокерамики. Синтез прекурсоров кристаллической фазы стеклокерамики состава $(\text{Y}_{0.5}\text{Er}_{0.5})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ проводился смешением в стехиометрическом соотношении индивидуально сформированных гидрозолей $\text{Al}_5(\text{NO}_3)_3(\text{OH})_{12}$ и $(\text{Er}, \text{Y})(\text{OH})_2(\text{OOCCH}_3)$ [26].

Для получения стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ использовали водные растворы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, приготовленные из прекурсоров квалификации “ос.ч.”.

Полученные растворы смешивали в необходимом для синтеза стеклокерамического материала соотношении.

Синтез ультрадисперсной шихты проводился в специально разработанной лабораторной установке и начинался с ультразвукового распыления смешанного раствора. Термически активируемое превращение аэродисперсии начинается с испарения растворителя, определяется сложной совокупностью совместно протекающих фазовых и химических процессов, заканчивается электростатически компактированным осаждением шихты при температурах 350–400 °С. Таким образом, установка включает в себя:

- 1) узел подачи дисперсии от ультразвукового диспергатора;

- 2) трехзонную программно-управляемую печь с градиентным температурным формированием потоков;

- 3) температурно-контролируемую зону электростатического (10–15 кВ) осаждения с дополнительным ускорителем потока за счет “ионного ветра”.

На установке синтезирована шихта $x(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}) - (100-x) \cdot (20\text{Bi}_2\text{O}_3 - 60\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{BaO})$ в следующих соотношениях кристаллообразующих ($x = 54, 19, 15, 10, 5$) и стеклообразующих $(100-x)$ мол. %.

Содержание прекурсоров, вводимых в установку в форме раствора, контролиро-

валось по данным термогравиметрического анализа.

Термический анализ. Синтезированная шихта исследована на приборе синхронного термического анализа STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch со скоростью нагревания 10 К/мин в потоке аргона 80 мл/мин в платиновых тиглях.

Рентгенофазовый анализ. Рентгенограммы образцов были записаны на дифрактометрах Shimadzu XRD-6000 и Tongda TD-3700 (излучение $\text{CuK}\alpha$, геометрия съемки на отражение, шаг сканирования 0.02° в интервале 2θ 10° – 60°).

Сканирующая электронная микроскопия. Электронную микроскопию проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Микрорельеф рассматривали при увеличениях от 500х до 50.000х.

АЭС-ИСП. Матричные элементы, входящие в систему $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG})-(20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-20\text{BaO})$, определены по специально разработанной методике. Использовали АЭС-ИСП-спектрометр-полихроматор iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США), обеспечивающий одновременное измерение интенсивности до 250 спектральных линий с помощью CID-детектора. Для приготовления растворов применяли посуду (виалы, пробирки, колбы) из фторопласта (Saville, США) и полипропилена (Corning, США). Аликвоты растворов отмеряли пипеточными дозаторами с объемом дозирования от 20 до 1000 мкл (Thermo Scientific, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор составляющих синтезируемой оптической стеклокерамики определялся, прежде всего, близкими значениями плотности и показателя преломления. При этом состав стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-20\text{BaO}$ с показателем преломления 1.8–1.9 [27] и плотностью 4.95 г/см^3 [1] по содержанию ВаО соответствовал области наилучшей кристаллизационной устойчивости [28].

Оптически прозрачный эрбийзамещенный алюмоиттриевый гранат $\text{Er}_y\text{Y}_{1-y}\text{AG}$ при

содержании эрбия $y = 0.3-0.5$ обладает плотностью соответственно

$\rho_{293 \text{ К}} = 4.9-5.5 \text{ г/см}^3$ [29] и имеет показатель преломления в диапазоне 1.8–1.9 [30, 31].

Получение ультрадисперсного прекурсора $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG})-(20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-20\text{BaO})$. Синтез шихты из смеси гидрозоля и раствора для формирования стекла в оригинальной и принципиально масштабируемой лабораторной установке исключает длительные процедуры сушки и последующего загрязняющего помола, что позволило получить ультрадисперсную шихту. По наличию перехода стеклование–расстекловывание установлено, что из стеклообразующей части компонентов в установке образуются частицы в стеклообразном состоянии.

Как видно из рис. 1, прекурсор (порошок) $\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}$ (рис. 1а) состоит из аморфных частиц шарообразной формы размером $\approx 1 \text{ мкм}$ и меньше, в шихте $20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-20\text{BaO}$ стеклообразные частицы склонны к слипанию (рис. 1б). В синтезированном стеклокерамическом прекурсоре (рис. 1в) шарообразные кристаллические частицы равномерно покрыты пленкой стекла.

В результате селективного лазерного спекания (СЛС) [32] порошков прекурсоров (рис. 1а и 1в) получены образцы с ровной гладкой поверхностью, без пор и прочих дефектов (рис. 1г, 1д).

На рис. 2 приведены рентгенограммы образцов, спеченных методом СЛС: индивидуального эрбийзамещенного алюмоиттриевого граната $(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{AG}$ (он же на рис. 1г) и стеклокерамики состава 10% $\text{ErYAG}+90\%$ стекла. По данным РФА, образец стеклокерамики содержит бораты Y и Er.

Стеклофаза в синтезированной методом СЛС стеклокерамике зарегистрирована по наличию перехода от стекла к переохлажденному расплаву с $t_g = 403^\circ\text{C}$ (рис. 3). Заметим, что в образце стекла, синтезированного методом СЛС, температура стеклования ($t_g = 445^\circ\text{C}$) меньше, чем у стекла того же состава, полученного тигельной варкой ($t_g = 468^\circ\text{C}$) [1].

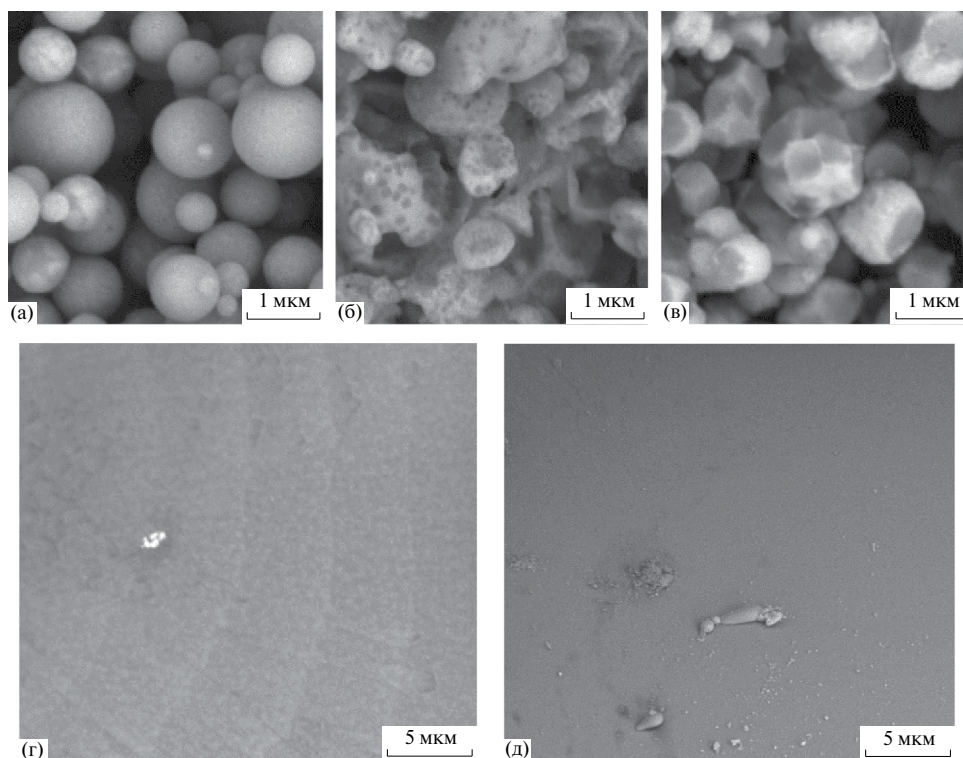


Рис. 1. Микрофотографии порошков EYAG (а), стекла (б) и стеклокерамики (в) после распыления на разработанной установке и неполированных поверхностей образцов, синтезированных методом СЛС, EYAG (г) и стеклокерамики (д).

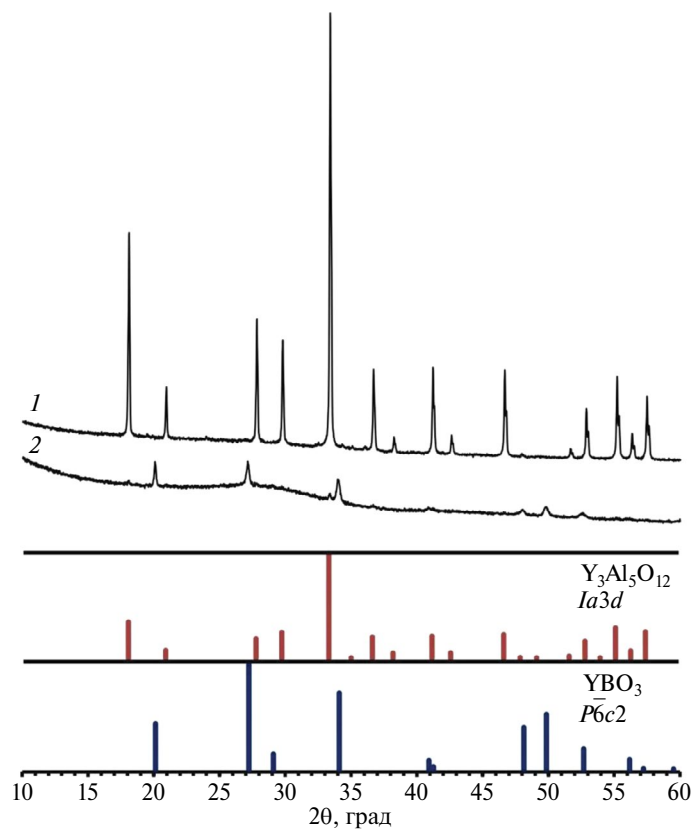


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, сформированных методом СЛС из 100%-ного граната (1), из ультрадисперсной шихты 10% граната+90% стекла (2); идентифицированные кристаллические фазы: 1 – $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF 33–0040), 2 – YBO_3 (PDF 74–1929) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF 33–0040).

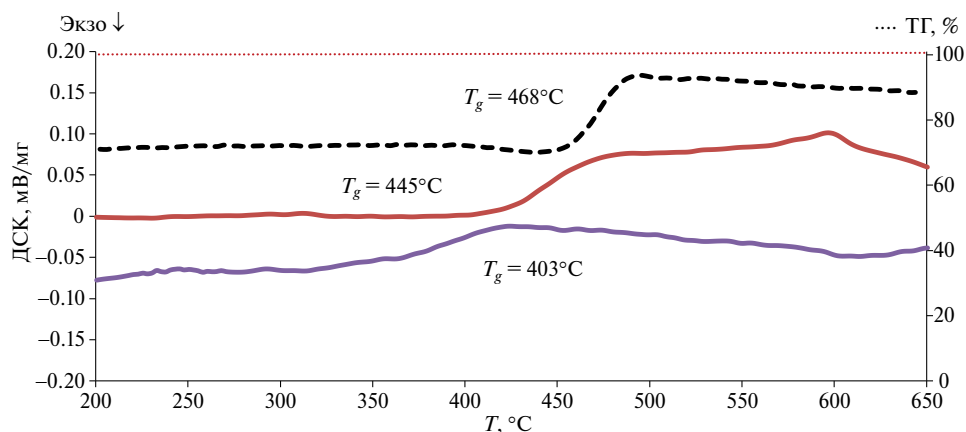


Рис. 3. Результаты термического анализа образцов стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{BaO}$ (красная линия) и стеклокерамики $10\text{Er:YAG--}90(\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO})$ (фиолетовая линия), полученных методом СЛС, в сравнении со стеклом, сваренным в платиновом тигле (пунктирная линия).

Результаты термического анализа полученной на установке ультрадисперсной стеклокристаллической шихты при различных соотношениях кристаллической и стеклообразующих частей (рис. 4) показывают следующее: 1) убыль массы, составляющую не более 25 % (кривые в верхней части рис. 4); 2) наличие характерных участков расстекловывания в интервале температур от 390 до 470 °С; 3) образующаяся в области температур выше 800 °С (бежевый фон на рис. 4) фаза граната дает соответствующие экзотермические пики при содержании кристаллизующейся части $x \geq 10$ мол. % в $x(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG})\text{--}(100\text{--}x)\cdot(20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{BaO})$. В образце с $x = 10$ мол. % после нагревания до тем-

пературы 875 °С, кроме YAG, обнаружены фазы боратов: YBO_3 , Y_3BO_6 (по результатам РФА).

Термографическое исследование, выявляя температурные интервалы перехода в различные, включая необходимые целевые, состояния, определяет условия и режимы термообработки ультрадисперсной шихты $x(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG})\text{--}(100\text{--}x)\cdot(20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{BaO})$ при получении стеклокерамики.

Нагревание гомогенизированной шихты с 5 и 95 мол. % до 950 °С позволило термически сформировать стеклокерамику (рис. 5а). Для сравнения отметим, что нагревание механической смеси дробленого стекла и пред-

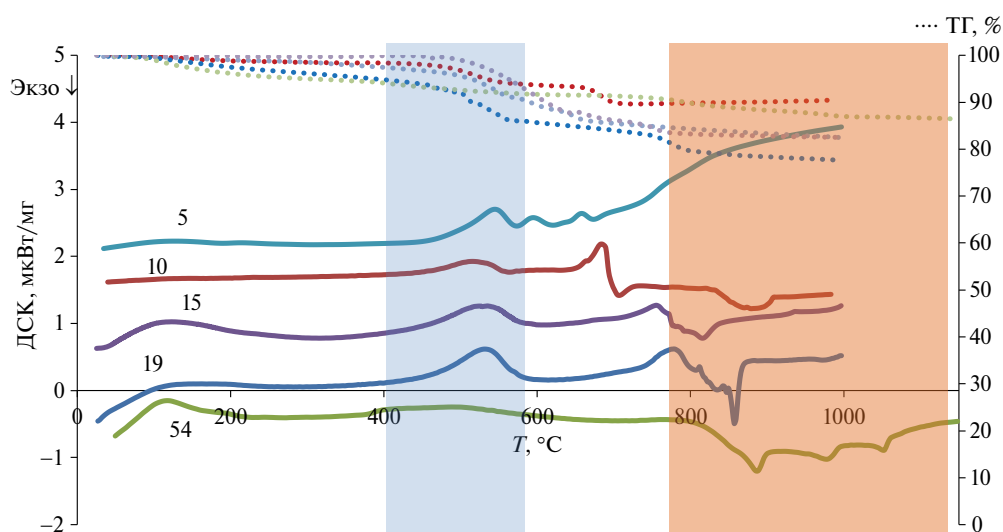


Рис. 4. ДСК-кривые нагревания со скоростью 10 К/мин ультрадисперсной шихты $x(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG})\text{--}(100\text{--}x)\cdot(20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}60\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{BaO})$ при $x = 5, 10, 15, 19, 54$ мол. % (температурный диапазон расстекловывания отмечен светло синим фоном, а кристаллизация выделена бежевым фоном).

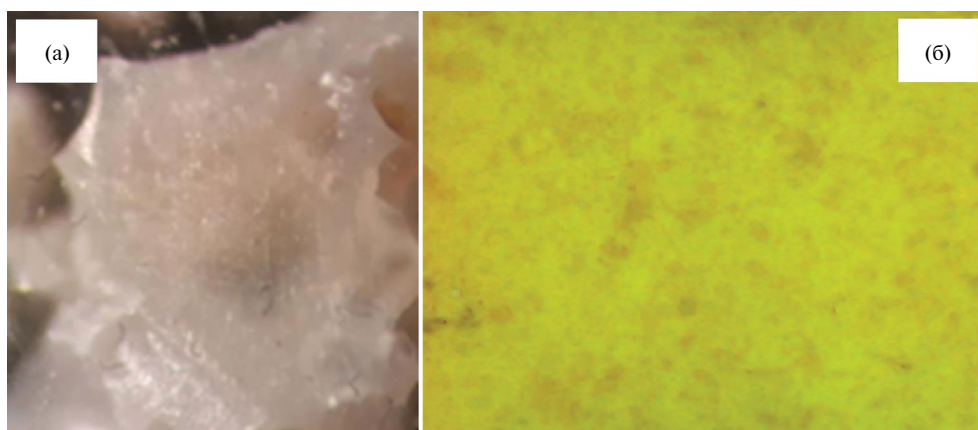


Рис. 5. Микрофотографии спеченных при нагревании в печи до 950 °С стеклокристалла из ультрадисперсной шихты $5(\text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG})-95 \cdot (20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-20\text{BaO})$ (а) и образца из механически измельченной смеси сформированного граната и стекла (15 и 85% мол.) (б)

варительно сформированного при температуре 1150 °С дисперсного граната приводит к кристаллизации стекла с образованием Y-замещенного оксида висмута желтого цвета (рис. 5б и 6).

На рис. 7 сгруппированы результаты РФА термически сформированных образцов стеклокерамики из ультрадисперсной шихты. Приведены рентгенограммы образцов с различными исходными соотношениями

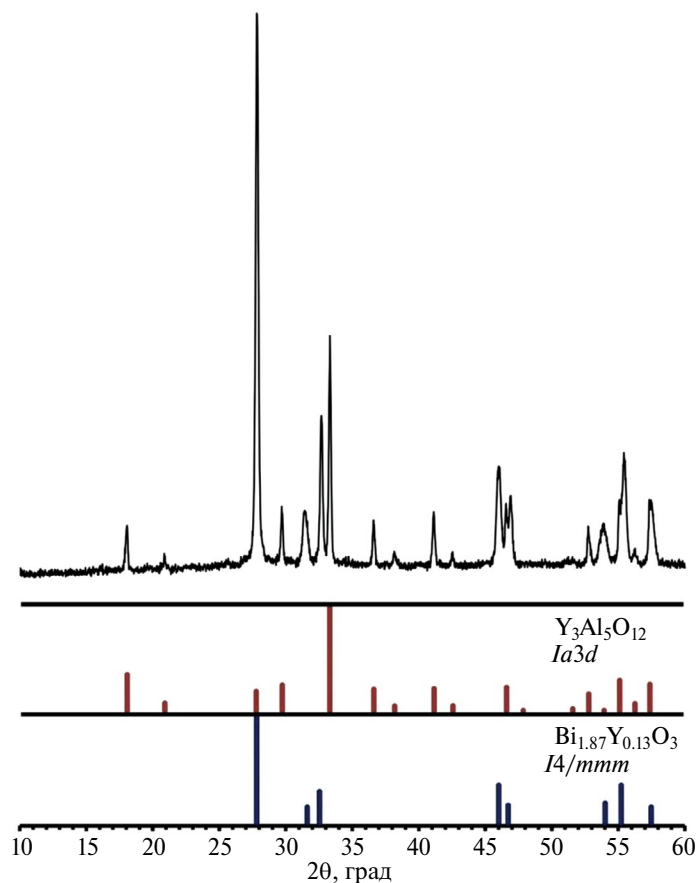


Рис. 6. Рентгенограмма образца, полученного из механически измельченной смеси сформированного граната и стекла $15 \text{Er}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{AG}-85(20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-20\text{BaO})$; идентифицированные кристаллические фазы: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (PDF 33–0040) и $\text{Bi}_{1.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_3$ (PDF 41–0304).

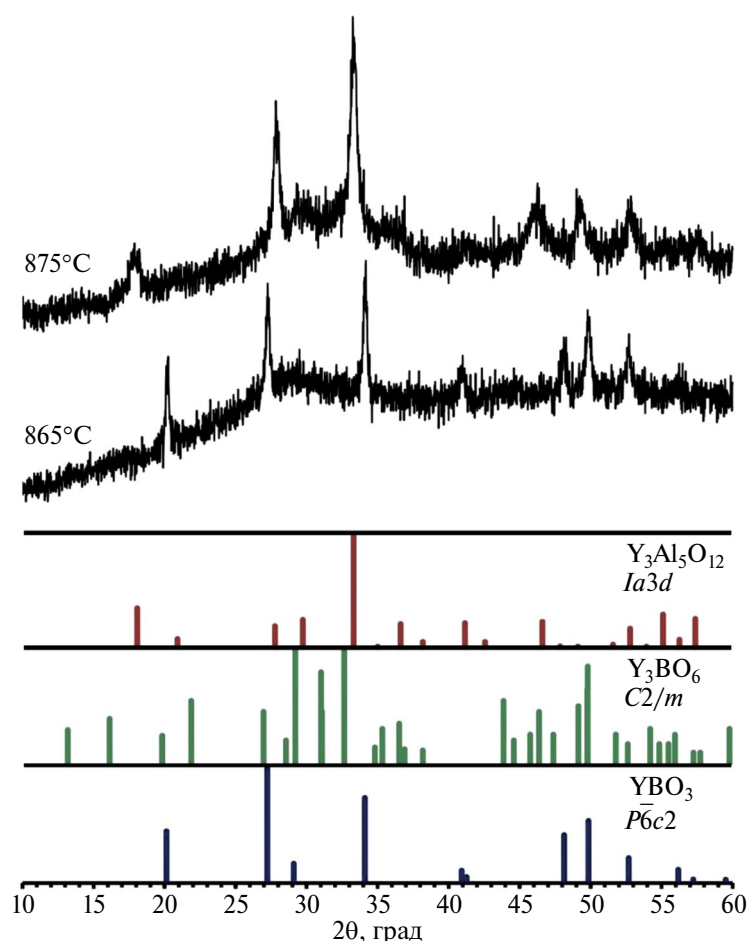


Рис. 7. Рентгенограммы образцов, полученных из спрессованной шихты двух молярных соотношений граната и стекла $x(Er_{0.5}Y_{0.5}AG)-(100-x)\cdot(20Bi_2O_3-60B_2O_3-20BaO)$: $x = 5$ (865 °C) и $x = 54$ (875 °C); идентифицированные кристаллические фазы: 865 °C – YBO_3 (PDF 74–1929), 875 °C – $Y_3Al_5O_{12}$ (PDF 33–0040), YBO_3 (PDF 74–1929), Y_3BO_6 (PDF 34–0291).

кристалла и стекла после нагревания в печи со скоростью 10 °C/мин до $t = 865\text{--}875$ °C и охлаждения при 20 °C/мин

Приборы синхронного термического анализа в качестве экспрессной мини-установки, определяя условия формирования стеклокерамики из ультрадисперсной шихты, в экспериментальном плане моделируют термические условия образования объемных образцов. Однако нагревание такого образца, которое начинается с его поверхности и с конечной скоростью распространяется в центральную часть, даже в случае стеклокерамики “закупоривает” различные заполненные газом поры и другие дефекты.

Послойное лазерное воздействие [33–35], реализующее поверхностно перемещаемые и чередующиеся высокоскоростные акты спекания-сплавания с охлаждением в малых объемах, позволяет селективно

формировать оптически прозрачный трек стеклокерамики с эффективным удалением разнообразных дефектов. При использовании лазера проявляется размерный эффект сжатия при быстром термическом нагреве, а процесс “схлопывания” дефектов при охлаждении ускоряют силы поверхностного натяжения.

СЛС синтезированной ультрадисперсной шихты позволило получить сформированный лазерным пучком стеклокерамический трек, ширина которого отмечена на рис. 8 посредством цифровой камеры металлографического микроскопа ММН-2.

Химико-аналитический контроль проводился с целью определения макросостава полученной шихты (см. табл. 1) после ее термической обработки в электромуфельной печи (± 5 °C) при трех температурах: 870, 965 и 1150 °C (выполнено с изотермической

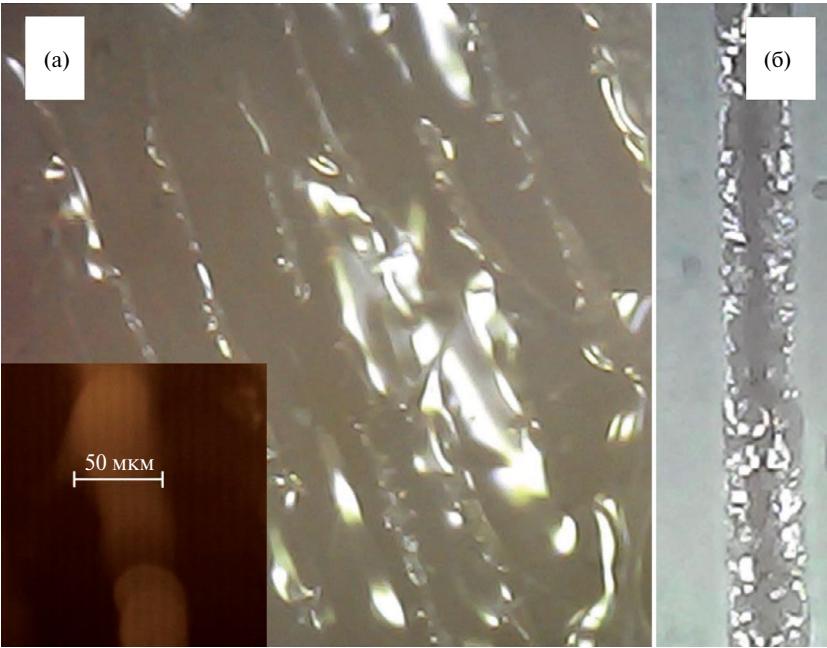


Рис. 8. Результат СЛС ультрадисперсной шихты состава 10–90 при многократных проходах (а), при разовом проходе – трек (б); вставка отображает ширину отдельного трека, формируемого лазерным пучком.

выдержкой в 30 мин для выявления убывающих компонентов) со скоростью 10 °С/мин.

Как видно, из табл. 1, только при температуре 1150 °С и изотермической выдержке 30 мин наблюдается отклонение от заданного состава стекла: 20Bi₂O₃–60B₂O₃–20BaO, предположительно в результате убыли Y-замещенного оксида висмута.

Таким образом, термическая обработка (отжиг) до температуры 1000 °С с малой изотермической выдержкой и последующим охлаждением на воздухе показала минимальное отклонение состава стекла и граната от заданного.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ключевой особенностью развиваемого метода получения стеклокерамики на основе Er:YAG–20Bi₂O₃–60B₂O₃–20BaO из ультрадисперсного прекурсора, синтезированного по оригинальной методике, является возможность формировать его частицы с различными по составу ядром и оболочкой. Частицы прекурсора, состоящие из ядра кристаллизующейся аморфной части (Er:YAG) и оболочки в виде распределенной по поверхности ядра стеклообразующей составляющей (20Bi₂O₃–60B₂O₃–20BaO), при найденных условиях дают возможность

Таблица 1. Результат определения макросостава стеклокристалла 54Er:YAG–46(20Bi₂O₃–60B₂O₃–20BaO) после термической обработки

Термический режим	Состав стекла по результатам АЭС-ИСП	(Y+Er)/Al (0.6 в (0.5Y0.5Er) ₃ Al ₅ O ₁₂)
Нагрев до ~870°С (охлаждение на воздухе)	21.61 Bi ₂ O ₃ –55.44 B ₂ O ₃ –22.95 BaO	0.59
Нагрев до ~965°С (охлаждение на воздухе)	21.24 Bi ₂ O ₃ –55.26 B ₂ O ₃ –23.50 BaO	0.58
Нагрев до ~1150°С (выдержка 30 мин, охлаждение в печи со скоростью 5 К/мин)	9.81 Bi ₂ O ₃ –53.39 B ₂ O ₃ –36.80 BaO	0.65

Примечание. Неопределенность результатов анализа 0.01 (P = 0.95).

формирования стеклокристалла непосредственно в процессе лазерного спекания. Методами ДСК и РФА контролировались температурные режимы формирования фаз граната и бората иттрия. Химико-аналитический контроль образцов стеклокерамики, полученных лазерным спеканием, проводился методом АЭС-ИСП. Методом сканирующей электронной спектроскопии исследована морфология исходной ультрадисперсной шихты и синтезированной стеклокерамики.

Разработанная методика, включающая переменный по составу и морфологии оригинальный синтез ультрадисперсной многокомпонентной шихты и отработанную технологию ее лазерного спекания, перспективна для изготовления микрооптических элементов и планарных устройств фотоники с заданными люминесцентными характеристиками.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плехович А.Д., Росткина Е.Е., Комишина М.Е., Балуева К.В., Игнатова К.Ф., Кутьин А.М. Калорические и волюметрические свойства стеклообразующей системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ для оптических применений // Неорг. материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 763–770. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22060094>
2. Chaim R., Kalina M., Shen J.Z. Transparent Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 3331–3337. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.193>
3. Xia Li Fabrication of Transparent Yttrium Aluminum Garnet Ceramic // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 152. P. 012079. <https://doi.org/10.1088/1742–6596/152/1/012079>
4. Lin J., Lin P., Ao R., Xing L., Lin T., He P., Li J., Yang W. Microstructure Evolution and Mechanical Properties of YAG/YAG Joint Using Bismuth-Borate Glass // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 2847–2854. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.002>
5. Lu B., Gai K., Wang Q., Zhao T. Continuous Yttrium Aluminum Garnet Ceramic Fiber with High Tensile Strength by Melt-Spinning from Polymer Precursor // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 32318–32323. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.07.098>
6. Пайгин В.Д., Степанов С.А., Валиев Д.Т., Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Ваганов В.А., Алишин Т.Р., Калашников М.П., Илеа А.Э. Люминесцентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, полученная традиционным спеканием в воздушной атмосфере // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 26–31. <https://doi.org/10.21517/1992–7223–2019–3–4–26–31>
7. Kaminskii A., Becker P., Bohaty L., Ueda Ken-ichi, Takaichi K., Hanuza J., Maczka M., Eichler H., Gad M.A Gad. Monoclinic Bismuth Triborate BiB_3O_6 – a New Efficient $\chi(2)+\chi(3)$ – Nonlinear Crystal Multiple Stimulated Raman Scattering and Selfsum – Frequency Lasing Effects // Opt. Commun. 2002. V. 206. P. 179–191. [https://doi.org/10.1016/S0030–4018\(02\)01386-X](https://doi.org/10.1016/S0030–4018(02)01386-X)
8. Hellwig H., Liebertz J., Bohaty L. Exceptional Large Nonlinear Optical Coefficients in the Monoclinic Bismuth Borate BiB_3O_6 (BIBO) // Solid State Commun. 1999. V. 109. P. 249–251. [https://doi.org/10.1016/S0038–1098\(98\)00538–9](https://doi.org/10.1016/S0038–1098(98)00538–9)
9. Becker P. Thermal and Optical Properties of Glasses of the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ // Cryst. Res. Technol. 2003. V. 38. № 1. P. 74–82. <https://doi.org/10.1002/crat.200310009>
10. Effendy N., Zaid M.H.M., Sidek H.A.A., Halimah M.K., Shabdin M.K., Yusof K.A., Mayzan M.Z.H. The Elastic, Mechanical and Optical Properties of Bismuth Modified Borate Glass: Experimental and Artificial Neural Network Simulation // Opt. Mater. 2022. V. 126. P. 112170. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112170>
11. Chizhikov A.P., Bazhin P.M., Stolin A.M. Features of the Structure and Phase Composition of Materials Based on Aluminum Oxide and Chromium Borides Obtained under Conditions

- of SHS and Free SHS Compression // *Lett. Mater.* 2020. V. 10. P. 135–140. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2020-2-135-140>
12. *Chen P., Li Y., Yin B., Li S., Jia W., Lao D., Wang H., Liu J.* New Design of Bismuth Borate Ceramic/Epoxy Composites with Excellent Fracture Toughness and Radiation Shielding Capabilities // *Mater. Today Commun.* 2023. V. 35. P. 106102. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106102>
 13. *El-Khayatt A.M., Saudi H.A.* Recycling of Waste Porcelain into Newly Developed Bismo-Borate Glass Admixture with Gd^{3+} Ions for Nuclear Radiation Protection Uses: An Experimental and Theoretical Study // *Radiat. Phys. Chem.* 2023. V. 203. P. 110612. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110612>
 14. *Степаненко С.А.* Фотонный компьютер: структура и алгоритмы, оценки параметров // *Фотоника*. 2017. № 7. С. 67. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.2017.67.7.72.83>
 15. *Цилькер Б.Я., Орлов С.А.* Организация ЭВМ и систем. СПб: ПИТЕР, 2015.
 16. *Полужтков А.О.* Оптический логический элемент: Патент РФ № 20751061 от 10.03.1997.
 17. *Kumar A.* Implementation of All-Optical NAND Logic Gate and Halfadder Using the Micro-Ring Resonator Structures // *Opt. Quantum Electron.* 2016. V. 48. № 477. <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0747-z>
 18. *Кузнецова О.В., Сперанский В.С.* Решение задач обработки оптических сигналов без опто-электронного преобразования // *T-Comm.* 2012. № 8. С. 35–39.
 19. *Foldvari I., Beregi E., Munoz A., Sosa R., Horvath V.* The Energy Levels of Er^{3+} Ion in Yttrium Aluminum Borate (YAB) Single Crystals // *Opt. Mater.* 2002. № 19. P. 241–244. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00185-9](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00185-9)
 20. *Jiang H., Wang J., Hu X., Liu H., Liu X.Y.* Optical Transition Properties of Er^{3+} Ions in $YAl_3(BO_3)_4$ Crystal // *Chem. Phys. Lett.* 2002. № 365. P. 279. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01479-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01479-3)
 21. *Dammak M.* Crystal-field Analysis of Er^{3+} Ions in Yttrium Aluminium Borate (YAB) Single Crystals // *J. Alloys Compd.* 2005. № 393. P. 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.006>
 22. *You W., Lin Y., Chen Y., Luo Z., Huang Y.* Growth and Spectroscopic Properties of Er^{3+} Single Doped and Er^{3+} – Yb^{3+} Co-Doped $YAl_3(BO_3)_4$ Crystals // *J. Cryst. Growth.* 2004. № 270. P. 481–485. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.07.005>
 23. *Manjeet, Ravina, Amit, Poria K., Deopa N., Kumar A., Chahal R.P.* Optimization of Dysprosium Ions Doped Borate Glasses for Photoluminescence Applications // *Mater. Lett.* 2023. V. 19. P. 100208. <https://doi.org/10.1016/j.mtblux.2023.100208>
 24. *Bao W., Yu X., Wang T., Zhang H., Su C.* Tb^{3+}/Eu^{3+} Co-Doped Al_2O_3 – B_2O_3 – SrO Glass Ceramics: Preparation, Structure and Luminescence Properties // *Opt. Mater.* 2021. V. 122. P. 111772. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111772>
 25. *Ma R., Reniers S., Shoji Y., Mizumoto T., Williams K., Jiao Y., van der Tol J.* Integrated Polarization-Independent Optical Isolators and Circulators on an InP Membrane on Silicon Platform // *Optica.* 2021. V. 8. P. 1654–1661. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.443097>
 26. *Плехович А.Д., Ростоккина Е.Е., Кутын А.М., Гавришук Е.М.* Кинетика формирования алюмоиттриевого граната из аморфной фазы гидрозольей разного состава // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 12. С. 1353–1360. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22120090>
 27. *Bobkova N.M., Trusova E.E., Zakharevich G.B.* Phase, Glass Formation and the Properties of BaO – Bi_2O_3 – B_2O_3 Glasses // *Glass Ceram.* 2013. № 69. P. 366–369. <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9480-2>
 28. *Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E., Komshina M.E., Balueva K.V., Ignatova K.F., Shiryayev V.S.* Controlled Crystallization of BaO – B_2O_3 – Bi_2O_3 Glass in the Temperature Range of a Supercooled Melt in the Presence of Additional Nucleation Centers // *J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 588. P. 121629. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121629>
 29. *Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Georgiu I.F., Balabanov S.S., Komshina M.E.* Kinetic Effects of Substitution Er^{3+} for Y^{3+} in $(Y_{1-x}Er_x)_3Al_5O_{12}$ Garnet // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. P. 5324–5330. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.065>
 30. *Bufetova G.A., Kashin V.V., Rusanov S.Ya., Seregin V.F., Tsvetkov V.B.* Measurement of the Refractive Index of an Er^{3+} :YAG Crystal Melt // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127. P. 035104. <https://doi.org/10.1063/1.5128088>

31. *Zelmon D.E., Small D.L., Page R.* Refractive-Index Measurements of Undoped Yttrium Aluminum Garnet from 0.4 to 5.0 μm // *Appl. Opt.* 1998. V. 37. P. 4933–4935. <https://doi.org/10.1364/AO.37.004933>
32. *Peixin Zhong, Genyu Chen, Shaoxiang Cheng, Mingquan L.* Study on the Effect of Laser Pre-Sintering in Laser-Assisted Glass Frit Bonding // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 20. P. 2309–2322. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.162>
33. *Gao B., Zhao H., Peng L., Sun Z.* A Review of Research Progress in Selective Laser Melting (SLM) // *Micromachines*. 2023. V. 14. P. 57. <https://doi.org/10.3390/mi14010057>
34. *Liu Q., Danlos Y., Song B., Zhang B., Yin S., Liao H.* Effect of High-Temperature Preheating on the Selective Laser Melting of Yttria-Stabilized Zirconia Ceramic // *J. Mater. Process. Technol.* 2015. V. 222. P. 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.02.036>
35. *Protasov C.E., Khmyrov R.S., Grigoriev S.N., Gusev A.V.* Selective Laser Melting of Fused Silica: Interdependent Heat Transfer and Powder Consolidation // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2017. V. 104. P. 665–674. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.08.107>

УДК 541.64:546.65:535.37

ЕВРОПИЙСОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВИНЦОМ (II) ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2024 г. В. П. Смагин *, П. М. Котельникова

Алтайский государственный университет, Россия, 656049 Барнаул, пр. Ленина, 61

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 21.03.2024 г.

Композиты на основе полиметилметакрилата (ПММА), солей свинца и европия состава ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ синтезированы отверждением растворов на основе метилметакрилата (ММА) радикальной термической полимеризацией ММА в блоке. Показано линейное увеличение показателя преломления растворов $\text{MMA}+\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и плотности полимерных композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ с увеличением концентрации соли свинца до 83 мас.% (40 мас.% в пересчете на элементный свинец). Оптическая прозрачность композитов при длинах волн >450 нм при предельных концентрациях свинца и европия достигает 90 % для образцов толщиной до 5 мм. Свинцовый эквивалент при концентрации Pb(II) 40 мас.% равен 0.010. Фотолюминесценция композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ связана с электронными переходами в ионах Eu^{3+} с метастабильного 5D_0 -электронного уровня энергии на 7F_j -подуровни основного электронного уровня. Показано влияние свинца(II) и европия(III) на свойства матрицы, а также влияние матрицы и Pb(II) на спектрально-люминесцентные свойства европия(III).

Ключевые слова: свинец, лантаноиды, европий, полиметилметакрилат, композиты, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X24050133, EDN: MWACRU

ВВЕДЕНИЕ

Полиметилметакрилат (ПММА) является одним из наиболее востребованных акрилатных полимеров. Способы синтеза, химические и физические свойства “чистого” ПММА хорошо исследованы и представлены в научной литературе [1–3]. Области применения ПММА обширны, среди них оптоэлектроника, светотехника, медицина, машиностроение. В подавляющем большинстве случаев применяется модифицированный ПММА или композиты на его основе с нехарактерными для ПММА оптическими, электрофизическими и механическими свойствами [3–9]. В качестве модифицирующих добавок в ПММА применяются соединения металлов [3–5, 8, 9]. В составе композитов ионы металлов

являются центрами функциональности. Способы введения соединений металлов в ПММА приведены в работах [5, 8, 9]. При использовании галогенацетатов, (мет)акрилатов, β -дикетонатов металлов получают металлсодержащие композиты, не уступающие ПММА по оптической прозрачности [4, 5, 9–11]. При этом только отверждение композитов полимеризацией мономера в блоке, не разрушающее структуру формирующейся полимерной матрицы, обеспечивает им максимально возможную оптическую прозрачность [9–11].

Свинец Pb(II) представляет интерес в качестве компонентов композитов различной природы, в том числе и полимерных. Стекла с большим содержанием ионов Pb^{2+} характеризуются высоким показателем прелом-

ления. Кроме того, они эффективно поглощают излучение высокой энергии и потоки элементарных частиц. Благодаря этим свойствам “свинцовые” стекла востребованы в качестве оптических компонентов в приборостроении, а также элементов защиты от электромагнитного излучения и частиц высокой энергии, в частности от рентгеновского излучения.

Среди люминесцирующих компонентов композитов особое место занимают лантаноиды [4, 9–18]. Вследствие экранирования $4f$ -электронной оболочки $5s5p$ -электронами спектры поглощения и люминесценции ионов Ln^{3+} содержат узкие спектральные полосы [19, 20]. Положение полос слабо зависит от вида матрицы. Наблюдающиеся в спектрах изменения связаны с интенсивностью, шариковой структурой и шириной полос. Величина этих изменений определяется составом и структурой люминесцирующих центров. Их формирование происходит в процессе синтеза композитов и зависит от состава полимеризуемых смесей и условий синтеза. Возбуждение люминесценции лантаноидов осуществляется различными способами, в том числе действием оптического и рентгеновского излучения.

Одним из востребованных как с практической точки зрения, так и в качестве компонента модельных систем, предназначенных для изучения люминесценции лантаноидов, является европий(III). При действии оптического излучения на системы, содержащие ионы Eu^{3+} в составе простых и комплексных соединений в кристаллическом состоянии, в растворах и в различных композитах, они люминесцируют в красной области электромагнитного спектра. Это свойство позволяет применять такие системы в качестве люминесцирующих и генерирующих излучение материалов, а также в сенсорах электромагнитного излучения. Интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} значительно увеличивается в присутствии сенситизаторов [4, 9, 10, 13]. В полиакрилатных матрицах сенситизирующее действие оказывают не только комплексообразующие с ионами Eu^{3+} добавки, например, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, но и карбонильные группы ма-

кромолекул. При разработке композитов необходимо учитывать процессы тушения люминесценции, которое, как и сенситизация, зависит от вида полимера, концентрации люминесцирующих ионов, а также от природы и концентрации других компонентов композита.

Совместное введение в ПММА свинца(II) и европия(III) расширяет функциональность композитов. Они приобретают способность одновременно проявлять защитные и сенсорные свойства по отношению к рентгеновскому и УФ-излучению. При высокой степени разработанности данного направления исследования, включая основные принципы синтеза подобных материалов [3, 9, 11–13, 21, 22], ограниченными остаются данные, раскрывающие взаимное влияние полимерной матрицы и соединений металлов на их физико-химические свойства, а также физические свойства композитов при тех или иных сочетаниях компонентов [3, 5, 6, 10, 13, 23–25].

Цель данной работы заключалась в установлении влияния свинца(II) и органической матрицы на спектрально-люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} , а также установление оптических свойств композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ при предельно больших концентрациях свинца(II) в их составе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПММА и композиты ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, ПММА/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ синтезированы отверждением растворов $\text{MMA} + \text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{MMA} + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и $\text{MMA} + \text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2 + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ радикальной термической полимеризацией метилметакрилата (ММА) (Merck) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) в качестве инициатора по методике, приведенной в работе [13]. В ММА растворяли расчетные навески трифторацетатов свинца и европия, а также ПБ в количестве 0.10 % от массы ММА. Растворы нагревали при температуре 70 °С до перехода в вязкое состояние. Вязкими растворами заполняли разборные

стеклянные кюветы и продолжали нагревание до перехода композитов в стеклообразное состояние. В общей сложности процесс проводили в течение суток.

Трифторацетаты металлов предварительно синтезированы по методике [13] и идентифицированы методами химического, ИК-спектроскопического и термогравиметрического анализов. Применение этих солей в синтезе объясняется их высокой растворимостью в ММА. Объяснение их растворимости в растворителях различной полярности, включая ММА, исходя из структуры кристаллических солей и реализующихся в растворах взаимодействий, приведены в работах [13, 26–29]. Навески солей рассчитывали исходя из выбранных концентраций (табл. 1).

Показатель преломления растворов ММА+Pb(CF₃COO)₂ определен рефрактометрическим методом на установке ИР-Ф-454Б2М по методике [30]. Измерения проведены при комнатной температуре с последующей коррекцией к температуре 24 °С. Для этого использована зависимость показателя преломления от температуры, согласно которой при увеличении температуры на 1 °С показатель преломления уменьшается на 0.00015 ед. Плотность полимерных композитов определена пикнометрическим методом по методике [31]. Рентгеноаморфность полимерных композитов при предельно высоких концентрациях солей металлов

подтверждена рентгеновскими спектрами, полученными на установке XRD-6000. Электронные спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции образцов композитов записаны при комнатной температуре на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. Спектры поглощения образцов регистрировали при перпендикулярном образцу потоке излучения относительно пластин немодифицированного ПММА сопоставимой толщины. При регистрации люминесценции полимерные пластины располагали под углом 45° к потоку возбуждающего излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения показателя преломления растворов ММА+Pb(CF₃COO)₂ при различной концентрации трифторацетата свинца приведены в табл. 2. Зависимость $n_D = f(C)$, где n_D — показатель преломления раствора, имеет линейный характер. Уравнение зависимости показателя преломления от концентрации трифторацетата свинца в растворе ($C_{\text{соль Pb}}$) имеет вид $n_D = 1.40 + 2.0 \times 10^{-4} C_{\text{соль Pb}}$ (при пересчете на концентрацию ионов свинца: $n_D = 1.41 + 4.00 \times 10^{-4} C_{\text{ионы Pb}}$). Коэффициент линейности зависимостей равен 0.992. Величина свободного члена в уравнениях соответствует справочному показателю преломления ММА. При введении в растворы, содержащие 20 мас.% соли свинца, трифторацетата европия в кон-

Таблица 1. Состав полимеризуемых растворов и композитов

Раствор	Концентрация в полимеризуемом растворе, мас. %				Композит
	Соль Pb ²⁺	Pb ²⁺	Соль Eu ³⁺	Eu ³⁺	
ММА+Pb(CF ₃ COO) ₂	5.0	2.4	—	—	ПММА/Pb(CF ₃ COO) ₂
	10	4.8	—	—	
	20	9.6	—	—	
	40	19	—	—	
	83	40	—	—	
ММА+Eu(CF ₃ COO) ₃	—		20	6.2	ПММА/Eu(CF ₃ COO) ₃
ММА+Pb(CF ₃ COO) ₂ + +Eu(CF ₃ COO) ₃	20	9.6	5.0	1.6	ПММА/Pb(CF ₃ COO) ₂ , Eu(CF ₃ COO) ₃
ММА+Pb(CF ₃ COO) ₂ + +Eu(CF ₃ COO) ₃	20	9.6	20	6.2	ПММА/Pb(CF ₃ COO) ₂ , Eu(CF ₃ COO) ₃

центрациях 5 мас.% и 20 мас.% зарегистрированы значения показателя преломления, близкие между собой и с показателем преломления раствора, содержащего только соль свинца. Полученный результат показывает незначительное влияние соли европия на величину показателя преломления. Это связано с меньшим размером ионов Eu^{3+} по сравнению с ионами Pb^{2+} (ионные радиусы: $\text{Eu}^{3+} - 0.095$ нм, $\text{Pb}^{2+} - 0.120$ нм).

Плотность композитов после введения трифторацетата свинца увеличивается (табл. 2). Зависимость плотности (q , г/см³) от концентрации соли свинца ($C_{\text{соль Pb}}$ — концентрация трифторацетата свинца в исходном растворе) линейная. Уравнение зависимости $q = f(C_{\text{соль Pb}})$ имеет вид $q = 1.10 + 6.5 \times 10^{-3} C_{\text{соль Pb}}$ (при пересчете на концентрацию ионов свинца: $q = 1.09 + 1.34 \times 10^{-2} C_{\text{ионы Pb}}$). Коэффициент линейности зависимостей равен 0.995. Справочный интервал значений плотности ПММА в зависимости от степени очистки исходного ММА, способа полимеризации, вида инициатора и других факторов составляет 1.10–1.19 г/см³. Величина свободного члена в уравнениях экспериментальных зависимостей $q = f(C)$ входит в справочный интервал значений плотности ПММА.

Рентгеновские спектры ПММА и композитов с различным содержанием солей идентичны. Они содержат широкую полосу в области малых углов ($2\theta < 10^\circ$), характерную для аморфных акрилатных полимеров. Этот результат указывает на отсутствие в композите гетерогенных кристаллических образова-

ний, которые могли бы сформировать соли свинца и европия. Данное заключение подтверждается результатами исследования оптических спектров композитов.

ПММА поглощает электромагнитное излучение с длинами волн < 300 нм. В области длин волн > 400 нм его пропускание для образцов толщиной < 5 мм достигает 92 % (рис. 1, спектр 1).

Введение трифторацетата свинца в ПММА в малых и средних концентрациях практически не сказывается на пропускании излучения с длинами волн > 450 нм. Оно составляет 90–92 %. При близких к предельным концентрациям трифторацетата свинца светопропускание композитов достигает 90 %. В то же время после введения трифторацетата свинца в ПММА в интервале длин волн 300–400 нм отмечено увеличение коэффициента поглощения (рис. 1, спектры 2 и 3). У образцов появляется слабая желтая окраска. С увеличением концентрации трифторацетата свинца она усиливается. Этот эффект является характерным для свинец-содержащих стекол различной природы. Он связан с электронным строением ионов Pb^{2+} . Объясняется переходами валентных электронов ионов Pb^{2+} со связывающих на разрыхляющие орбитали при поглощении энергии данного спектрального диапазона (300–400 нм). При этом надо отметить, что после введения в ПММА ионов Pb^{2+} в предельно высокой концентрации ($C_{\text{соль Pb}} = 83$ мас. %, $C_{\text{ионы Pb}} = 40$ мас. %) свинцовый эквивалент композита при толщине пластины, равной 3 мм, составляет 0.010 при сопоста-

Таблица 2. Показатель преломления растворов $\text{MMA} + \text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и плотность композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ при различной концентрации трифторацетата свинца

Состав раствора	Концентрация соли $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, мас. %	Концентрация ионов Pb^{2+} , мас. %	Показатель преломления растворов $t = 24^\circ\text{C}$	Плотность композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, г/мл
ММА	—	—	1.413	1.126
ММА+ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	5.0	2.4	1.413	1.120
	10	4.8	1.416	1.164
	20	9.6	1.418	1.182
	40	19	1.421	1.352
	83	40	1.430	1.640

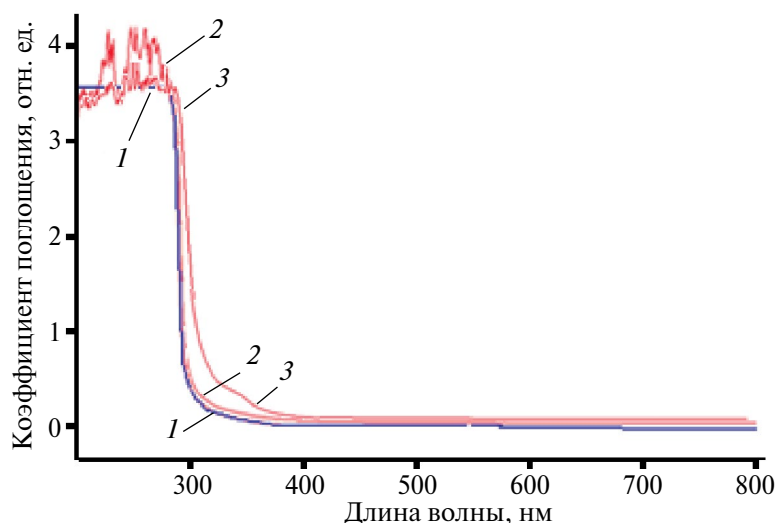


Рис. 1. УФ-ВИД-спектры поглощения ПММА (1) и композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, содержащих соль свинца (ионы свинца) в исходном растворе в концентрации: $C_{\text{соль Pb}} = 5.0$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 2.4$ мас. %) (2) и $C_{\text{соль Pb}} = 83$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 40$ мас. %) (3).

вимой оптической прозрачности композита и “чистого” ПММА. Полученное значение сравнимо с величиной свинцового эквивалента аналогичного образца промышленного неорганического “свинцового” стекла. Данный результат зарегистрирован на рентгеновской установке РУМ-17 с рентгеновской трубкой для промышленного просвечивания образцов и приведен в работе [13].

В УФ-ВИД-спектрах композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, кроме отмеченного эффекта увеличения коэффициента поглощения при длинах волн 300–400 нм, зарегистрированы полосы поглощения ионов Eu^{3+} (рис. 2 и 3). Наиболее интенсивные из них связаны с ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ - и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -переходами 4f-электронов ионов Eu^{3+} . Маленькая интенсивность полос в спектрах объясняется низкими коэффициентами поглощения ионов Eu^{3+} . Их величи-

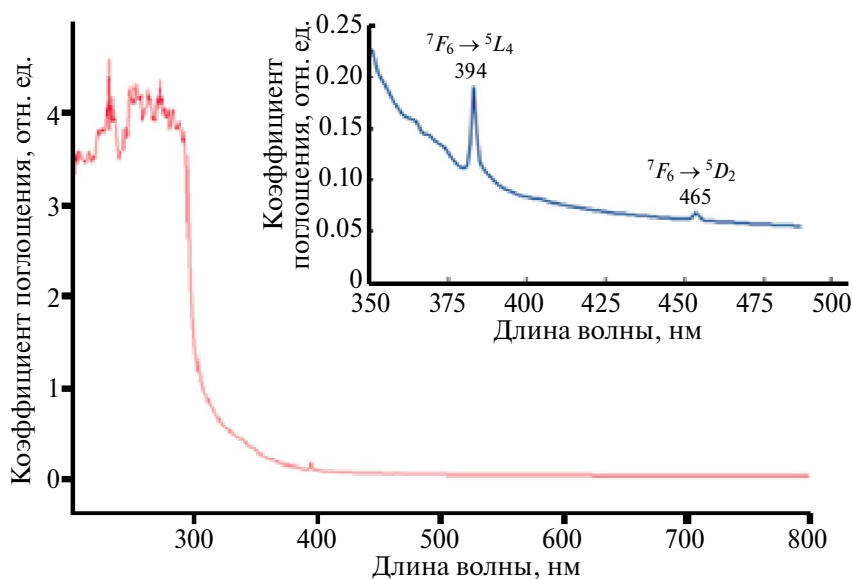


Рис. 2. УФ-ВИД-спектр композита ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$. $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; концентрация соли свинца (ионов свинца) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Pb}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 9.6$ мас. %), концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 5.0$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 1.6$ мас. %); на вставке приведен фрагмент УФ-ВИД-спектра композита.

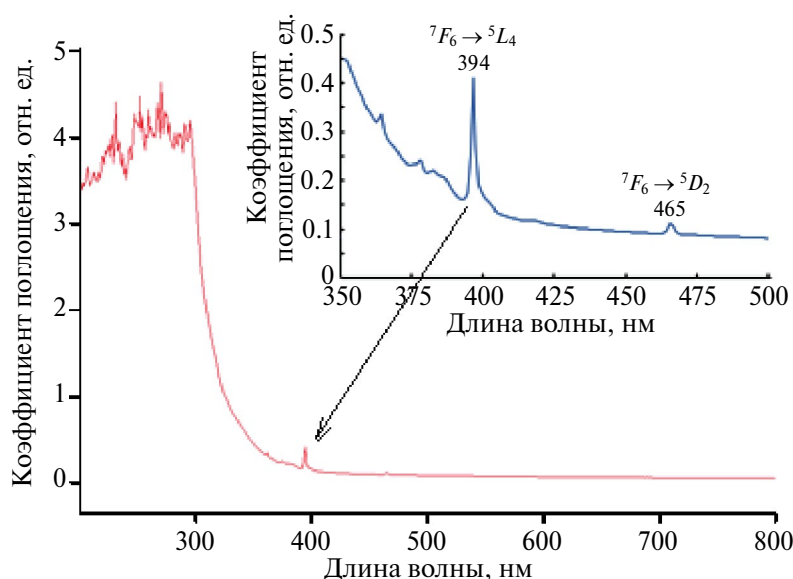


Рис. 3. УФ-ВИД-спектр композита ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2.\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; концентрация соли свинца (ионов свинца) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Pb}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 9.6$ мас. %), концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 6.2$ мас. %); на вставке приведен фрагмент УФ-ВИД-спектра композита.

на имеет значения < 10 л/(моль·см). С увеличением в композитах концентрации ионов Eu^{3+} интенсивность полос увеличивается. Более детально спектры показаны на вставках к рисункам 2 и 3.

В УФ-ВИД-спектре композита ПММА/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ ($C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. %, $C_{\text{Eu}} =$

$= 6.2$ мас. %), не содержащего трифторацетат свинца, кроме полосы поглощения ПММА, зарегистрированы полосы поглощения ионов Eu^{3+} (рис. 4). Отсутствие в составе композита соли $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ привело к уменьшению коэффициента поглощения в интервале длин волн 300–400 нм, связанного с поглощением излучения ионами

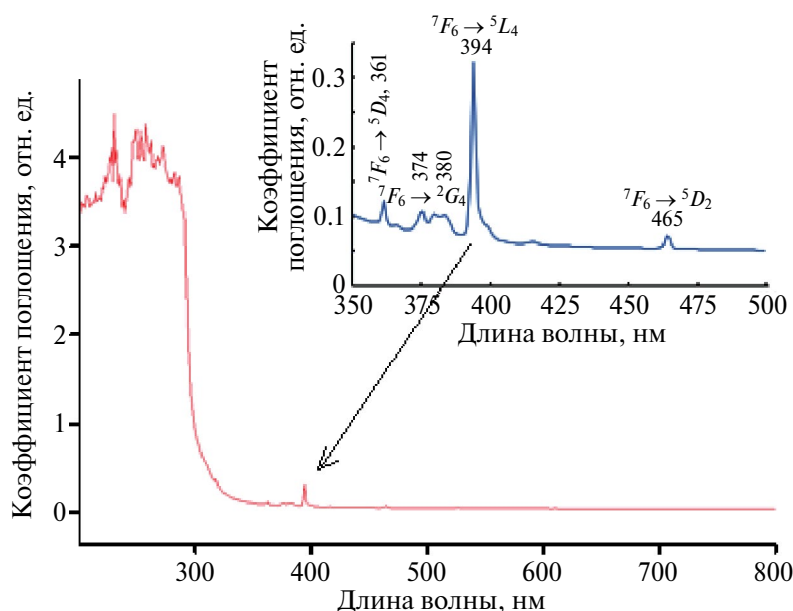


Рис. 4. УФ-ВИД-спектр композита ПММА/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 6.2$ мас. %); на вставке приведен фрагмент УФ-ВИД-спектра данного композита.

Pb^{2+} , и к более детальному проявлению полос, соответствующих электронным переходам ионов Eu^{3+} (рис. 4, вставка).

Спектры композитов $\text{ПММА}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и $\text{ПММА}/\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ в части полос, связанных с поглощением ионов Eu^{3+} (рис. 2 – 4, вставки), являются типичными для ионов Eu^{3+} . По своему виду они близки к УФ-ВИД-спектру поглощения кристаллического трифторацетата европия [13]. Уширение полос в спектрах композитов связано с влиянием аморфной полимерной матрицы. Отмеченное сходство спектральных полос поглощения указывает на слабое влияние полимерной матрицы (ПММА) на координационное окружение ионов Eu^{3+} в составе композитов. Это заключение соответствует выводам [13].

Композиты $\text{ПММА}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и $\text{ПММА}/\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ люминесцируют в красной области спектра. Люминесценция связана с присутствием в их составе ионов Eu^{3+} и является их характеристикой. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции композита $\text{ПММА}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ приведены на рис. 5. В спектре люминесценции (рис. 5, спектр 2) при длинах волн >550 нм наблюдаются пять наиболее интенсивных узких спектральных полос люминесценции ионов Eu^{3+} .

Они соответствуют $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$ -переходам $4f$ -электронов ионов Eu^{3+} со связывающих на разрыхляющие орбитали. Максимумы полос принимают значения соответственно $0 \rightarrow 4$: 584, 598, 618, 655 и 703 нм. Штарковская структура полос практически не проявляется. Ее отсутствие связано с различным геометрическим положением ионов Eu^{3+} в аморфной полимерной матрице, обуславливающим неоднородное уширение полос. В то же время отметим наличие полосы электронного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, которая из-за малой интенсивности не всегда проявляется в спектрах, и достаточно высокую интенсивность полосы электронного перехода $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, у которой из трех возможных штарковских компонент в спектре проявляется две (плечо на восходящей ветви основного пика).

Спектр люминесценции композита $\text{ПММА}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ по положению и соотношению интенсивностей полос близок к спектру люминесценции кристаллического трифторацетата европия (рис. 6). Меньшая ширина и более выраженная структура полос люминесценции в спектре соли объясняются ее кристаллическим состоянием с сформированной структурой и, соответственно, с более однородными по составу

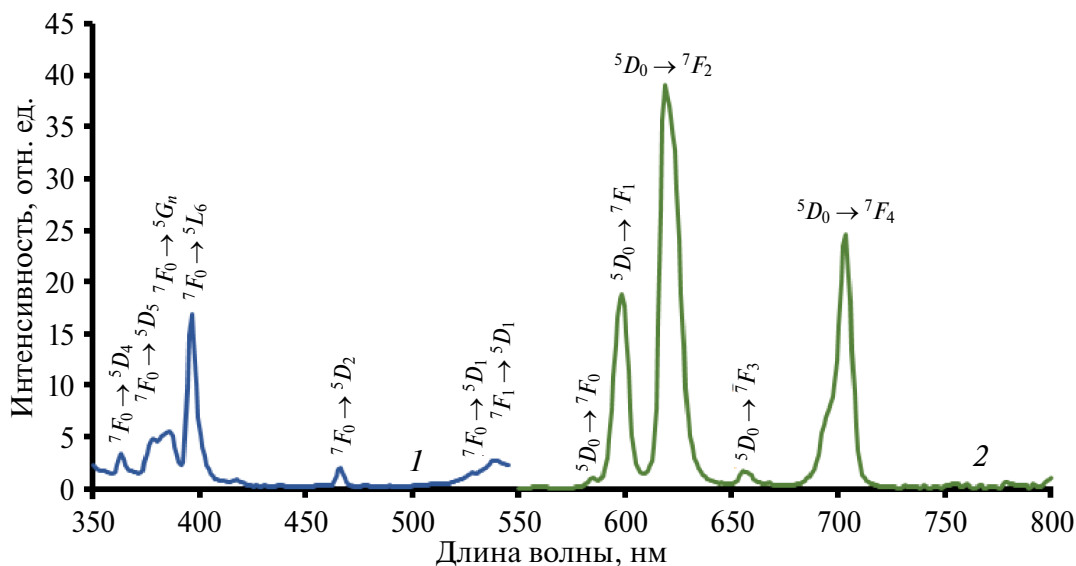


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции для люминесценции 596 нм (1) и люминесценции при возбуждении излучением с длиной волны 395 нм (2) композита $\text{ПММА}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 6.2$ мас. %).

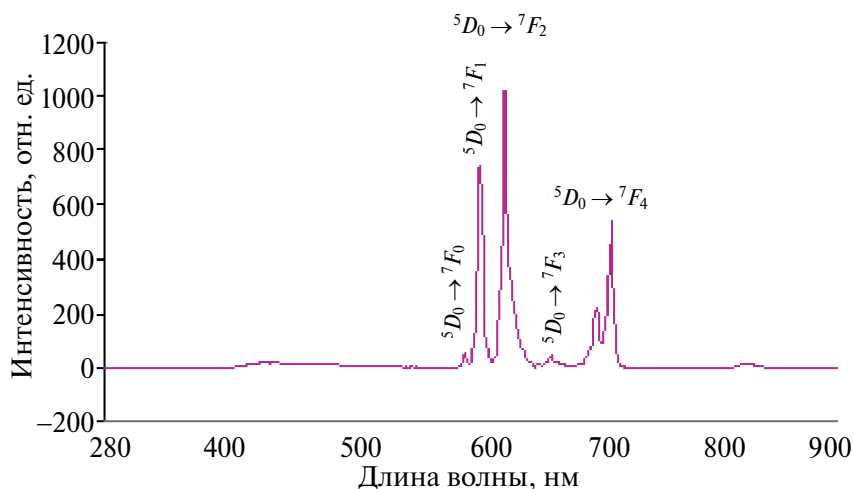


Рис. 6. Спектр люминесценции кристаллического $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (порошок, $\lambda_{\text{в}} = 310 \text{ нм}$) [13].

и симметрии люминесцирующими центрами.

В спектре возбуждения люминесценции (рис. 5, спектр 1) зарегистрирован ряд узких характеристичных для ионов Eu^{3+} полос с максимумами 363, 378, 385, 396, 417, 466 нм, а также серия близко расположенных полос в области $>530 \text{ нм}$ (538, 540 нм). Положение полос возбуждения (рис. 5, спектр 1) совпадает с положением полос в спектре поглощения (вставка к рис. 4). Это указывает на связь наблюдаемой люминесценции с поглощением энергии непосредственно ионами Eu^{3+} . Плохое разрешение в диапазоне длин волн 370–390 нм объясняется наложением полос, относящихся непосредственно к ионам Eu^{3+} , и полос, связанных с матрицей, в которой они находятся. В этом случае можно говорить о переносе энергии, поглощенной координационно связанными с ионами Eu^{3+} карбонильными группами соединений из состава матрицы, на возбужденные уровни энергии ионов Eu^{3+} с последующим выделением этой энергии в виде люминесценции европия.

На рис. 7 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции композита $\text{ПММА}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, зарегистрированные для различной длины волны люминесценции (рис. 7, спектры 1 и 2) и при возбуждении излучением с различной длиной волны (рис. 7, спектры 3–5). При схожести спектральной картины значительно большая интенсивность полос в спектре

люминесценции, зарегистрированном при возбуждении излучением с длиной волны 396 нм (рис. 7, спектр 4), указывает на то, что основная доля люминесцентного излучения обусловлена поглощением энергии, связанным с ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ электронным переходом ионов Eu^{3+} . Практически полное наложение спектральных кривых возбуждения, зарегистрированных для наиболее интенсивных полос люминесценции (596 нм и 618 нм) (рис. 7, спектры 1 и 2) указывает на равновероятное распределение энергии возбуждения между уровнями при возбуждении излучением с различной длиной волны.

На рис. 8 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции композита $\text{ПММА}/\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$. Основные отличия спектров композитов $\text{ПММА}/\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ со спектрами композитов $\text{ПММА}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ наблюдаются в области возбуждения люминесценции (рис. 5 и 8, спектры 1). Они объясняются взаимным влиянием солей. В спектральной области $<390 \text{ нм}$ (рис. 8, спектр 1) наблюдается полоса возбуждения, совпадающая с ниспадающей ветвью полосы в спектре поглощения, связанной с присутствием в составе композита соли свинца (рис. 1 и 2). На ее фоне расположены полосы возбуждения, совпадающие с полосами поглощения ионов Eu^{3+} . Кроме этого, в спектре наблюдается увеличение интенсивности группы близко распо-

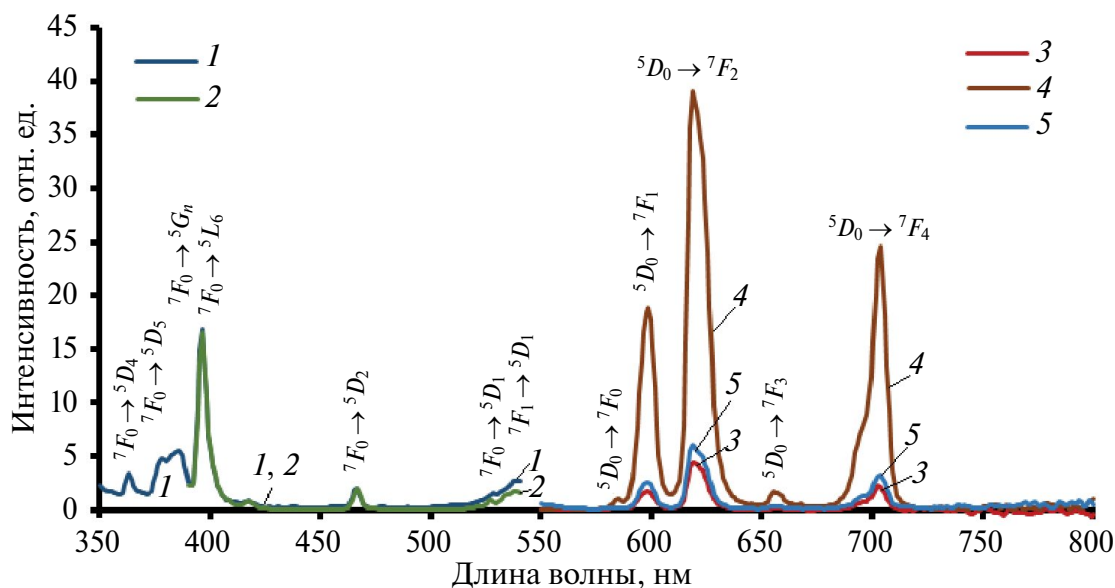


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции (1 и 2) и люминесценции (3–5) композита ПММА/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$: для люминесценции с длиной волны 596 (1) и 615 нм (2), при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 370 (3), 395 (4) и 466 нм (5); концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 6.2$ мас. %).

ложенных полос при длинах волн >500 нм, связанных с ионами Eu^{3+} . Увеличение их интенсивности, как и появление широкой полосы в спектре возбуждения при длинах волн <390 нм (рис. 8, спектр 1), связанной с ионами Pb^{2+} , указывает на участие ионов Pb^{2+} в формировании энергетического потока на уровнях ионов Eu^{3+} . Принимая во

внимание отмеченное ранее влияние карбонильных групп в составе ПММА и трифторацетат-ионов на спектр возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} , результирующий энергетический поток, проходящий по уровням ионов Eu^{3+} , можно связать с их собственным поглощением энергии; с энергией, переданной им с возбужденных уров-

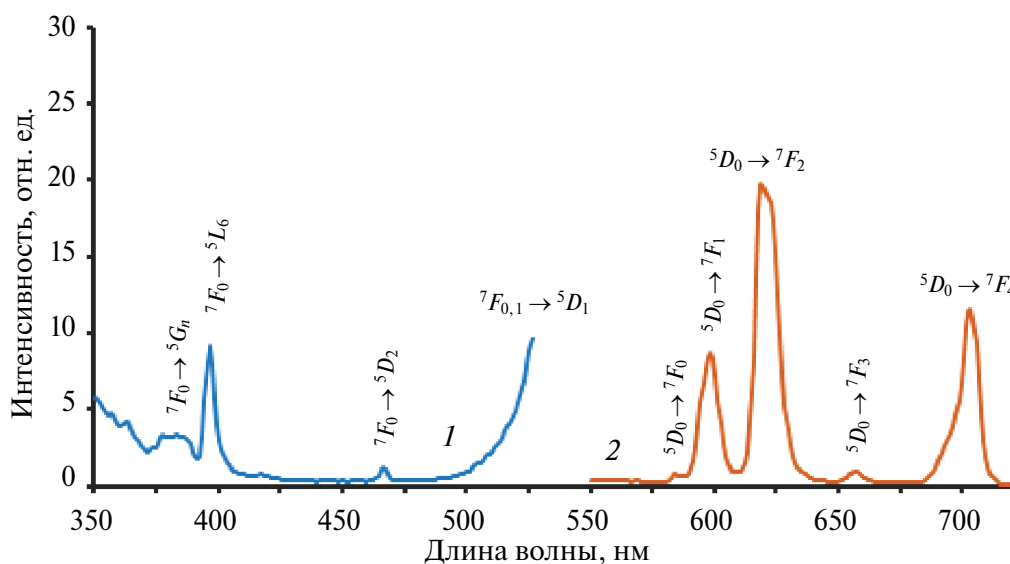


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции для люминесценции с длиной волны 596 нм (1) и люминесценции при возбуждающем излучении с длиной волны 395 нм (2) композита ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; концентрация соли свинца (ионов свинца) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Pb}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 9.6$ мас. %), концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 5.0$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 1.6$ мас. %).

ней матрицы, поглощенной карбонильными группами ПММА и трифторацетат анионов; а также с энергией, поглощенной ионами Pb^{2+} в спектральной области 300 – 400 нм. Часть этого потока, преобразованную в люминесцентное излучение ионов Eu^{3+} , наблюдаем в спектре возбуждения композиции в виде спектральных полос (рис. 8, спектр 1).

Спектры люминесценции композитов ПММА/ $Eu(CF_3COO)_3$ и ПММА/ $Pb(CF_3COO)_2, Eu(CF_3COO)_3$ (рис. 5 и 8) по положению максимумов и относительной интенсивности полос практически идентичны. Меньшая интенсивность полос в спектре люминесценции ПММА/ $Pb(CF_3COO)_2, Eu(CF_3COO)_3$ (рис. 8, спектр 2) по сравнению с интенсивностью полос в спектре люминесценции композита ПММА/ $Eu(CF_3COO)_3$ (рис. 5, спектр 2) связана с меньшей концентрацией соли европия в составе композита (5 и 20 мас.%). При увеличении концентрации соли европия до 20 мас.% ($C_{Eu} = 6.2$ мас.%) в составе композита ПММА/ $Pb(CF_3COO)_2, Eu(CF_3COO)_3$ наблюдается увеличение интенсивности спектральных полос. Непропорциональное увеличение интенсивности полос в спектрах возбуждения и люминесценции при увеличении концентрации ионов европия (1.6 мас.% → 6.2 мас.%) указывает на усиливающееся влияние ионов Pb^{2+} на люминесценцию. Оно связано с увеличением вероятности близкого пространственного расположения солей в полимерной матрице. Кроме этого, такой эффект может проявиться при образовании локальных областей с высокой концентрацией ионов Eu^{3+} , что также происходит под влиянием соли свинца при формировании композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано сохранение общих закономерностей в проявлении свойств металлосодержащих полиакрилатных композитов данного вида. Установлена не характерная для ПММА функциональность, проявляющаяся после совместного введения в его состав солей свинца в концентрациях до 83 мас.% соли (40 мас.% ионов свинца) и европия

в концентрациях до 20 мас.% соли (6.2 мас.% ионов европия) при сохранении базового светопропускания композитов при длинах волн >450 нм, не уступающего пропусканию “чистого” ПММА (92 %, <5 мм). Приобретенная функциональность ПММА после введения в его состав соли свинца заключается в увеличении показателя преломления и поглощении рентгеновского излучения, которое при максимальной концентрации свинца (40 мас.% ионов свинца) сопоставимо с поглощением промышленных свинцовых стекол (свинцовый эквивалент 0.01). Приобретенная функциональность ПММА после введения в его состав соли европия заключается в селективном поглощении электромагнитного излучения с длинами волн в диапазоне 350–550 нм и в люминесценции в красной области спектра. Взаимное влияние солей при их одновременном введении в ПММА проявилось в переносе энергии поглощения матрицы (ПММА, ионы Pb^{2+} , трифторацетат-ионы) на уровни энергии ионов Eu^{3+} с последующем выделением ее части в виде люминесценции. Негативное влияние ионов Pb^{2+} при их высокой концентрации, или при высоком суммарном содержании ионов Pb^{2+} и Eu^{3+} в составе композита, проявилось в нарушении линейности зависимости $I_{\lambda} = f(C_{Eu})$. Это связано с близким пространственным расположением ионов Pb^{2+} и Eu^{3+} в полимерной матрице при их высоких концентрациях, а также возможным образованием локальных областей с высоким содержанием ионов Eu^{3+} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по инициативной научно-исследовательской тематике (Тематический план инициативных научно-исследовательских работ Алтайского государственного университета на 2021 – 2025 г.г., приказ № 100/п от 04.02.2021 г.г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. 545 с.
2. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 419 с.
3. *Серова В.Н.* Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: Изд-во КГТУ, 2010. 540 с.
4. *Okamoto Y.* Synthesis, Characterization and Applications of Polymers Containing Lanthanide Metals // *J. Macromol. Sci.* 1987. V. A 24. № 3–4. P. 455–477.
5. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С.* Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
6. *Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М.* Нанокристаллы полупроводников в полимерной матрице – новые оптические среды // *Оптика и спектроскопия.* 1992. Т. 72. Вып. 4. С. 1026–1032.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
8. *Джардималиева Г.И.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Черногоровка: Ин-т проблем хим. физики РАН. 2009. 52 с.
9. *Смагин В.П.* Оптически прозрачные металлсодержащие полимерные материалы // *Обзорный журн. по химии.* 2013. Т. 3. № 2. С. 180–195. <https://doi.org/10.1134/S2218114813020036>
10. *Карасев В.Е., Петроченкова Н.В.* Лантаноидсодержащие полимеры. Владивосток: Дальнаука, 2005. 194 с.
11. *Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В.* Методика синтеза и оптические свойства нанокомпозиций CdS – полиметилметакрилат // *Изв. вузов. Физика.* 2006. № 12. С. 81–85.
12. *Галяметдинов Ю.Г., Сагдеев Д.О., Воронкова В.К. и др.* Парамагнитные квантовые точки Mn: CdS/ZnS: синтез, люминесценция, магнитные свойства // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. Т. 67. № 1. С. 172–175.
13. *Смагин В.П., Мокроусов Г.М.* Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. (<http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/read.7book?sequence=1>)
14. *Mukherjee P., Shade Ch.M., Yingling A.M. et al.* Lanthanide Sensitization in II–VI Semiconductor Materials: A Case Study with Terbium(III) and Europium(III) in Zinc Sulfide Nanoparticles // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. № 16. P. 4031–4041. <https://doi.org/10.1021/jp109786w>
15. *Mukherjee P., Sloan R.F., Shade Ch.M.* Post-synthetic Modification of II–VI Nanoparticles to Create Tb³⁺ and Eu³⁺ Luminophores // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. № 27. P. 14451–14460. <https://doi.org/10.1021/jp404947x>
16. *Liang Z., Mu J., Han L., Yu H.* Microbe-Assisted Synthesis and Luminescence Properties of Monodispersed Tb³⁺-Doped ZnS Nanocrystals // *J. Nanomater.* 2015. P. 19303. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/519303>
17. *Debnath G.H., Mukherjee P., Waldeck D.H.* Optimizing the Key Variables to Generate Host Sensitized Lanthanide Doped Semiconductor Nanoparticle Luminophores // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 26495–26517. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07548>
18. *Tuan C.A., Yen V.H., Cuong K.C. et al.* Optical Properties and Energy Transfer Mechanism of Eu³⁺, Ce³⁺ Doped and Co-doped ZnS Quantum Dots // *J. Lumin.* 2021. V. 236. P. 118106. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118106>
19. *Ельяшевич М.А.* Спектры редких земель. М.: Гостехиздат, 1953. 456 с.
20. *Dieke G.H.* Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystals. N.Y.: Interscience, 1968. 401 с.
21. *Смагин В.П., Еремина Н.С., Исаева А.А., Ляхова Ю.В.* Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат: CdS:Ln(III) // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53. № 3. С. 252–259. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17030083>
22. *Смагин В.П., Еремина Н.С., Леонов М.С.* Спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат/ZnS:Eu(III), Tb(III) // *Неорганические материалы.* 2018. Т. 54. № 2. С. 115–123. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1802001X>
23. *Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Баталов А.П.* Радиационная и термическая

- устойчивость полиметилметакрилата, модифицированного ионами редкоземельных элементов // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1999. Т. 41. № 4. С. 711–714.
24. Буянов А.В., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Смагин В.П. Спектральные свойства полиметилметакрилата, модифицированного ионами Nd^{3+} // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1999. Т. 41. № 10. С. 1675–1678
25. Смагин В.П., Исаева А.А., Казаков С.А. Влияние наноразмерных частиц легированного сульфида кадмия на термические и оптические свойства полиметилметакрилата // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2023. Т. 65. № 2. С. 142–150. <https://doi.org/10.31857/S2308113923700432>
26. Larionov S.V., Kirichenko V.N., Rastorguev A.A. *et al.* Perfluorinated Europium(III) Carboxylates: Synthesis and Properties // *Russ. J. Coord. Chem.* 1997. V. 23. № 6. P. 432–438.
27. Романенко Г.В., Соколова Н.П., Ларионов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура тригидрата трис(трифторацетато)диспрозия (III) // *Журнал структурной химии*. 1999. Т. 40. № 2. С. 387–392.
28. Расторгуев А.А., Ремова А.А., Романенко Г.В., Соколова Н.П., Белый В.И., Ларионов С.В. Димерная структура $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и особенности ее электронного строения по данным люминесцентного анализа // *Журнал структурной химии*. 2001. Т. 42. № 5. С. 907–916.
29. Белый В.И., Расторгуев А.А., Ремова А.А. и др. Изомерия в димере тригидрата трифторацетата тербия (III) // *Журнал структурной химии*. 2002. Т. 43. № 4. С. 634–641.
30. Устинова О.М., Устинов А.Ю. Определение показателей преломления и коэффициентов дисперсии жидкостей при помощи рефрактометра. Владивосток: Дальневост. федеральный университет, 2016. 16 с.
31. Кочанова А.С., Эйсмонт Н.Г. Оценка эффективности методов определения плотности твердых тел неправильной формы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2022. С. 129–133.