

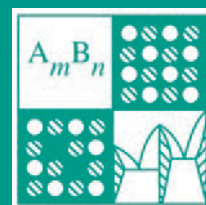
Том 60, Номер 7

ISSN 0002-337X

Июль 2024



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 7, 2024

Влияние состава на перенос заряда в монокристаллах твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

С. М. Асадов, С. Н. Мустафаева 787

Влияние легирования празеодимом на кристаллическую структуру и край оптического поглощения соединения TiGaS_2

П. Г. Исмаилова, Н. З. Гасанов, А. А. Гаджиева, К. М. Гусейнова 797

Влияние механоактивации на термическое окисление сфалерита

Р. И. Гуляева, К. В. Пикулин, С. Х. Эстемирова, С. В. Сергеева 803

Временная динамика экситонной и рекомбинационной люминесценции квантовых точек CdTe/SiO_2 (ядро/оболочка)

Д. С. Дайбаге, О. В. Овчинников, М. С. Смирнов, С. А. Амброзевич, И. А. Захарчук, А. В. Осадченко, А. С. Селюков 811

Индукционная потоковая левитация как новый подход к синтезу наноразмерного карбида титана

Е. С. Докин, А. Н. Марков, А. А. Капинос, П. П. Грачев, А. В. Емельянов, З. А. Маркин, А. В. Поплавский, К. А. Чередниченко, А. Н. Петухов, А. В. Воротынцев 819

Синтез наночастиц карбида железа в непрерывном режиме методом индукционной потоковой левитации

А. А. Капинос, А. Н. Марков, Е. С. Докин, П. П. Грачев, А. В. Емельянов, А. В. Поплавский, К. А. Чередниченко, И. А. Фанар, А. Н. Петухов, А. В. Воротынцев 825

Структура, жаростойкость, коррозионная и трибологическая характеристики покрытий, приготовленных электроискровым осаждением порошков Ni и Al на сталь 35

А. А. Бурков, М. А. Кулик 833

Гидридные фазы на основе высокоэнтропийных сплавов $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, $0 < x < 1$

С. А. Лушников, Т. В. Филиппова, С. В. Митрохин 846

Синтез гибридных золотосодержащих наночастиц $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au с использованием метода анионообменного осаждения

А. Ю. Павликов, С. В. Сайкова, Д. В. Карпов, А. С. Самойло 854

Влияние пористой структуры стекла на формирование двулучепреломляющих областей фемтосекундными лазерными импульсами

С. С. Федотов, Ю. В. Михайлов, А. С. Липатьев, Р. Р. Сайфутяров, Т. О. Липатьева, П. И. Иванов, И. С. Глебов, В. Н. Сигаев 869

Стабилизация полярного состояния KNO_3 в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$

А. В. Павлов, Е. В. Стукова, С. В. Барышников 876

Влияние лантана на теплоемкость и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий

И. Н. Ганиев, С. С. Савдуллоева, С. У. Худойбердизода

882

Синтез наноразмерного пентаборида димолибдена при взаимодействии аморфного бора с молибденом в ионных расплавах

А. А. Винокуров, Н. Н. Дремова, А. В. Иванов, С. П. Шилкин

889

Выбор оптимальных параметров диспергирования минеральных техногенных отходов в шаровой планетарной мельнице

Л. Г. Герасимова, Ю. В. Кузьмич, Е. С. Щукина, Н. А. Яковлева

896

УДК 541.123.3 + 537.226.2

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ ($0 \leq x \leq 1$)

© 2024 г. С. М. Асадов^{1, 2, 3}, С. Н. Мустафаева^{4, *}¹Научно-исследовательский институт “Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия”
Министерства науки и образования Азербайджана, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ 1010 Азербайджан²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности
Министерства науки и образования Азербайджана, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ 1010 Азербайджан³Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф. Нагиева Министерства науки и образования
Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ 1143 Азербайджан⁴Институт физики Министерства науки и образования Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1143 Азербайджан

*e-mail: solmust@gmail.com

Поступила в редакцию 29.04.2024 г.

После доработки 02.08.2024 г.

Принята к публикации 02.08.2024 г.

Синтезированы поликристаллы твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ ($x = 0-1$) и из них методом Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллы. Изучены диэлектрические свойства приготовленных монокристаллических образцов твердых растворов в переменных электрических полях частотой $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Установлены релаксационный характер комплексной диэлектрической проницаемости, природа диэлектрических потерь, а также прыжковый механизм переноса заряда в образцах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$. Показано, что в образцах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ с увеличением x проводимость, среднее расстояние и время прыжков носителей заряда по локализованным состояниям в запрещенной зоне уменьшаются, а энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний и их концентрация увеличиваются.

Ключевые слова: $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$, монокристаллы, диэлектрическая проницаемость, проводимость, частотная дисперсия, диэлектрические потери

DOI: 10.31857/S0002337X24070018, EDN: LRGDHK

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы TiGaS_2 и TiGaSe_2 имеют высокую фоточувствительность [1, 2], эффект памяти [3] и в них наблюдается последовательность структурных фазовых переходов [4]. Рентгенографическим методом были обнаружены различные модификации кристаллов TiGaSe_2 [5]. Результаты низкотемпературных рентгенографических исследований монокристаллов TiGaS_2 и TiGaSe_2 приведены в работе [6].

Изучена дисперсия показателя преломления в кристаллах $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.02$) и $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$) методом ин-

терференции [7]. В кристаллах, исследованных при длинах волн, превышающих соответствующие экситонные пики, имеются области аномальной дисперсии; предлагается объяснение этого явления. Изучена прыжковая проводимость монокристаллов TiGaS_2 как на постоянном [8], так и на переменном токе [9].

Результаты изучения влияния γ -радиации [10] и электронного облучения [11] на проводимость и электрические характеристики монокристаллов TiGaS_2 показали следующее. Ионизирующее излучение с ростом дозы приводит к значительному увеличе-

нию удельной электропроводности и уменьшению диэлектрической проницаемости TiGaS_2 в области температур 80–320 К.

Таким образом, слоистые соединения типа TiGaX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$) [1–11] и твердые растворы на их основе $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ [12, 13] перспективны для использования в качестве активных элементов полупроводниковых оптоэлектронных устройств видимого диапазона. Прямая и непрямая запрещенные зоны (E_g) TiGaSe_2 составляют 2.08 и 1.93 эВ соответственно [14]. Для TiGaSe_2 в работе [15] приведены следующие данные для E_g : 1.95 эВ для не прямой запрещенной зоны и 2.11 эВ для прямой запрещенной зоны. E_g соединения TiGaS_2 при 10 К составляет 2.62 эВ [16], а оптическая не прямая и прямая запрещенные зоны – 2.45 и 2.63 эВ [17]. Кристаллы TiGaSe_2 и TiGaS_2 имеют слоистую структуру и характеризуются анизотропией физических свойств. Кристаллы TiGaSe_2 и TiGaS_2 могут быть изготовлены в виде двумерных (2D) слоистых структур благодаря слабым силам Ван-дер-Ваальса между соседними монослоями. TiGaSe_2 и TiGaS_2 являются полупроводниками p -типа. Измерения фотопроводимости и удельного электросопротивления показали наличие акцепторных состояний, например, для TiGaSe_2 – это уровни с энергией 0.21–0.43 эВ выше валентной зоны. Эти акцепторные состояния относятся к структурным дефектам и примесям [15, 18]. Сопротивления TiGaSe_2 при комнатной температуре анизотропны ($\rho_{\perp} / \rho_{\parallel} \approx 10^5$): значения удельного сопротивления вдоль плоскости $\rho_{\parallel} = 2.7\text{--}2 \times 10^4$ Ом см [15, 18, 19], поперек плоскости $\rho_{\perp} = 10^4\text{--}10^{10}$ Ом см [15, 19, 20]. TiGaSe_2 имеет следующие значения подвижности носителей тока: 23–99 см²/(Вс) для электронов [19] и 61–65 см²/(Вс) для дырок [15, 18, 19].

Получены слоистые легированные кристаллы как на основе TiGaS_2 [21–35], так и на основе TiGaSe_2 [36–40]. Регулируя в составе $\text{TiGaS}_2\text{--TiGaSe}_2$ соотношение S и Se, можно настроить постоянные решетки и ширину запрещенной зоны для создания оптоэлектронных устройств. Исследования кристаллов твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ показали, что они характеризуются замет-

ным изменением физических свойств в зависимости от состава [12, 13] и интенсивным спектром фотолюминесценции в видимом диапазоне для всех составов.

Экспериментальные результаты показывают изменение физических характеристик образцов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при изменении их состава и толщины. Значения физических параметров твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ (ширины запрещенной зоны, проводимости, диэлектрической проницаемости) могут как уменьшаться, так и повышаться с увеличением концентрации Se.

Цель настоящей работы – изучение влияния состава полученных твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ ($x = 0\text{--}1$) на их диэлектрические характеристики и установление механизма переноса заряда в них в переменных электрических полях радиочастотного диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сначала по известной методике синтезировали TiGaS_2 и TiGaSe_2 [30–35, 38, 39]. В качестве исходных компонентов использовали: Ti (Тл00), Ga (Ga 5N), Se (ОСЧ 15-2), S (ОСЧ 16-5). Стехиометрические количества соответствующих элементов (компонентов) взвешивались и помещались в кварцевую ампулу для синтеза тройных соединений TiGaS_2 и TiGaSe_2 . Поликристаллы TiGaS_2 и TiGaSe_2 получали сплавлением исходных компонентов в вакуумированных до 10^{-3} Па кварцевых ампулах в электропечи. Исходные компоненты в ампулах нагревали на 5 К выше температур плавлений (T_m) соединений TiGaS_2 ($T_m = 1170 \pm 1$ К) и TiGaSe_2 ($T_m = 1077 \pm 1$ К). Ампулы выдерживали 2 ч при этих T_m и затем температуру понижали до 1010 К и выдерживали в течение 5–7 ч. После этого ампулы с синтезированными веществами TiGaS_2 и TiGaSe_2 охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Завершенность синтеза образцов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$, их гомогенность и индивидуальность контролировали методом дифференциального термического анализа с помощью анализатора STA 449 F3 Jupiter и методом рентгенофазового анали-

за. Рентгенограммы образцов были получены на дифрактометре типа D8-ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Твердые растворы $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ ($x = 0-1$) синтезировали из взятых в стехиометрических соотношениях соединений TiGaS_2 и TiGaSe_2 . Образцы заданных составов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ навеской загружали в кварцевые ампулы, которые вакуумировали до 10^{-3} Па и запаивали. Синтез поликристаллических образцов твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ проводили в вышеуказанных условиях получения TiGaS_2 и TiGaSe_2 .

Монокристаллы выращивали методом Бриджмена–Стокбаргера из полученных поликристаллов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$. Стехиометрические количества $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ взвешивались и помещались в кварцевые ампулы для выращивания. Затем ампулы вакуумировали до давления 10^{-3} Па, герметизировали и помещали в вертикальную двухзонную (первая зона “горячая”, вторая – “холодная”) печь. Для выращивания чистых кристаллов TiGaS_2 и TiGaSe_2 температуры первой и второй зон печи устанавливались равными 1173, 1063 К для TiGaS_2 и 1077, 1057 К для TiGaSe_2 соответственно. В этих условиях проводили выращивание твердых растворов. Скорость перемещения ампулы с твердым раствором $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ в печи составляла 0.3–0.5 см/ч, а градиент температуры у фронта кристаллизации – 25 ± 2 К.

Диэлектрические коэффициенты образцов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ ($x = 0-1$) измерены резонансным методом [30–33, 41]. Диапазон частот переменного электрического поля составлял 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц.

Монокристаллические образцы $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ для электрических измерений были изготовлены в виде плоских конденсаторов. В качестве электродов к образцам использована серебряная паста. Диэлектрические свойства образцов измерены в направлении, перпендикулярном слоям кристаллов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$. Толщина изученных образцов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ составляла от 0.03 до 0.08 см. Все диэлектрические измерения проведены при 298 К. Воспроизводимость положения резонанса

составляла по емкости ± 0.2 пФ, а по добротности ($Q = 1/\text{tg}\delta$) ± 1.0 – 1.5 деления шкалы. При этом наибольшие отклонения от средних значений составляли: 3–4% для ϵ и 7% для $\text{tg}\delta$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрические свойства и электропроводность выращенных монокристаллов твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ измеряли на переменном токе. Образцы $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ ($0 \leq x \leq 1$) в условиях эксперимента находились в параэлектрической фазе. Рентгенограммы образцов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при комнатной температуре показывают, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. Данные РФА исходных соединений TiGaS_2 и TiGaSe_2 согласуются с данными [19, 24, 39, 42]. В качестве примера на рис. 1 приведены рентгенограммы TiGaS_2 и TiGaSe_2 . На основе рентгеновских данных мы определили параметры решетки $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$. Образцы имеют моноклинную сингонию (пр. гр. $C/2c$, $Z = 16$, № 15), параметры элементарной ячейки меняются в интервале от $a = 10.299 \text{ \AA}$, $b = 10.284 \text{ \AA}$, $c = 15.175 \text{ \AA}$, $\beta = 99.603^\circ$ для TiGaS_2 до $a = 15.623$, $b = 10.773$, $c = 10.744$, $\beta = 100.04^\circ$ для TiGaSe_2 .

На рис. 2 приведены частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $x = 0, 0.4, 0.8$ и 1.0 . Видно, что во всем изученном диапазоне частот существенную дисперсию претерпевала ϵ' монокристалла TiGaSe_2 (рис. 2, кривая 1). С увеличением частоты в диапазоне 5×10^4 – 3.5×10^7 Гц значение ϵ' TiGaSe_2 уменьшалось в 4 раза. Такой ход зависимости $\epsilon'(f)$ свидетельствует о релаксационной дисперсии [43]. С увеличением x частотные зависимости ϵ' ослабевали, и для TiGaS_2 диэлектрическая проницаемость практически не зависела от частоты во всем изученном диапазоне частот (рис. 2, кривая 4). Из кривых 2 и 3 на рис. 2 видно, что диэлектрическая проницаемость образцов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ сначала растет с ростом частоты, а затем уменьшается, проходя через минимум, и достигает высо-

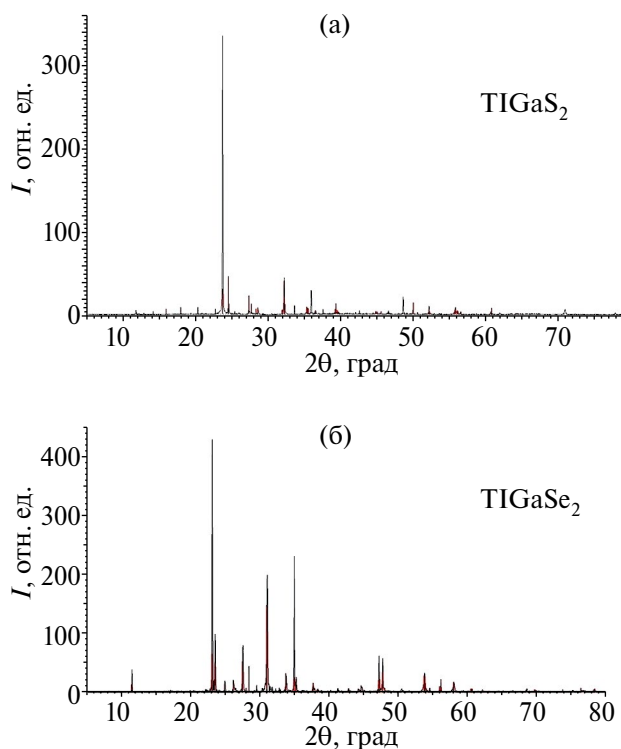


Рис. 1. Рентгенограммы соединений TiGaS_2 (а) и TiGaSe_2 (б) ($T = 298 \text{ K}$).

кочастотного значения. Такое поведение ε' в зависимости от частоты характерно для резонансной дисперсии.

Диэлектрическая проницаемость зависела также от состава кристаллов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$. Ощутимо эта зависимость проявлялась при сравнительно низких частотах. На рис. 3 показана зависимость ε'

от состава твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $f = 5 \times 10^4 \text{ Гц}$. С увеличением x от 0 до 1 ε' уменьшалась от 87.8 до 23.5. При высоких частотах зависимость ε' от состава $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ была слабой. Так, при $f \geq 3.2 \times 10^6 \text{ Гц}$ значения диэлектрической проницаемости монокристаллов TiGaSe_2 и TiGaS_2 почти совпадали (рис. 2).

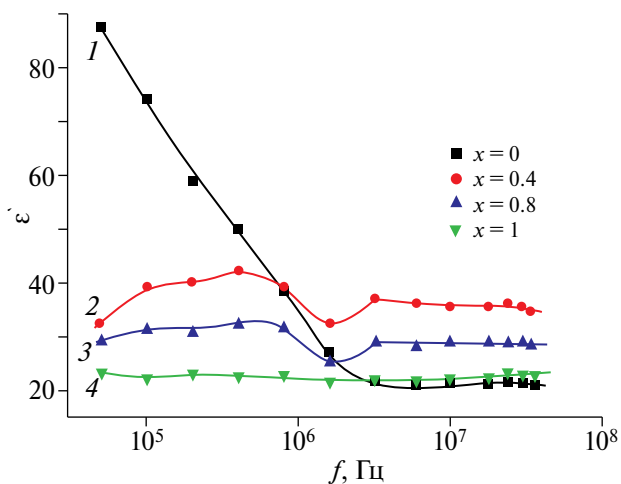


Рис. 2. Частотные зависимости действительной составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4) ($T = 298 \text{ K}$).

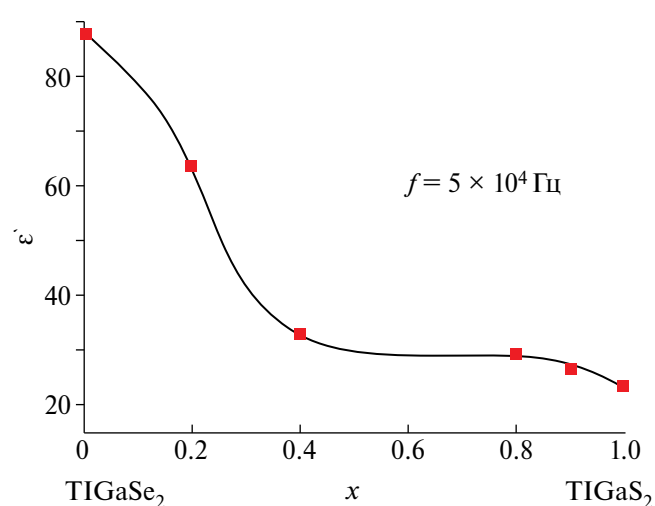


Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости от состава твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $f = 5 \times 10^4 \text{ Гц}$.

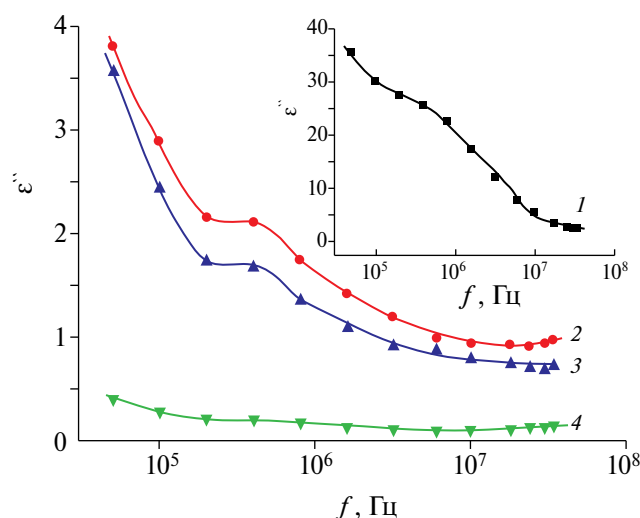


Рис. 4. Частотные зависимости мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4) ($T = 298$ K).

Частотные зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ'' твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ свидетельствуют о релаксационной дисперсии (рис. 4). На рис. 5 приведена зависимость ϵ'' от состава твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $f = 5 \times 10^4$ Гц.

Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ показаны на рис. 6. В монокристалле TiGaSe_2 зависимость $\text{tg}\delta(f)$ проходила через максимум при частоте $f = 1.6 \times 10^6$ Гц с дальнейшим резким спадом (рис. 6, кривая 1). Наличие максимума на кривой $\text{tg}\delta(f)$ свидетельствует о релаксационных потерях [43] в монокристалле TiGaSe_2 . Кривые 2, 3 и 4 на рис. 6 характеризовались гиперболическим спадом, свидетельствующим о потерях, обусловленных сквозной проводимостью. Увеличение x в кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ приводило к уменьшению $\text{tg}\delta$ (рис. 6).

Нами изучена также частотно-зависимая проводимость (σ_{ac}) твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ (рис. 7). Значения σ_{ac} для твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ по мере увеличения x от 0 до 1 в условиях эксперимента снизились примерно на два порядка. На рис. 8 приведена зави-

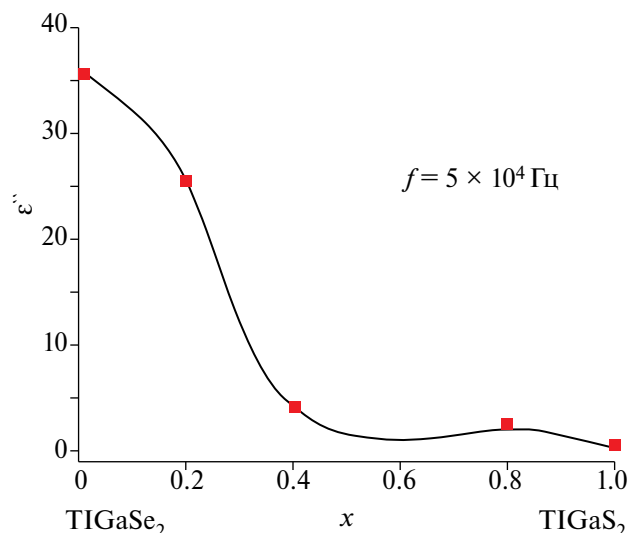


Рис. 5. Зависимость мнимой составляющей комплексной диэлектрической проницаемости от состава твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $f = 5 \times 10^4$ Гц.

симость проводимости твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ от состава при $f = 5 \times 10^4$ Гц.

Во всех изученных твердых растворах на частотной зависимости $\sigma_{ac}(f)$ (рис. 7) наблюдались степенные участки $\sigma_{ac} \sim f^n$. В кристалле TiGaSe_2 вначале имела место зависимость $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$, которая затем становилась пологой. В кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $x > 0$ сублинейные участки $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ сменялись суперлинейными ($n > 1$).

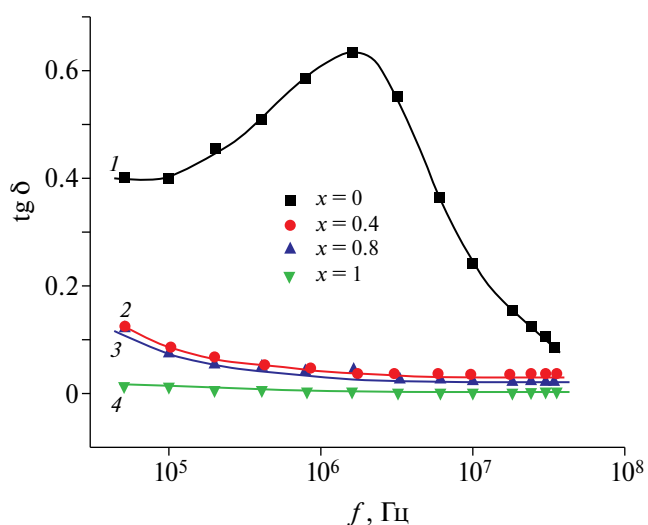


Рис. 6. Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ от частоты при $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4) ($T = 298$ K).

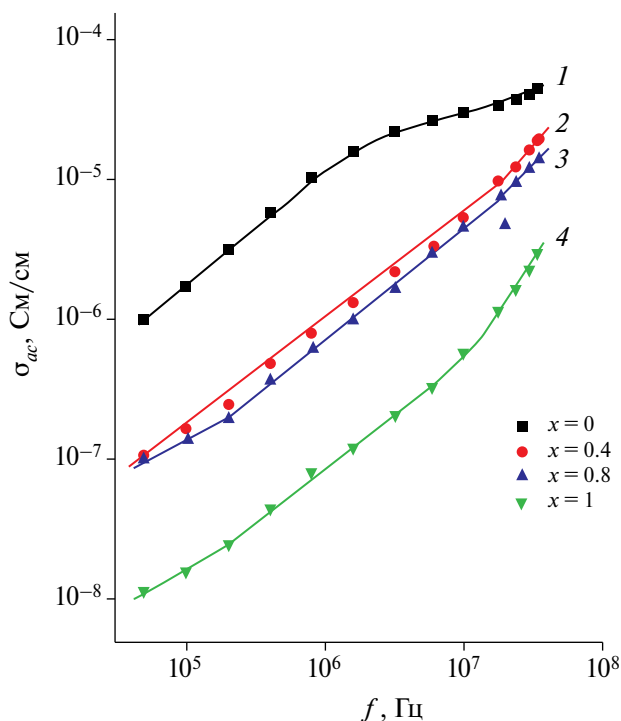


Рис. 7. Частотно-зависимая проводимость кристаллов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ при $x = 0$ (1), 0.4 (2), 0.8 (3) и 1.0 (4) ($T = 298$ K).

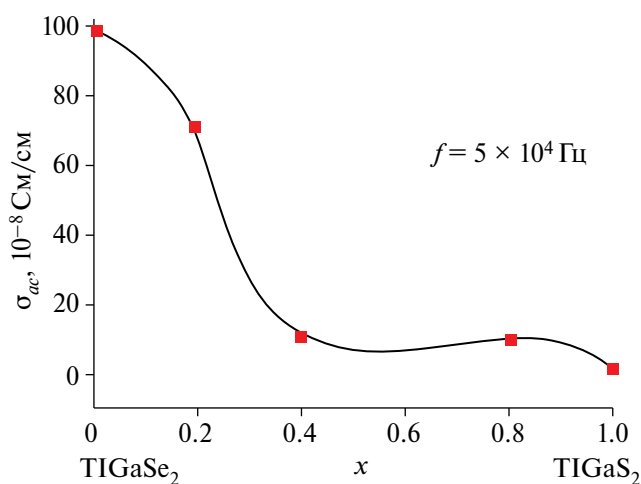


Рис. 8. Зависимость проводимости твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ от состава при $f = 5 \times 10^4$ Гц.

Сублинейная (степенная) частотная зависимость проводимости $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ материала указывает на прыжковый характер транспорта заряда [44]. При этом такая зависимость обычно связывается с прыжками носителей заряда по локализованным состояниям с участием фононов. Это так называемая релаксационная прыжковая проводимость [45]. Вещественная часть про-

водимости при сравнительно низких частотах определяется фононным механизмом, а с ростом частоты внешнего поля преобладающей становится бесфононная прыжковая проводимость. Такая проводимость характеризуется суперлинейной зависимостью $\sigma_{ac} \sim f^n$, где $n > 1$.

В силу сказанного полученный нами закон $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ для кристаллов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным вблизи уровня Ферми [31, 44]. По экспериментально найденным значениям $\sigma_{ac}(f)$ твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ в рамках модели Мотта вычислили плотность состояний на уровне Ферми (N_F):

$$\sigma_{ac}(f) = \frac{\pi^3}{96} e^2 k T N_F^2 a^5 f \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right) \right]^4, \quad (1)$$

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура, N_F — плотность состояний вблизи уровня Ферми, $a = 1/\alpha$ — радиус локализации, α — постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда $\psi \sim e^{-\alpha r}$, v_{ph} — фононная частота (т.е. частота попыток перехода электрона при релаксационной прыжковой проводимости).

Полученные для плотности состояний N_F значения приведены в табл. 1. При вычислениях N_F для радиуса локализации взяты значения: $a = 34 \text{ \AA}$ для TiGaSe_2 [7, 24] и $a = 14 \text{ \AA}$ для TiGaS_2 [8, 9]. Значения v_{ph} для TiGaSe_2 и TiGaS_2 составляли 10^{12} Гц [24, 26].

Согласно теории прыжковой проводимости на переменном токе, расстояние прыжков (R) определяется по следующей формуле [31, 44]:

$$R = \frac{1}{2\alpha} \ln \left(\frac{v_{ph}}{f} \right). \quad (2)$$

Как видно из формулы (2), с ростом частоты характерная длина прыжка уменьшается. Вычисленные по формуле (2) средние расстояния прыжков в области релаксационной прыжковой проводимости ($\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$) в кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ приведены в 3-м столбце табл. 1. Суперлинейный

Таблица 1. Параметры локализованных состояний в монокристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$, полученные из электрических измерений на переменном токе при 298 К

x	$N_F, \text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$	$R, \text{\AA}$	$\tau, \text{с}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$N_t, \text{см}^{-3}$
0	7.5×10^{18}	240	1.2×10^{-6}	0.005	3.8×10^{16}
0.4	2.2×10^{18}	198	1.1×10^{-7}	0.029	6.2×10^{16}
0.8	1.7×10^{19}	82	1.0×10^{-7}	0.053	8.7×10^{17}
1	5.9×10^{18}	81	9.9×10^{-8}	0.15	8.8×10^{17}

характер частотной зависимости вещественной части проводимости при высоких частотах связан с переходом от режима проводимости с переменной (зависящей от частоты) длиной прыжка к режиму с независимой от частоты оптимальной длиной прыжка.

Вычисленное значение R позволило по формуле

$$\tau^{-1} = v_{ph} \cdot \exp(-2aR) \quad (3)$$

определить среднее время прыжков в кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ (4-й столбец в табл. 1).

По формуле [31, 44]

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 \cdot N_F} \quad (4)$$

в кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ оценен разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний (ΔE), а по формуле

$$N_t = N_F \cdot \Delta E \quad (5)$$

вычислена концентрация глубоких ловушек, ответственных за перенос заряда на переменном токе (N_t). Эти значения приведены в 5-м и 6-м столбцах табл. 1.

Из табл. 1 видно, что увеличение x от 0 до 1 в кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ приводит к уменьшению средних значений времени и длины прыжков, а также к увеличению энергетического разброса локализованных вблизи уровня Ферми состояний и концентрации глубоких ловушек, по которым осуществляется перенос носителей заряда в переменных электрических полях.

Таким образом, установлено, что изменение частоты приложенного переменного

электрического поля и состава монокристаллов твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ позволяет изменять диэлектрические коэффициенты и проводимость, а также варьировать параметры локализованных состояний в запрещенной зоне твердых растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из предварительно синтезированных поликристаллов твердых растворов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ ($x = 0-1$) методом Бриджмена–Стокбаргера выращены монокристаллы. Изучены комплексная диэлектрическая проницаемость и проводимость $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ в переменных электрических полях. Выявлена частотная дисперсия действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости (σ_{ac}) монокристаллических образцов $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ в интервале $f = 5 \times 10^4 - 3.5 \times 10^7$ Гц. Установлено, что наряду с потерями, обусловленными сквозной проводимостью, в $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ проявляются также релаксационные потери. Увеличение x в кристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ привело к уменьшению действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости на переменном токе.

В монокристаллах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ имеет место прыжковый механизм переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми. В рамках модели Мотта вычислены параметры локализованных состояний в образцах $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$: плотность состояний вблизи уровня Ферми $N_F = 2.2 \times 10^{18} - 1.7 \times 10^{19} \text{ эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$ и их энергетический

разброс $\Delta E = 0.005\text{--}0.15$ эВ, среднее время $\tau = 9.9 \times 10^{-8}\text{--}1.2 \times 10^{-6}$ с и расстояние прыжков $R = 81\text{--}240$ Å. Увеличение x от 0 до 1 в $(\text{TiGaSe}_2)_{1-x}(\text{TiGaS}_2)_x$ приводило к уменьшению средних значений времени и длины прыжков, а также к увеличению энергетического разброса локализованных вблизи уровня Ферми состояний и концентрации глубоких ловушек в запрещенной зоне, ответственных за перенос носителей заряда в переменных электрических полях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (грант EIF-BGM-4-RFTF1/2017-21/05/1-M-07).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Qasrawi A.F., Gasanly N.M.* Optoelectronic and Electrical Properties of TiGaS_2 Single Crystal // *Phys. Status Solidi A*. 2005. V. 202. № 13. P. 2501–2507.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200521190>
2. *Seyidov M.-H.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F.* Влияние “отрицательного химического” давления на температуры фазовых переходов в слоистом кристалле TlInS_2 // *ФТТ*. 2009. Т. 51. № 12. С. 2365–2370.
3. *Delice S., Isik M., Gasanly N.M.* Thermoluminescence Properties and Trapping Parameters of TiGaS_2 Single Crystals // *J. Lumin.* 2022. V. 244. P. 118714.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118714>
4. *Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф.* Влияние γ -облучения на электропроводность и диэлектрические свойства кристаллов TiGaSe_2 при низких температурах // *ФТТ*. 1998. Т. 40. № 7. С. 1328–1331.
5. *Плющ О.Б., Шелег А.У.* Политипизм и фазовые переходы в кристаллах TlInS_2 и TiGaSe_2 // *Кристаллография*. 1999. Т. 44. № 5. С. 873–877.
6. *Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М.* Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS_2 , TiGaS_2 и TiGaSe_2 // *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2013. № 11. С. 39–42.
7. *Георгобиани А.Н., Матиев А.Х., Хамхоев Б.М.* Дисперсия показателя преломления в кристаллах $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.02$) и $\text{Ti}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$) // *ФТП*. 2005. Т. 39. № 7. С. 811–813.
8. *Мустафаева С.Н., Алиев В.А., Асадов М.М.* Прыжковая проводимость на постоянном токе в монокристаллах TiGaS_2 и TlInS_2 // *ФТТ*. 1998. Т. 40. № 4. С. 612–615.
9. *Мустафаева С.Н.* Частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов слоистых монокристаллов TiGaS_2 // *ФТТ*. 2004. Т. 46. № 6. С. 979–981.
10. *Шелег А.У., Иодковская К.В., Курилович Н.Ф.* Влияние γ -облучения на диэлектрическую проницаемость и электропроводность кристаллов TiGaS_2 // *ФТТ*. 2003. Т. 45. № 1. С. 68–70.
11. *Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Шевцова В.В., Мустафаева С.Н.* Влияние ионизирующего излучения на диэлектрические характеристики монокристаллов TlInS_2 и TiGaS_2 // *ФТТ*. 2012. Т. 54. № 9. С. 1754–1757.
12. *Gasanly N.M.* Compositional Dependence of Refractive Index and Oscillator Parameters in $\text{TiGa}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ Layered Mixed Crystals ($0 \leq x \leq 1$) // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 1. P. 259–263.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.064>
13. *Isik M., Gasanly N.M.* Ellipsometry Study of Interband Transitions in $\text{TiGaS}_{2x}\text{Se}_{2-x}$ Mixed Crystals ($0 \leq x \leq 1$) // *Opt. Commun.* 2012. V. 285. № 20. P. 4092–4096.
<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2012.06.029>
14. *El-Nahass M.M., Sallam M.M., Rahman S.A., Ibrahim E.M.* Optical, Electrical Conduction and Dielectric Properties of TiGaSe_2 Layered Single Crystal // *Solid State Sci.* 2006. V. 8. № 5. P. 488–499.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.10.020>
15. *Johnsen S., Liu Z., Peters J.A., Song J. H., Peter S.C., Malliakas C.D., Cho N.Ki.,*

- Jin H., Freeman A.J., Wessels B.W., Kana-tzidis M.G.* Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe_2 for Radiation Detectors // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. № 12. P. 3120–3128.
<https://doi.org/10.1021/cm200946y>
16. *Song H.-J., Yun S.-H., Kim W.-T.* Photoluminescence Properties of TlGaS_2 and $\text{TlGaS}_2:\text{Er}^{3+}$ Single Crystals // *J. Phys. Chem. Solids.* 1995. V. 56. № 6. P. 787–790.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)00265-7](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)00265-7)
17. *Gasanly N.M.* Coexistence of Indirect and Direct Optical Transitions, Refractive Indices, and Oscillator Parameters in TlGaS_2 , TlGaSe_2 , and TlInS_2 Layered Single Crystals // *J. Korean Phys. Soc.* 2010. V. 57. № 1. P. 164–168.
<https://doi.org/10.3938/JKPS.57.164>
18. *Qasrawi A.F., Gasanly N.M.* Hall Effect, Space-Charge Limited Current and Photoconductivity Measurements on TlGaSe_2 Layered Crystals // *Semicond. Sci. Technol.* 2004. V. 19. № 3. P. 505–509.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/19/3/039>
19. *Shaban H.T.* Measurements of Transport Properties of TlGaSe_2 Crystals // *Mater. Chem. Phys.* 2010. V. 119. № 1–2. P. 131–134.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.034>
20. *Madelung O.* Semiconductors: Data Handbook, 3rd ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. 691 p. ISBN-13 9783540404880
21. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Джаббарлы А.И.* Перенос заряда и термо-э.д.с. в монокристалле $(\text{TlInS}_2)_{0.2}(\text{TlGaTe}_2)_{0.8}$ // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 3. С. 267–271.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15030112>
22. *Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Мамедов А.Н., Алджанов М.А., Керимова Э.М., Наджафзаде М.Д.* Диэлектрические свойства и теплоемкость твердых растворов $(\text{TlInS}_2)_{1-x}(\text{TlGaTe}_2)_x$ // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 8. С. 843–849.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15080059>
23. *Матиев А.Х., Янарсаев А.В., Хамидов М.М.* Дисперсия показателя преломления в кристаллах $\text{Tl}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GaSe}_2$ ($0 \leq x \leq 0.025$) // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 6. С. 718–720.
24. *Мустафаева С.Н., Асадов С.М., Годжаев М.М., Маггеррамов А.Б.* Комплексная диэлектрическая проницаемость и проводимость полученных твердых растворов $(\text{TlGaSe}_2)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ в переменных электрических полях // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 11. С. 1168–1174.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16110105>
25. *Ünlü B.A., Karatay A., Yüksek M., Ünver H., Gasanly N., Elmali A.* The Effect of Ga/In Ratio and Annealing Temperature on The Nonlinear Absorption Behaviors in Amorphous $\text{TlGa}_x\text{In}_{(1-x)}\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) Chalcogenide Thin Films // *Opt. Laser Technol.* 2020. V. 128. P. 106230.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106230>
26. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М., Гасанов Н.З.* Диэлектрические и оптические свойства синтезированных твердых растворов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$ ($x = 0; 0.001; 0.005$ и 0.01) // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 12. С. 1271–1276.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X13120129>
27. *Мустафаева С.Н., Асадов С.М.* Диэлектрические свойства и электропроводность легированного серебром монокристалла TlGaS_2 // *ФТП.* 2018. Т. 52. № 2. С. 167–170.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2018.02.45438.8517>
28. *Karabulut O., Yilmaz K., Boz B.* Electrical and Optical Properties of Co Doped TlGaS_2 Crystals // *Cryst. Res. Technol.* 2011. V. 46. № 1. P. 79–84.
<https://doi.org/10.1002/crat.201000486>
29. *Bakran H., Yakut S., Bozoglu D., Deger D., Ismailova P., Mustafaeva S., Hasanov A., Ulutas K.* The Effect of Fe Content on The Dielectric Properties of $\text{TlGa}_{(0.999)}\text{Fe}_{(0.001)}\text{S}_2$ Thin Films // *Physica B: Condens. Matter.* 2024. V. 685. P. 416031.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.416031>
30. *Мустафаева С.Н.* Диэлектрические свойства монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0.03$) // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 5. С. 530–533.
31. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнова С.С., Джабаров А.И., Лукичев В.Ф.* Электронные, диэлектрические свойства и перенос заряда в монокристалле $\text{TlGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ на постоянном и переменном токе // *ФТТ.* 2022. Т. 64. № 4. С. 428–436.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52182.251>
32. *Асадов С.М., Мустафаева С.Н.* Механизм переноса заряда в $\text{TlSb}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.03$) на переменном токе // *Неорган. ма-*

- териалы. 2017. Т. 53. № 12. С. 1257–1261. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17120028>
33. Асадов С.М., Мустафаева С.Н. Диэлектрические потери и перенос заряда в легированном сурьмой монокристалле TiGaS_2 // ФТТ. 2018. Т. 60. № 3. С. 495–498. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45551.266>
 34. Асадов М.М., Кязимов С.Б., Гасанов Н.З. Фазовая T - x -диаграмма системы TiGaS_2 – TiFeS_2 и ширина запрещенной зоны монокристаллов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$ ($0 \leq x \leq 0.01$) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1110–1113.
 35. Мустафаева С.Н. Влияние частоты на электрические и диэлектрические свойства монокристаллов $(\text{TiGaS}_2)_{1-x}(\text{TiInSe}_2)_x$ ($x = 0.005, 0.02$) // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 145–148.
 36. Георгобиани А.Н., Матиев А.Х., Хамхоев Б.М. Диаграмма состояния системы TiGaSe_2 – CuGaSe_2 // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 2. С. 1168–1170.
 37. Матиев А.Х., Янарсаев А.В., Успажигов Р.Т., Евтеева Р.М. T - x -диаграмма системы TiGaSe_2 – AgGaSe_2 // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 730–732. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15070118>
 38. Мустафаева С.Н., Асадов М.М. Влияние состава кристаллов $\text{TiGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{Se}_2$ на их диэлектрические характеристики и параметры локализованных состояний // ФТТ. 2013. Т. 55. № 12. С. 2346–2350.
 39. Мустафаева С.Н., Асадов С.М. Диэлектрические свойства и проводимость кристаллов $(1-x)\text{TiGaSe}_2$ $x\text{Tm}$ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 7. С. 662–667. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070023>
 40. Yoon C.S., Kim B.H., Cha D.J., Kim W.T. Electrical and Optical Properties of TiGaSe_2 and $\text{TiGaSe}_2\text{:Co}$ Single Crystals // Jpn. J. Appl. Phys. 1993. V. 32. Suppl. 3. P. 555–557. <https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S3.555>
 41. Мустафаева С.Н. Методика измерения проводимости высокоомных материалов на переменном токе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 74–79.
 42. Delgado G.E., Mora A.J., Pérez F.V. González J. Crystal Structure of the Ternary Semiconductor Compound Thallium Gallium Sulfide, TiGaS_2 // Phys. B. 2007. V. 391. № 2. P. 385–388. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.10.030>
 43. Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М.: Высш. школа, 1986. 368 с.
 44. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. OUP Oxford, 2012. 590 p. ISBN: 9780199645336
 45. Ормонт М.А. Смена механизма переноса в области перехода от сублинейности к суперлинейности частотной зависимости проводимости неупорядоченных полупроводников // ФТП. 2015. Т. 49. № 10. С. 1314–1319.

УДК 538.915; 539.26; 54.055

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ПРАЗЕОДИМОМ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И КРАЙ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ TiGaS_2

© 2024 г. П. Г. Исмаилова^{1, *}, Н. З. Гасанов¹, А. А. Гаджиева¹, К. М. Гусейнова²

¹Институт физики им. академика Г. М. Абдуллаева Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ-1143 Азербайджан

²Сумгаитский государственный университет Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
43-й квартал, ул. Баку, 1, Сумгаит, AZ-5008 Азербайджан

*e-mail: p.ismayilova@physics.science.az

Поступила в редакцию 19.05.2024 г.

После доработки 12.07.2024 г.

Принята к публикации 15.07.2024 г.

Выращены монокристаллы твердых растворов на основе слоистого полупроводникового соединения TiGaS_2 с добавлением до 2 мол.% редкоземельного элемента празеодима, получены их дифрактограммы. Исследован край оптического поглощения твердых растворов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ в температурном интервале 100–200 К. Изучена температурная зависимость положения краевого экситонного пика для всех составов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$.

Ключевые слова: полупроводник, твердый раствор, дифрактограмма, экситон

DOI: 10.31857/S0002337X24070025, EDN: LQZFNL

ВВЕДЕНИЕ

К полупроводниковым материалам относятся низкоразмерные халькогениды со слоистой и цепочечной структурами. Кристаллы типа $\text{TiA}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ ($\text{A} - \text{In, Ga}$; $\text{B} - \text{S, Se, Te}$) обладают как полупроводниковыми, так и сегнетоэлектрическими свойствами [1]. К этой группе кристаллов относится слоистое полупроводниковое соединение TiGaS_2 . В литературе (см., например, [2, 3]) широко представлены его физические свойства, среди которых надо отметить оптическую прозрачность в ближнем ИК-диапазоне, эффект памяти, высокую фото- и рентгеновскую чувствительность [4–6]. Соединение TiGaS_2 кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами решетки $a = 10.299 \text{ \AA}$, $b = 10.284 \text{ \AA}$, $c = 15.175 \text{ \AA}$, $\beta = 99.603^\circ$ [7]. Слои в TiGaS_2 строятся с помощью полиэдров Ga_4S_{10} , состоящих из четырех координационных тетраэдров галлия GaS_4 , раз-

мещенных по алмазному закону вокруг центрального пустого октаэдра S_6 . Кроме того, полиэдры Ga_4S_{10} сочленяются общими вершинами (атомы серы) с другими полиэдрами и образуют слой, параллельный плоскости (001). Два таких слоя расположены в ячейке вдоль (001). Ионы таллия располагаются в тригональных призмах. Сдвиг соседних слоев приводит к общей моноклинной элементарной ячейке кристалла с пр. гр. C_c .

Весьма перспективно легирование кристаллов группы $\text{TiA}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ редкоземельными элементами (РЗЭ) [8]. В работе [9] рассчитаны зонная структура, плотность состояний и электронные свойства TiGaS_2 , содержащего неодим. Сравнение зонной структуры монокристаллов TiGaS_2 и $\text{TiGaS}_2:\text{Nd}^{3+}$ указывает на уменьшение E_g в результате легирования TiGaS_2 неодимом, что связывается авторами с компенсацией первоначально

существовавших электрически активных примесных центров энергетическими уровнями ионов неодима.

Ширина запрещенной зоны (E_g) в полупроводниковом кристалле TiGaS_2 демонстрирует редкую особенность: она растет с ростом температуры в широком интервале от 0 до (как минимум) 300 К. Край поглощения TiGaS_2 формируется прямой экситонной линией, которую удается наблюдать вплоть до температуры 200 К [10]. Все это вызывает интерес к исследованию края оптического поглощения твердых растворов $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$, полученных внедрением в матрицу TiGaS_2 празеодима.

Целью настоящей работы явилось выращивание монокристаллов TiGaS_2 , легированных празеодимом с концентрацией до 2 мол.%, определение параметров кристаллической решетки полученных твердых растворов $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$, а также низкотемпературные измерения края оптического поглощения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердые растворы $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ (1, 0.5 и 2 мол.% Pr) синтезированы методом прямого сплавления элементов высокой чистоты (99.999%), взятых в стехиометрическом соотношении, в кварцевой ампуле, вакуумированной до остаточного давления 10^{-3} Па. 2/3 длины ампулы в горизонтальном положении помещали внутрь печи. Горизонтальное размещение ампулы позволяет увеличить поверхность сплава и тем самым ускорить процесс синтеза. Для предотвращения взрыва ампулы температуру печи повышали постепенно со скоростью 5 К/мин до 390 К, температуры плавления летучего компонента (S). Выдерживание ампулы при такой температуре некоторое время (5–6 ч) помогает получить однородный кристалл. Затем температуру в печи поднимали выше температуры плавления соединения TiGaS_2 (1165 ± 15 К). При этой температуре расплав выдерживали около 5 ч, чтобы остатки элементов полностью растворились. Поскольку температура внешней части ампулы относительно низкая, летучий компонент, испарившись, конденсируется

на холодной стенке ампулы и возвращается в высокотемпературную зону, что не позволяет внутреннему давлению подняться до давления насыщенного пара.

После синтеза поликристаллы проверяли на однофазность методами рентгенофазового и микроструктурного анализов. Измерения проводились на приборе BRUKER XRD D2-PHASER. Точность определения угла составляла 0.1° , погрешность подсчета импульсов равнялась 6. Классификацию и анализ дифрактограмм проводили с помощью программ EVA и TOPAZ-4.2.

Монокристаллы твердых растворов $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера [11]. Обнаружено ухудшение расслоения монокристаллов по мере увеличения в них концентрации Pr. Так, если монокристалл TiGaS_2 легко расслаивается и позволяет изготавливать образцы для оптических измерений с идеальными зеркальными поверхностями, не требующими дальнейшей обработки, то с монокристаллом $\text{TiGaS}_2\langle 2\% \text{ Pr} \rangle$, невзирая на слоистую структуру, проделать данную операцию значительно труднее.

Для изучения спектров оптического поглощения кристаллов TiGaS_2 и $\text{TiGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ (0.1, 0.5, 2%) образцы скалывались от монокристаллического слитка и имели форму тонких пластинок с толщиной от 20 до 120 мкм. Свет направлялся на образцы параллельно кристаллографической оси c . Исследования спектров оптического пропускания проводились при помощи установки на основе монохроматора МДР-23 и азотного криостата вакуумного типа с диапазоном температур 100–300 К (точность стабилизации ± 0.5 К). Приемником излучения служил ФЭУ-100. Разрешение установки составляло $2\text{ \AA}$. Погрешность измерения энергий падающих фотонов не превышала 1 мэВ.

Для вычисления коэффициента оптического поглощения α в интервале от 10 до 10^4 см $^{-1}$ измеряли интенсивность светового пучка, прошедшего через образцы различных толщин, причем для охвата всего интервала его разбивали на 2 участка и учитывали пропускание двух пар образцов соответствующих толщин. Для каждо-

го участка α вычислялся по формуле $\alpha = 1/(d_2 - d_1) \times \ln(I_1/I_2)$, где d_1 и d_2 — толщины образцов, I_1 и I_2 — интенсивности прошедшего через них света. Ошибка в определении α составляла около 4%. Поскольку величина αd была больше единицы для каждого образца и соответствующего участка, интерференция световых пучков, проходящего и отраженного от задней поверхности кристаллической пластинки, была очень слабой и не наблюдалась. Кроме того, во избежание многократного отражения и интерференции образец ориентировали под небольшим углом к падающему лучу.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма кристалла $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$, а в табл. 1 приведены результаты расчета параметров кристаллической решетки методом Ле Бейля на основе этой дифрактограммы. Кристаллы $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$ и TiGaS_2 имеют моноклинную структуру (пр. гр. $C2/c$) и близкие параметры решетки. Аналогичные результаты были получены и для остальных синтезированных образцов.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$, полученные методом Ле Бейля

$R_B, \%$	0.480
Пр. гр.	$C2/c$
Объем ячейки, $\text{\AA}^3$	1578.5(5)
$a, \text{\AA}$	10.281(2)
$b, \text{\AA}$	10.275(2)
$c, \text{\AA}$	15.146(2)
β , град	99.399(14)

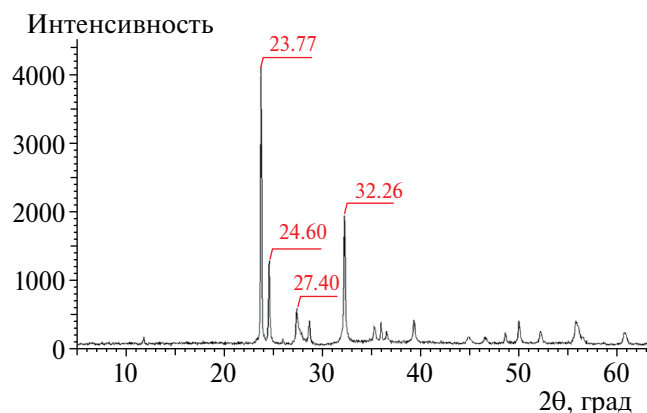


Рис. 1. Дифрактограмма кристалла $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$.

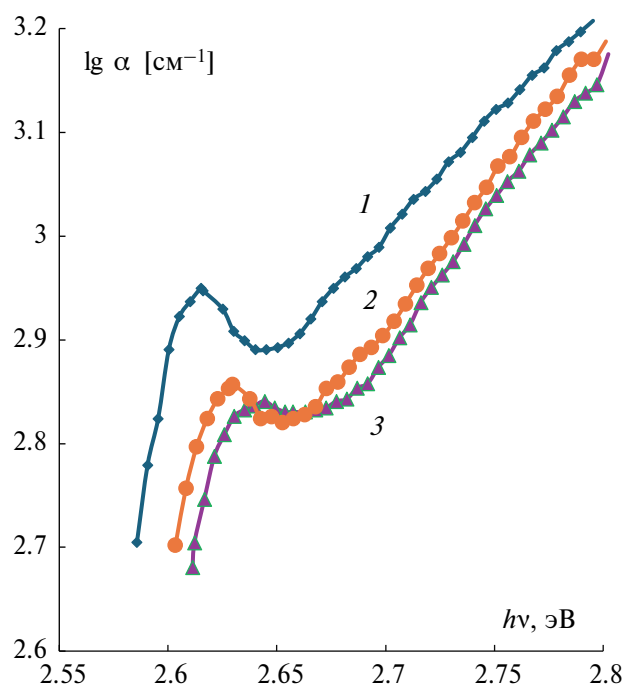


Рис. 2. Форма края поглощения монокристаллов $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$ при 100 (1), 140 (2), 200 K (3).

В структуре края поглощения монокристаллов TiGaS_2 и $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ при низких температурах удается обнаружить полосу поглощения, связанную с образованием экситона вблизи прямого края. На рис. 2 показана форма края оптического поглощения монокристаллов $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$ при нескольких температурах.

На рис. 3 представлена температурная зависимость положения экситонного пика для всех синтезированных образцов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ в интервале температур 100–200 К. Ошибка в определении энергетического положения экситонного пика составляла 1 мэВ. Видно, что для всех составов сохраняется положительный знак температурного коэффициента максимума экситонной полосы, что говорит о росте E_g соединений $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ с температурой.

Согласно расчетам зонной структуры [9], уменьшение расстояния между слоями должно вести к уменьшению E_g из-за расщепления потолка валентной зоны и дна зоны проводимости, а сжатие отдельных слоев ведет к росту E_g . Ввиду этого слоистые кристаллы должны описываться деформационными потенциалами $D_{||}$ и $D_{\perp}$, имеющими разные знаки.

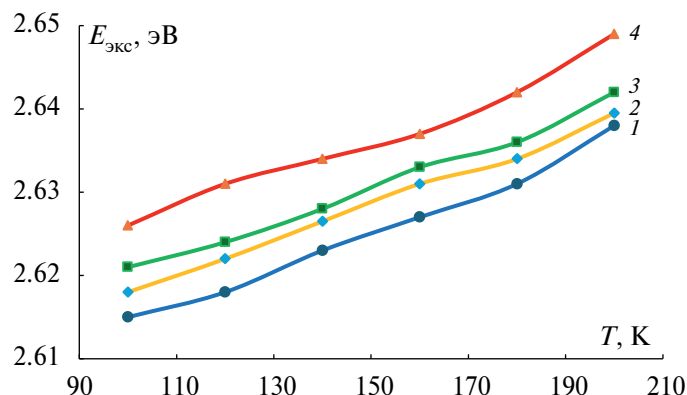


Рис. 3. Температурные зависимости положения экситонного пика на краю поглощения соединений TiGaS_2 (1), $\text{TiGaS}_2<0.1\% \text{Pr}>$ (2), $\text{TiGaS}_2<0.5\% \text{Pr}>$ (3), $\text{TiGaS}_2<2\% \text{Pr}>$ (4).

Проведенные дилатометрическим методом исследования зависимости от температуры коэффициентов линейного расширения (параллельно и перпендикулярно слоям кристалла TiGaS_2) в интервале 4.2–150 K [12] показали, что они принимают достаточно большие положительные значения при всех указанных температурах. Поэтому тепловое расширение кристаллов TiGaS_2 (как и $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$) может приводить к сдвигу E_g в сторону больших энергий. Еще один интересный результат следует из рассмотрения теплового расширения: коротковолновый температурный сдвиг края поглощения (экситона) определяется в основном деформацией кристалла вдоль оси c .

Следует отметить, что коротковолновое смещение экситонного пика при введении 2% Pr в монокристалл TiGaS_2 составляет в среднем 11 мэВ. При этом средний температурный коэффициент сдвига экс-

тонного пика практически не изменяется и составляет $(2.1\text{--}2.3)\times 10^{-4}$ эВ/К для TiGaS_2 и $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ (0.1, 0.5, 2%) в интервале температур 100–200 K.

Положение краевого экситонного пика в монокристаллах твердых растворов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ при температуре 100 K в зависимости от состава представлено на рис. 4.

В работе [13] показано, что деформационные эффекты во многих слоистых кристаллах можно описать с помощью простого выражения: $\Delta E_g = D_{\parallel} \Delta c/c + 2D_{\perp} \Delta a/a$.

В работе [14] определены величины деформационных потенциалов $D_{\parallel}$ и $D_{\perp}$ для кристаллов типа TiGaSe_2 : $D_{\perp} = 11.9$ эВ, $D_{\parallel} = -7.3$ эВ. Это позволило сделать вывод: E_g увеличивается при увеличении межслоевых и уменьшении внутрислоевых расстояний.

В работе [15] в результате низкотемпературных рентгенодифракционных исследо-

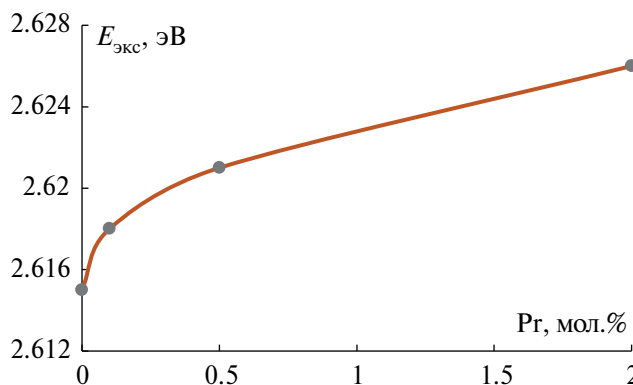


Рис. 4. Концентрационная зависимость положения экситонного пика на краю поглощения твердых растворов $\text{TiGaS}_2<\text{Pr}>$ при $T = 100$ K.

ваний в интервале температур 100–300 К определен параметр с элементарной ячейки кристалла TlGaS_2 , установлен его близкий к линейному рост с температурой. Коэффициент линейного теплового расширения кристалла TlGaS_2 в интервале температур 100–300 К в перпендикулярном слоям направлении также имеет положительный знак. Поэтому тепловое расширение в кристалле TlGaS_2 смещает экситонный пик и E_g в сторону более высоких энергий.

Можно объяснить концентрационную и температурную зависимости E_g в твердых растворах $\text{TlGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ на основе модели деформационных потенциалов. По причине отличия атомных размеров и электронной структуры вводимого элемента и элементов матрицы происходят изменения в кристаллической решетке матричного соединения. Мы считаем, что атом празеодима с ионным радиусом 0.99 Å занимает в кристаллической решетке место атома таллия с ионным радиусом 1.5 Å. Тригональные призмы из атомов Тl в кристаллической структуре TlGaS_2 очень подходят для атомов Pr как по форме, так и по размеру. Ввиду того, что замена ионов Тl ионами Pr должна приводить к усилению межслоевой связи, такое замещение также может объяснить указанный выше факт ухудшения расслоения монокристаллов по мере увеличения в них концентрации Pr.

Образование твердого раствора на основе слоистого соединения путем введения РЗЭ приводит к специфической деформации его кристаллической решетки. TlGaS_2 и TlGaSe_2 входят в группу неполновалентных полупроводников типа $\text{TiA}^{\text{III}}\text{B}_2^{\text{VI}}$ (A – In, Ga; B – S, Se, Te). Твердые растворы, полученные на основе этих тройных полупроводников, обнаруживают тенденцию к увеличению E_g . Эксперимент подтвердил, что при введении в TlGaS_2 празеодима E_g увеличивается. Подобный эффект уже наблюдался ранее в твердых растворах $\text{TlGaS}_2\langle\text{Er}\rangle$, $\text{TlGaS}_2\langle\text{Nd}\rangle$, $\text{TlGaS}_2\langle\text{Tm}\rangle$, $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Dy}\rangle$, $\text{TlGaSe}_2\langle\text{Tm}\rangle$ [8, 16, 17].

Введение атомов РЗЭ в кристаллическую решетку слоистых полупроводниковых соединений TlGaS_2 и TlGaSe_2 приводит к их расположению в тригональных призмах

из атомов Тl. Это в свою очередь способствует сжатию слоев, с чем и связан рост E_g в $\text{TlGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ (введение празеодима приводит к уменьшению параметров a и b элементарной ячейки кристалла TlGaS_2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены качественные монокристаллы твердых растворов на основе слоистого полупроводникового соединения TlGaS_2 с содержанием празеодима до 2 мол.%. Дифрактограммы этих кристаллов показали, что $\text{TlGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ и TlGaS_2 имеют одинаковые моноклинные сингонии (пр. гр. $(C2/c)$ и близкие параметры решетки.

Обнаружено небольшое коротковолновое смещение экситонного пика при введении РЗЭ Pr в монокристалл TlGaS_2 . Предпринято объяснение данного явления в слоистых кристаллах.

В интервале 100–200 К для всех составов $\text{TlGaS}_2\langle\text{Pr}\rangle$ (0.1, 0.5, 2%) исследована температурная зависимость положения краевого экситонного пика с положительным температурным градиентом.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Panich A.M.* Electronic Properties and Phase Transitions in Low-Dimensional Semiconductors // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20. № 6. P. 3–31. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/29/293202>
2. *Guseinov S.G., Guseinov G.D., Gasanov N.Z., Kyazimov S.B.* Special Features of Exciton Absorption Spectra of $A^3B^3X_6$ -Type Layer Semiconductor Crystals // *Phys. Status Solidi B*. 1986. V. 133. № 1. K25–K30.
3. *Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М., Гасанов Н.З.* Диэлектрические и оптические свойства монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001, 0.005$ и 0.01) // *Неорган. материалы*. 2013. Т. 49. № 12. С. 1271–1276. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13120129>

4. Горбань И.С., Охрименко О.Б. Параметры экситонного поглощения в кристалле TlGaS_2 // ФТТ. 2001. Т. 43. Вып. 11. С. 1963–1965.
5. Qasrawi A.F., Gasanly N.M. Optoelectronic and Electrical Properties of TlGaS_2 Single Crystal // Phys. Status Solidi A. 2005. V. 202. № 13. P. 2501–2507.
<https://doi.org/10.1002/pssa.200521190>
6. Panich A.M., Sardarly R.M. Physical Properties of the Low Dimensional A^3B^6 and $\text{A}^3\text{B}^3\text{C}^6_2$ Compounds. N. Y.: Nova Science, 2010. 287 p.
7. Isaacs T.J., Hopkins R.H. Crystal Growth, Symmetry and Physical Properties of Thallium Gallium Disulfide, TlGaS_2 // J. Cryst. Growth. Lett. Ed. 1975. V. 29. P. 121–122.
8. Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Кристаллофизика сложных полупроводников на основе соединений типа $\text{TlB}^{\text{III}}\text{C}_2\text{V}^{\text{I}}$, включающих редкоземельные элементы и переходные металлы // Изв. НАН Азербайджана. Физика и астрономия. 2017. № 2. С. 12–26.
9. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Гусейнова С.С., Джабаров А.И., Лукичев В.Ф. Электронные, диэлектрические свойства и перенос заряда в монокристалле TlGaS_2 : Nd^{3+} на постоянном и переменном токе // ФТТ. 2022. Т. 64. № 4. С. 428–436.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.04.52182.251>
10. Abdullaeva S.G., Belenkii G.L., Mamedov N.T. Near Band – Edge Optical Properties of $\text{TlGaS}_{2-x}\text{Se}_{2(1-x)}$ Mixed Crystals // Phys. Status Solidi B. 1980. V. 102. № 1. P. k19–k22.
11. Керимова Э.М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку: Элм, 2012. 708 с.
12. Абдуллаева С.Г., Абдуллаев Н.А., Бельский Г.Л., Мамедов Н.Т., Сулейманов Р.А. Температурный сдвиг экситонной полосы и деформационные эффекты в слоистых кристаллах TlGaS_2 // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 11. С. 2068–2070.
13. Бельский Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // УФН. 1988. Т. 155. № 1. С. 89–127.
14. Allakhverdiyev K.R., Mammadov T.G., Suleymenov R.A., Gasanov N.Z. Deformation Effects in Electronic Spectra of the Layered Semiconductors TlGaS_2 , TlGaSe_2 and TlInS_2 // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 1291–1298.
<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/8/313>
15. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS_2 , TlGaS_2 и TlGaSe_2 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 11. С. 39–42.
16. Kerimova E.M., Gasanov N.Z., Seidov F.M. Some Physical Properties of the TlGaSe_2 – TlTmSe_2 System // Scientific Collections of National Academy of Aviation of Azerbaijan. 2018. V. 20. № 4. P. 51–53.
17. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Диэлектрические и оптические свойства монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Er}_x\text{S}_2$ ($x = 0, 0.001, 0.005, 0.01$) // Неорг. материалы. 2013. Т. 49. № 12. С. 1271–1276.
<https://doi.org/10.7868/s0002337x13120129>

УДК 549.321.13; 66.022.51

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СФАЛЕРИТА

© 2024 г. Р. И. Гуляева*, К. В. Пикулин**, С. Х. Эстемирова, С. В. Сергеева

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

*e-mail: gulroza@mail.ru

**e-mail: pikulin.imet@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 22.08.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Рассмотрено влияние механоактивации на дисперсность и деформацию частиц природного образца сфалерита. Показано, что механоактивация минерала в течение 20 мин на высокоэнергетической планетарной мельнице приводит к снижению размеров кристаллитов до 20 нм, а степень микронапряжений кристаллической решетки сфалерита достигает 0.73–0.85%. Методами термогравиметрического, калориметрического и масс-спектрометрического анализов исследованы процессы окисления сфалерита до и после механоактивации в неізотермическом режиме нагревания до температуры 1000°C в потоке воздуха. Установлено, что механоактивация сфалерита ведет к небольшой интенсификации сульфатообразования, к снижению температуры и энтальпии термических эффектов и к выделению диоксида серы как продукта взаимодействия с кислородом начиная с температуры 150°C.

Ключевые слова: сфалерит, механоактивация, высокотемпературное окисление, воздух, термический анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24070033, EDN: LQYZOZ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов воздействия на физико-химическое состояние минералов является механическое измельчение, при котором происходит изменение размера частиц и, как следствие, их реакционной способности [1]. В свете использования нано- и ультрадисперсных материалов механоактивация становится все более актуальной. Так, интенсификация процессов выщелачивания, в том числе и автоклавного выщелачивания, механоактивированных сульфидов подтверждена в работах [2–5].

В сульфидных рудах цинк присутствует в основном в виде сфалерита, вюрцита, состав которых соответствует ZnS , либо марматита $(Zn,Fe)S$. Как известно, одним из основных способов получения металлического цинка является гидрометаллургиче-

ский метод, включающий окислительный обжиг цинкового сульфидного концентрата, обработку огарка разбавленной серной кислотой с переводом цинка в раствор и его электролиз [6]. Гидрохимический способ обработки сульфида цинка, плохо растворяющегося в разбавленных кислотах, в отличие от оксида цинка, при атмосферном давлении требует использования сильных окислителей, а при использовании кислот — применения автоклавного выщелачивания в присутствии кислорода [6]. Предварительная механоактивация сфалерита приводит к увеличению скорости его выщелачивания как при атмосферном, так и при повышенных давлениях [3, 5, 7], что объясняется увеличением удельной площади поверхности, повышением реакционной способности и изменениями кристаллической структуры сфалерита.

Механоактивирование сфалерита было предметом изучения в работах [8–16]. Использование методов инфракрасной и фотоэлектронной спектроскопии поверхности частиц сфалерита (0.87% Fe), подвергнутых механоактивации (камера и шарики из карбида вольфрама, скорость вращения 400 об./мин, массовое соотношение порошок : шары = 1 : 72, атмосфера – воздух, продолжительность 2–60 мин), позволило выявить небольшое изменение валентного состояния серы [9]. По данным [10], повышение скорости вращения до 1110 об./мин и продолжительности механоактивации сфалерита, содержащего 15.5% Fe, до 240 мин позволило перевести половину сульфидной серы на поверхности минерала в шестивалентную сульфатную форму. При механоактивации в условиях низких оборотов (200 об./мин), продолжительности до 260 мин и соотношении сфалерит : шары, равном 1 : 25 [10–12], сфалерит довольно стабилен как в атмосфере азота, так и на воздухе. Показано, что содержание элементной серы в механически активированном сфалерите остается постоянным (~0.5 мг/г), в то время как коэффициент искажения решетки повышается с увеличением продолжительности измельчения.

Сведения, касающиеся влияния механоактивации на процессы высокотемпературного окисления сфалерита, немногочисленны. Изменение температур тепловых эффектов по данным дифференциального термического анализа при увеличении удельной поверхности частиц сфалерита, содержащего до 11.3 мас.% Fe и подвергнутого активации в течение 5–60 мин, при массовом соотношении сфалерит : шары, равном 1 : 286, в потоке воздуха в зависимости от продолжительности механоактивации показано в работе [13]. Авторами отмечено снижение температурных максимумов экзотермических эффектов в области 350–800°C с увеличением продолжительности механоактивации до 60 мин, а также образование сульфата цинка. Стоит также отметить, что указанные параметры механоактивации нецелесообразны с точки зрения промышленной реализации процесса. В работе [12] на основании результатов термогравиметрии

отмечены убыль массы в области 380–830°C при окислении в среде кислорода неактивированного сфалерита и повышение массы механоактивированного в течение 40–260 мин образца; показано образование $Zn_3O(SO_4)_2$. Однако отсутствует подробное изучение механизма процесса высокотемпературного окисления механоактивированного сфалерита.

Целью работы явилось изучение влияния продолжительности высокоэнергетической механоактивации на механизм и интенсивность процессов окисления природного сфалерита в условиях неизотермического нагрева в потоке воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образец природного минерала сфалерита (Zn,Fe)S Дальнегорского месторождения (Россия). Содержание элементов в минерале составило, мас. %: 60.42 Zn, 30.40 S, 3.44 Fe, 3.16 Pb, 0.20 Mn, 0.30 SiO₂.

Для получения ультрадисперсных порошков образцы подвергали механоактивации в режиме сухого помола в высокоэнергетической планетарной мельнице Fritsch Pulverizette 7 с гарнитурой из карбида вольфрама (объем чаши – 80 мл, количество шаров диаметром 10 мм – 30 шт (236 г), объем загружаемого материала – 20 мл, что соответствовало 32.2 г измельченного сфалерита), скорость вращения размольных стаканов – 800 об./мин. С целью исключения локального перегрева размол образцов вели поэтапно, с периодичностью этапов от 1 до 5 мин, на воздухе. Суммарная продолжительность помола для сфалерита составила 20 мин. После каждого этапа образцы подвергали рентгенофазовому анализу (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, диапазон углов по 2θ 20°–100°, выдержка 2 с.

Анализ дефектности структуры проводили по значениям областей когерентного рассеяния (ОКР), которые определяли на основе данных об уширении дифракционных линий. Размеры ОКР и величины микронапряжений рассчитывали по формулам Селякова–Шеррера и Уилсона–Стокса [17]:

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta_0 - \beta_1) \cos \theta}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_0 - \beta_1}{4 \cdot \operatorname{tg} \theta}, \quad (2)$$

где D – размер ОКР, Å; k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита, $k = 0.97$; $\lambda = 1.5406$ Å – длина волны $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения; β_0 – физическая ширина дифракционного максимума; β_1 – инструментальное уширение дифракционного максимума; θ – угол рассеяния; ε – величина микронапряжений. Величины ОКР исходных и активированных образцов находили по измерению полуширины дифракционных отражений в плоскости (111). Инструментальное уширение определяли по эталону, в качестве которого был использован полупроводниковый кремний. Параметры элементарной ячейки рассчитывали по четырем дифракционным максимумам – 400, 331, 422, 511 – методом наименьших квадратов. Погрешность вычислений постоянной решетки составила 0.00005 нм, объема ячейки – 0.0005 нм³.

Электронные изображения частиц сфалерита до механоактивации получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Изображения и состав частиц сфалерита после механоактивации получены на автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 350 Xmax 80 (Oxford Instruments).

Для изучения процессов окисления использовали термоанализатор NETZSCH STA 449C Jupiter, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos. Опыты проведены методами совмещенной термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в алундовых тиглях без крышек в условиях непрерывного нагрева образцов массой около 6.50 мг до 1000°C со скоростью 10°C/мин в потоке синтетического воздуха (50 см³/мин). При определении численных значений температур и тепловых эффектов (ΔQ) использовали стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus

Thermal Analysis [18]. Точность измерения температур и тепловых эффектов составила менее $\pm 3^\circ\text{C}$ и $\pm 10\%$ соответственно. Анализ образующихся газов проводили в режиме заданных массовых чисел. Термодинамические расчеты выполнены на базе программного комплекса Outokumpu HSC Chemistry for Windows [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА (рис. 1), исходный образец преимущественно представлен сфалеритом (кубическая сингония, пр. гр. $F-43m$). Ранее было установлено [20], что исследуемый сфалерит имеет состав $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{S}$. Наблюдаемые дифракционные линии малой интенсивности относятся к PbS, его содержание мало и связано с трудностью разделения составляющих минерала.

Согласно данным электронной микроскопии (рис. 2), исходный измельченный в агатовой ступке образец сфалерита, не подвергнутый механоактивации, является полидисперсным, размер его частиц составляет менее 15 мкм. Механоактивация сфалерита в течение 1 мин (рис. 3а) значительно уменьшает (до 1–3 мкм) размер частиц, форма которых становится более округлой. Увеличение продолжительности механоактивации до 16 мин приводит к еще большему измельчению частиц, размер которых колеблется в пределах 46–115 нм, а средний размер в поле зрения микроскопа составляет 79 нм (рис. 3б). В целом механоактивация приводит к диспергированию сфалерита и образованию агломератов различных размеров. Согласно элементному анализу, состав некоторых частиц механоактивированного сфалерита близок к формуле $\text{Zn}_{1.08}\text{Fe}_{0.07}\text{S}$, тогда как исходный минерал отвечал формуле $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{S}$ [20], что указывает на возможное выделение серы из образца в результате его измельчения. Уменьшение соотношения Zn/Fe в активированном сфалерите, по-видимому, объясняется частичным образованием сульфатов цинка на его поверхности. Подобное изменение соотношения Zn и Fe выявлено

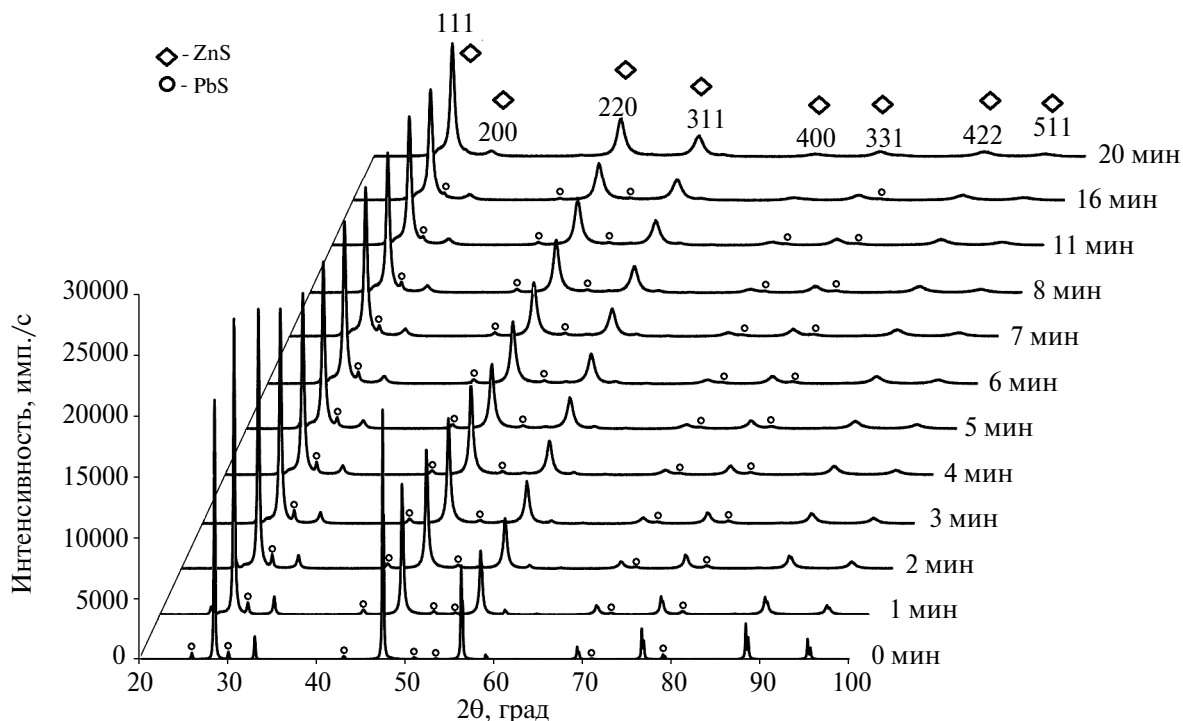


Рис. 1. Вид дифрактограмм образцов сфалерита $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{S}$ в зависимости от продолжительности механоактивации.

при механоактивации сфалерита авторами [10].

Согласно дифракционным данным и расчетам ОКР (рис. 4, табл. 1), с увеличением продолжительности помола размеры кристаллитов (D) образцов менялись от 130 до 20 нм, причем наибольшее изменение наблюдали в первые 3 мин. Однако ОКР отражает внутреннюю упорядоченность структуры частиц и не включает сильно искаженные

границы, а также дефекты в приповерхностном слое. Степень микронапряжений (ϵ) кристаллической решетки сфалерита с увеличением продолжительности измельчения до 16 мин возрастает и достигает 0.85%, а при 20-минутном измельчении — 0.73%. Подобная степень микродеформации была достигнута в работе [21] за 180 мин измельчения образца сфалерита при использовании шаровой мельницы со стальными

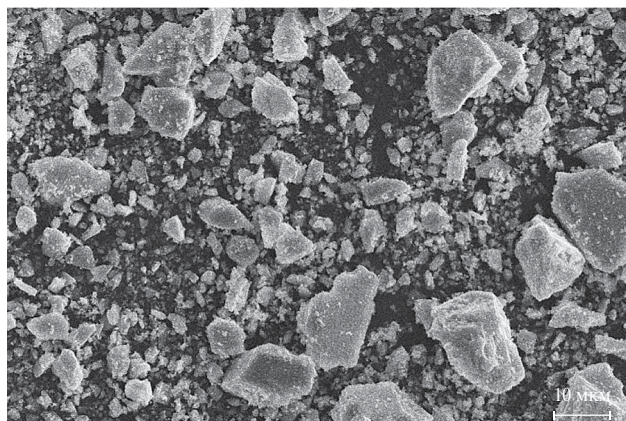


Рис. 2. Изображение частиц природного образца сфалерита без механоактивации.

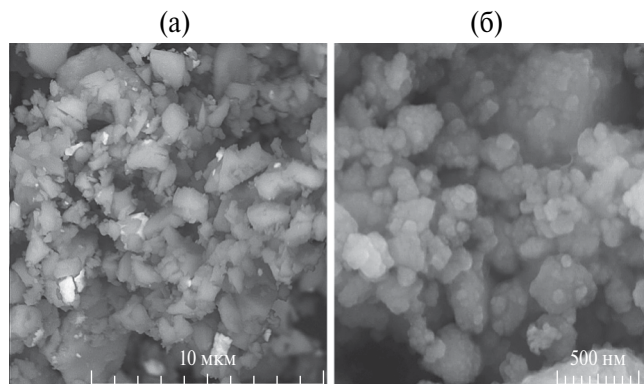


Рис. 3. Изображение и морфология частиц природного сфалерита, механоактивированного в течение 1 (а) и 16 мин (б).

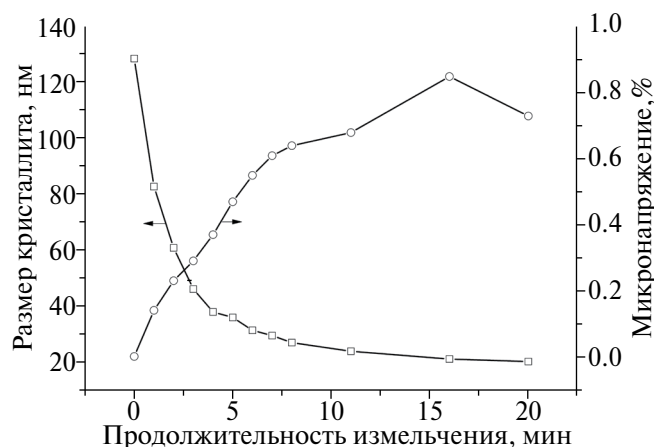


Рис. 4. Изменение размера кристаллитов и микронапряжений в процессе механоактивации сфалерита.

шарами и скорости вращения 450 об./мин. Параметры решетки сфалерита (табл. 1), согласно расчетам, в первые 2 мин активации практически не меняются, дальнейшее увеличение времени измельчения приводит к их уменьшению. Сжатие решетки сфалерита вследствие механической активации, по мнению авторов [21], может объясняться изменением положения атомов серы и созданием вакансий. В работе [22] показано, что запасенная при механоактивации энергия сфалерита тесно связана с искажениями решетки.

Таблица 1. Изменение параметров элементарной ячейки, размеров ОКР (D) и микродеформаций (ϵ) в процессе механоактивации сфалерита

Продолжительность механоактивации, мин	Параметры элементарной ячейки		D , нм	ϵ , %
	$a \pm 0.00005$, нм	$V \pm 0.0005$, нм ³		
0	0.54136	0.1587	128.7	0.00
1	0.54149	0.1588	82.8	0.14
2	0.54147	0.1588	60.8	0.23
3	0.54107	0.1584	46.0	0.29
4	0.54104	0.1584	37.8	0.37
5	0.54108	0.1584	35.8	0.47
6	0.54098	0.1583	31.2	0.55
7	0.54098	0.1583	29.3	0.61
8	0.54081	0.1582	26.8	0.64
11	0.54090	0.1582	23.7	0.68
16	0.54066	0.1580	20.9	0.85
20	0.54075	0.1581	20.0	0.73

Окисление неактивированного сфалерита в потоке воздуха характеризуется устойчивостью массы при нагреве до температуры 550°C (рис. 5, кривые 1) [20, 23]. Последующее повышение температуры до 850°C приводит к снижению массы, равному

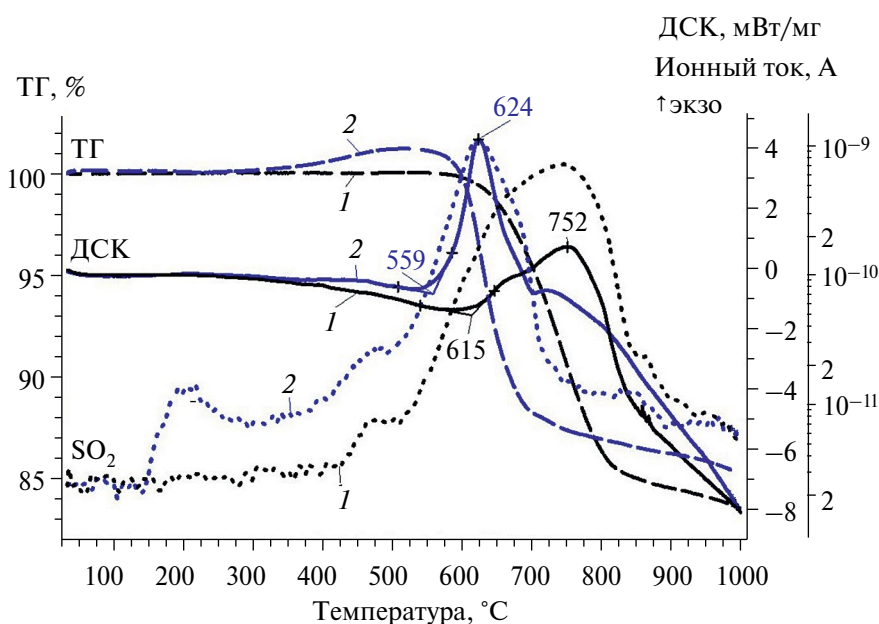


Рис. 5. Изменения массы (ТГ), теплового потока (ДСК) и ионного тока с атомной массой 64 а.е.м. (SO_2) при нагреве (10°C/мин) в потоке воздуха исходного (1) и механоактивированного в течение 20 мин (2) сфалерита.

15% от начального значения, а при нагреве до 1000°C суммарная убыль массы составила 16.6%. Изменение массы сопровождается растянутым экзотермическим эффектом с началом/максимумом при 615/752°C. Выделение диоксида серы наблюдается лишь при температурах выше 430°C, максимум ионного тока с массовым числом 64 а.е.м. (SO_2) совпадает с максимумом на линии ДСК. Согласно РФА, продуктами окисления сфалерита после нагрева до 1000°C являются ZnO и небольшое количество ZnFe_2O_4 . Проведение опытов с малой массой образца при нагреве в условиях удаления SO_2 из реакционной зоны минимизирует образование сульфата цинка, что описано в работе [20].

Механоактивация сфалерита продолжительностью 20 мин приводит к изменению вида термограммы при нагреве образца в потоке воздуха (рис. 5, кривые 2). На начальной стадии нагрева (до 220°C) наблюдается незначительное (на 0.7%) уменьшение массы, сопровождающееся выделением SO_2 , что может быть обусловлено сублимацией и горением элементарной серы, выделившейся при механоактивации из решетки сфалерита. Интервал температур термической стабильности механоактивированных образцов сопоставим с поведением нанопорошков синтезированного сульфида цинка [24]. Дальнейший нагрев до 515°C вызывает уве-

личение массы на 1.18%, при этом также идет выделение диоксида серы. Результаты РФА продуктов нагрева механоактивированного образца до 600°C показали, кроме основной фазы сульфида цинка, присутствие следов сульфата цинка (ZnSO_4) и элементарной серы. При нагреве образца в интервале температур 515–720°C его масса начинает активно уменьшаться из-за выделения SO_2 , при этом на кривой ДСК появляется экзотермический эффект с максимумом при 624°C. Суммарное изменение массы при нагреве сфалерита до 1000°C составляет 15.1%, а в продуктах окисления основной фазой является ZnO с небольшим количеством ZnFe_2O_4 .

Анализ влияния продолжительности механоактивации на вид термограмм при нагреве сфалерита в потоке воздуха выявил снижение температуры начала/максимума и уменьшение теплоты экзотермического эффекта с увеличением времени обработки (рис. 5, 6, табл. 2). Так, температура максимума (t_{max}) экзотермического эффекта с увеличением продолжительности измельчения до 20 мин снижается на 128°C, а теплота — на 913 Дж/г. Особенно активное снижение термических характеристик в процессе окисления сфалерита отмечено в образцах, подвергнутых измельчению продолжительностью менее 5 мин.

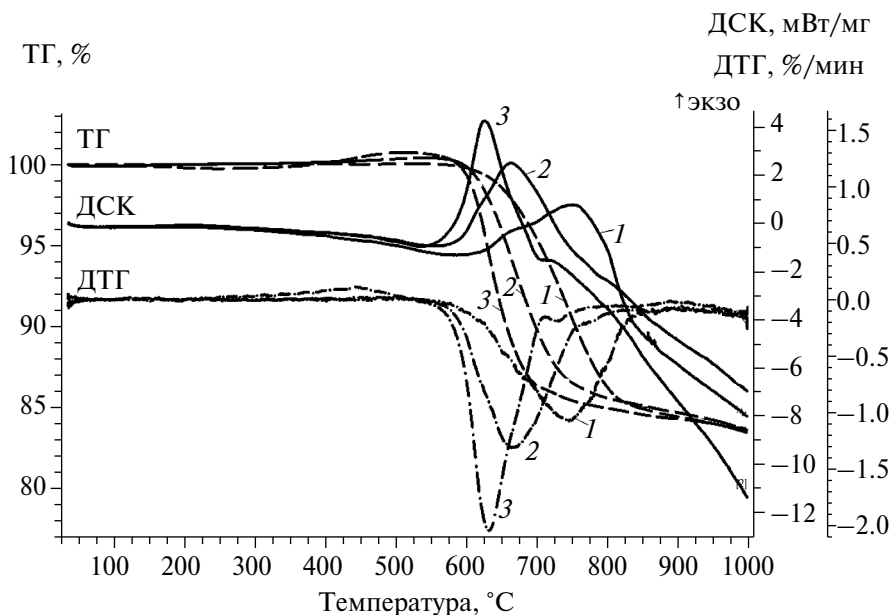
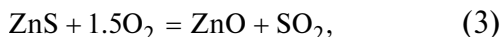


Рис. 6. Изменения массы (ТГ), скорости ее изменения (ДТГ) и теплового потока (ДСК) при нагреве (10°C/мин) в потоке воздуха исходного (1) и механоактивированного в течение 1 (2) и 16 мин (3) сфалерита.

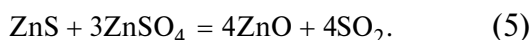
Таблица 2. Изменение температуры начала/максимума (t_{onset}/t_{max}) и теплоты (ΔQ) экзотермического эффекта при окислении сфалерита до и после механоактивации в зависимости от ее продолжительности

Продолжительность измельчения, мин	t_{onset}/t_{max} , °C	ΔQ , Дж/г	$-(\Delta Q_t - \Delta Q_0)$, Дж/г
0	615/752	2990	—
1	581/665	2497	493
5	575/638	2302	688
8	569/632	2188	802
16	560/627	2154	836
20	559/624	2077	913

Снижение температур экзотермических эффектов можно объяснить увеличением поверхности взаимодействия сфалерита с кислородом воздуха, дефектностью его структуры, а уменьшение теплоты — некоторым изменением механизма окисления. Так, основной протекающей при окислении сульфида цинка в условиях удаления диоксида серы из реакционной зоны является реакция



а сопутствующими реакциями могут быть



Причем реакции (3) и (4) являются экзотермическими, а реакция (5) — эндотермическая. Так, энтальпия (ΔH) при 600°C при реализации реакции (3) составила –445.6 кДж, для реакции (4) — –764.4 кДж, а реакции (5) — +510.9 кДж [19]. С увеличением времени механоактивации незначительно возрастает количество образующего сульфата цинка, что при дальнейшем нагревании повышает вероятность протекания реакции (5), снижая при этом тепловой эффект.

Как известно, при обжиге железистых цинковых концентратов неизбежно образование ферритов цинка, не растворимых в слабых растворах серной кислоты и затрудняющих дальнейшую гидрометаллургическую переработку огарка. Наиболее эффективным средством уменьшения ферритообразова-

ния является интенсивный обжиг при максимально допустимой температуре [6]. Как показали результаты термического анализа (рис. 6), повышение продолжительности механоактивации привело к снижению температур окисления сфалерита, причем, исходя из кривых ДТГ, с возрастанием скорости процесса. Снижение температуры и продолжительности обжига механоактивированных концентратов в сочетании с повышенным сульфатообразованием по-видимому, может явиться эффективным средством подавления ферритообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате измельчения природного сфалерита в высокоэнергетической планетарной мельнице продолжительностью до 20 мин получены образцы порошков с размером частиц около 50–70 нм, при этом расчетный размер ОКР достиг 20 нм, а степень микронапряжений кристаллической решетки составила 0.7–0.85%.

В условиях неизотермического нагрева в потоке воздуха повышение дисперсности сфалерита ведет в результате механоактивации продолжительностью 20 мин к некоторой интенсификации сульфатообразования, к снижению температуры процесса окисления на 128°C, к повышению его скорости в 1.8 раза и к выделению диоксида серы как продукта взаимодействия с кислородом начиная с температуры 150°C.

Полученные данные могут быть использованы для интенсификации и регулирования температурных режимов процессов термического окисления при переработке сульфидного цинкодержащего сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования “Урал-М”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Журнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
2. Кулебакин В.Г. Превращение сульфидов при активировании. Новосибирск: Наука, 1983. 209 с.
3. Tian L., Zhang T.A., Liu Y., Lv G.Z., Tang J.J. Oxidative Acid Leaching of Mechanically Activated Sphalerite // Can. Metall. Q. 2017. V. 57. P. 59–69. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1367884>
4. Achimovičová, M., Godočíková E., Baláž P., Kováč J., Satka A. Influence of Soluble Salt Matrix on Mechanochemical Preparation of PbS Nanoparticles // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. V. 18. P. 216–220.
5. Baláž P., Ebert I. Oxidative Leaching of Mechanically Activated Sphalerite // Hydrometallurgy. 1991. 27(2). P. 141–150. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90062-Q](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90062-Q)
6. Романтеев Ю.П., Федоров А.Н., Быстров С.В. Металлургия цинка и кадмия / Под ред. В.П. Быстрова. М.: МИСиС, 2006. 193 с.
7. Набойченко С.Н., Болатбаев К.Н. Влияние механоактивации на показатели автоклавного выщелачивания цинкового концентрата // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1985. № 4. С. 104–106.
8. Siva Reddy G., Konda Reddy C. The Chemistry of Activation of Sphalerite – A Review // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 1988. V. 4. № 1–2. P. 1–38. <https://doi.org/10.1080/08827508808952632>
9. Godočíková E., Baláž P., Bastil Z., Brabec L. Spectroscopic Study of the Surface Oxidation of Mechanically Activated Sulphides // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 200. P. 36–47. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00609-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00609-8)
10. Baláž P., Bastil Z., Briančin J., Ebert I., Lipka J. Surface and Bulk Properties of Mechanically Activated Zinc Sulphide // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 653–657.
11. Hu H., Chen Q., Yin Z., He Y., Huang B. Mechanism of Mechanical Activation for Sulfide Ores // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2007. V. 17. P. 205–213. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60073-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60073-9)
12. Chen Q., Yin Z., Zhang P., Hu H., Ye L. The Oxidation Behavior of Unactivated and Mechanically Activated Sphalerite // Metall. Mater. Trans. B. 2002. V. 33. P. 897–900. <https://doi.org/10.1007/s11663-002-0072-8>
13. Baláž P., Huhn H.-J., Heegn H. Differential Thermal Analysis of Mechanically Activated Sphalerite // Thermochim. Acta. 1992. V. 194. P. 189–195. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80017-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80017-Q)
14. Baláž P., Balintova M., Bastl Z., Briančin J., Šepelák V. Characterization and Reactivity of Zinc Sulphide Prepared by Mechanochemical Synthesis // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 45–51. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)84007-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)84007-6)
15. Baláž P. Extractive Metallurgy of Activated Minerals. N.Y.: Elsevier, 2000. 292 p.
16. Hu H., Chen Q., Yin Z., Zhang P., Wang G. Effect of Grinding Atmosphere on the Leaching of Mechanically Activated Pyrite and Sphalerite // Hydrometallurgy. 2004. V. 72. P. 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0304386X\(03\)00127-0](https://doi.org/10.1016/S0304386X(03)00127-0)
17. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2-е. М.: Изд-во МГУ, 1978. 278 с.
18. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
19. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database HSC. Version 6.12
20. Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Пикалов С.М. Механизм и кинетика термического окисления природного сфалерита // Металлы. 2018. № 2. С. 3–10.
21. Aram R., Abdollahy M., Pourghahramani P., Darban A.K., Mohseni M. Dissolution of mechanically activated sphalerite in the wet and dry milling conditions // Powder Technol. 2021. V. 386. P. 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.03.011>
22. Xiao Z., Chen Q., Yin Z., Hu H., Wu D. Calorimetric investigation on mechanically activated storage energy mechanism of sphalerite and pyrite // Thermochim. Acta. 2005. V. 436. P. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.042>
23. Marzoughi O., Halali M., Moradkhan, D., Pickles C.A. Kinetics of Roasting of a Sphalerite Concentrate // Extraction. 2018. P. 559–571. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_44
24. Садовников С.И., Сергеева С.В. Термическая стабильность нанокристаллического сульфида цинка // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 444–451. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601936>

УДК 538.977

ВРЕМЕННАЯ ДИНАМИКА ЭКСИТОННОЙ И РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdTe/SiO₂ (ЯДРО/ОБОЛОЧКА)

© 2024 г. Д. С. Дайбаге^{1, 2, *}, О. В. Овчинников³, М. С. Смирнов³, С. А. Амброзевич^{1, 2},
И. А. Захарчук¹, А. В. Осадченко¹, А. С. Селюков¹

¹Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

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

³Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: daibage@bmstu.ru

Поступила в редакцию 21.04.2024 г.

После доработки 31.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Представлены результаты исследования временной динамики интенсивности фотолюминесценции квантовых точек теллурида кадмия, покрытых оболочкой диоксида кремния, при непрерывном оптическом облучении. Установлены как минимум два механизма, оказывающих влияние на излучение квантовых точек CdTe/SiO₂. Обнаружено, что на ранних стадиях эксперимента наблюдается увеличение интенсивности люминесценции квантовых точек CdTe/SiO₂, а на поздней стадии облучения начинает преобладать фотодеградация люминесценции. Первый механизм, связанный с фотоусилением, обусловлен пассивацией поверхностных дефектов молекулами воды и уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации, а второй механизм, связанный с фотодеградацией, объясняется фотоокислением ядра CdTe под действием кислорода.

Ключевые слова: люминесценция, квантовые точки, теллурид кадмия, диоксид кремния, фотоусиление, фотодеградация

DOI: 10.31857/S0002337X24070045, EDN: LQYJLA

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые коллоидные квантовые структуры [1–5], в частности нуль-мерные наночастицы — квантовые точки (КТ) [6–9] — представляют значительный интерес для решения задач современной оптоэлектроники и фотоники благодаря своим уникальным размерно-зависимым и нелинейным оптическим свойствам [10–14]. При этом фотолюминесценция (ФЛ) квантовых точек может быть связана как с межзонными переходами (между зоной проводимости и валентной зоной), так и переходами с участием поверхностных ловушек [15–18]. Кроме того, на свойства КТ и коллоидных нанокристаллов различ-

ной морфологии могут оказывать влияние внешние факторы, такие как температура [19] или электрическое поле [20–23]. При увеличении температуры могут происходить смещение и уширение полос излучения, а также тушение интенсивности как экситонной, так и рекомбинационной люминесценции [24, 25]. Внешнее электрическое поле зачастую приводит к тушению интенсивности люминесценции вследствие уменьшения интеграла перекрытия между волновыми функциями электрона и дырки под действием электрического поля [26]. Однако на люминесцентные свойства КТ влияют не только описанные внешние факторы — оптические свойства коллоидных

нанокристаллов могут также изменяться со временем [27, 28]. Так, например, возможны процессы фотодеградации [29] или фотоусиления [30] интенсивности ФЛ коллоидных наночастиц. Фотодеградация может происходить за счет окисления на воздухе [31], отрыва лигандов [32] или/и вследствие неоднородного покрытия ядра КТ оболочкой [33]. Фотоусиление ФЛ может возникать за счет нагрева нанокристаллов под действием лазерного облучения (термический отжиг уменьшает количество ловушек) [34], за счет адсорбции молекул воды на интерфейсах КТ (происходит пассивация ловушек) [28], за счет стабилизации молекулами поверхностно-активных веществ (происходит пассивация ловушек) [35], за счет фотоокисления и фотокоррозии КТ (исчезают дефекты на поверхности) [33]. Многие авторы отмечают, что покрытие КТ полупроводниковой оболочкой способствует большей фотостабильности их оптических свойств и увеличению квантового выхода ФЛ [36, 37]. Однако не всегда КТ типа ядро/оболочка являются абсолютно фотостабильными [38]. Таким образом, исследование фотостабильности и, наоборот, фотодеградации и фотоусиления люминесцентных свойств сферических полупроводниковых наночастиц является перспективным направлением, поскольку понимание механизмов и процессов, которые протекают в КТ, позволяет улучшить их свойства и повысить эффективность устройств на основе подобного рода коллоидных нанокристаллов.

Целью работы было изучение временной динамики межзонной и рекомбинационной люминесценции сферических наночастиц CdTe/SiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сферических наночастиц CdTe/SiO₂ проводили с использованием поверхностных лигандов с тиоловой группой с последующим их замещением [39], где в качестве прекурсора теллура выступал порошок оксида теллура, а в качестве прекурсора кадмия — бромид кадмия. Конечная смесь представляла собой раствор сферических наночастиц в водной среде.

Морфологию КТ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Использовали микроскоп JEOL JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ. На основе ПЭМ-изображения определяли распределение КТ по размерам.

Для регистрации спектров ФЛ в качестве источника излучения использовали непрерывный светодиод Luxeon III Star, излучающий на длине волны 405 нм, средняя мощность излучения составляла 125 мВт, а в качестве приемника люминесценции — спектрометр с ПЗС-матрицей Ocean Optics Maya 2000Pro.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ ПЭМ-изображения (рис. 1а) показал, что синтезированные коллоидные полупроводниковые наночастицы CdTe/SiO₂ имеют форму, близкую к сферической. Из гистограммы (рис. 1б), которая соответствует распределению по размерам КТ, видно, что средний размер КТ составляет порядка 2.16 нм с дисперсией 0.29 нм. Нужно учесть, что полученное значение среднего размера (2.16 нм) включает в себя как размер ядра CdTe, так и толщину оболочки SiO₂.

В спектре ФЛ (рис. 2а) наблюдается явно выраженная экситонная полоса, максимум интенсивности которой приходится на длину волны 523 нм, ее полная ширина на полувысоте составила 58 нм. В красной области спектра присутствует небольшое уширение полосы ФЛ, связанное с наличием излучательных переходов с участием ловушек. Стоит отметить, что вклад таких переходов в спектр ФЛ гораздо меньше, чем вклад ФЛ, обусловленной межзонными переходами. Спектр ФЛ исследуемых КТ смещен в синюю область относительно более крупных КТ и объемного полупроводника CdTe, что обусловлено квантово-размерным эффектом [40].

Для исследования временной динамики интенсивности ФЛ КТ CdTe/SiO₂ регистрировали спектры ФЛ при непрерывном оптическом возбуждении в течение длительного времени. Эксперимент проводился в два этапа (два дня). В первый день (“День 1”) каждые 5 мин регистрировали спектры ФЛ

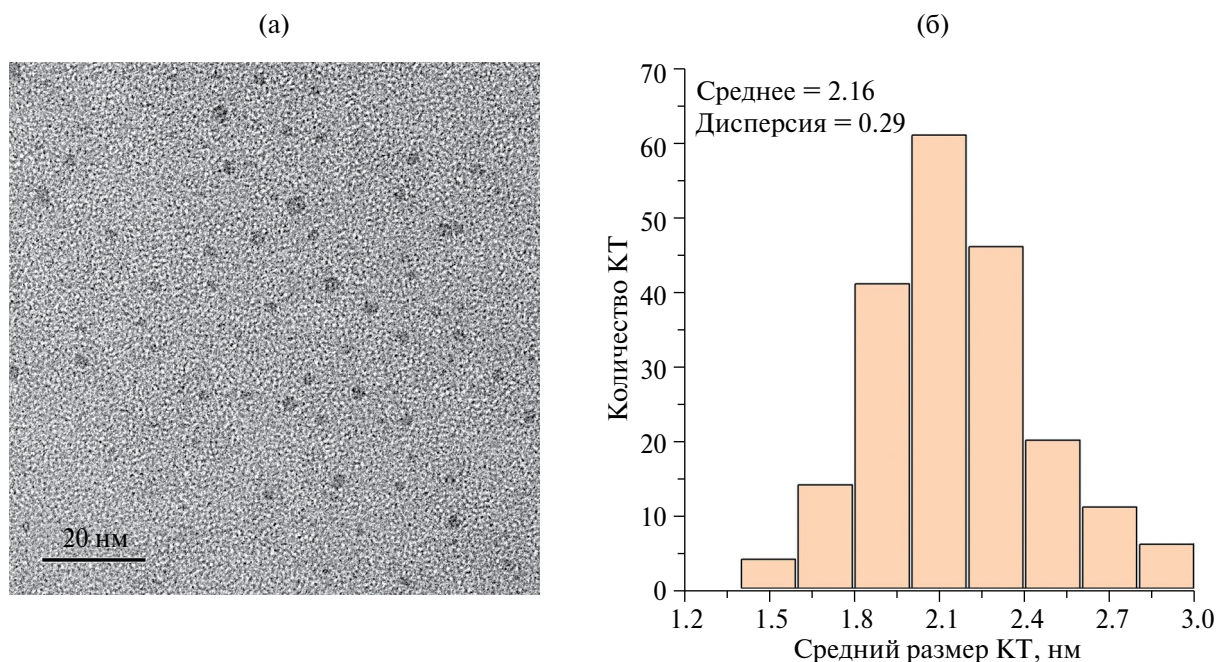


Рис. 1. Морфология КТ: ПЭМ-изображение (а) и распределение по размерам (б).

КТ при непрерывном облучении светодио-дом в течение 7 ч. Затем возбуждающее излу-чение выключали на 1 день. Во второй день (“День 2”) КТ повторно облучали в течение 7 ч и регистрировали спектры ФЛ аналогич-но первому дню.

На рис. 2а представлена репрезентатив-ная серия спектров ФЛ КТ CdTe/SiO₂, полу-ченных в результате эксперимента “День 1”. Видно, что за время эксперимента “День 1” при непрерывном оптическом возбуждении происходило фотоусиление интенсивности

люминесценции КТ. Интенсивность экситонной полосы увеличилась примерно на 60%.

Для количественной оценки наблюдае-мого эффекта фотоусиления рассчитывали интегральную интенсивность (ИИ) ФЛ КТ. Под интегральной интенсивностью следу-ет понимать площадь под спектром ФЛ. На рис. 3 представлена зависимость ИИ ФЛ от времени при непрерывном оптическом воз-буждении за “День 1” (красные квадраты). Видно, что за 7 ч ИИ ФЛ исследуемых КТ

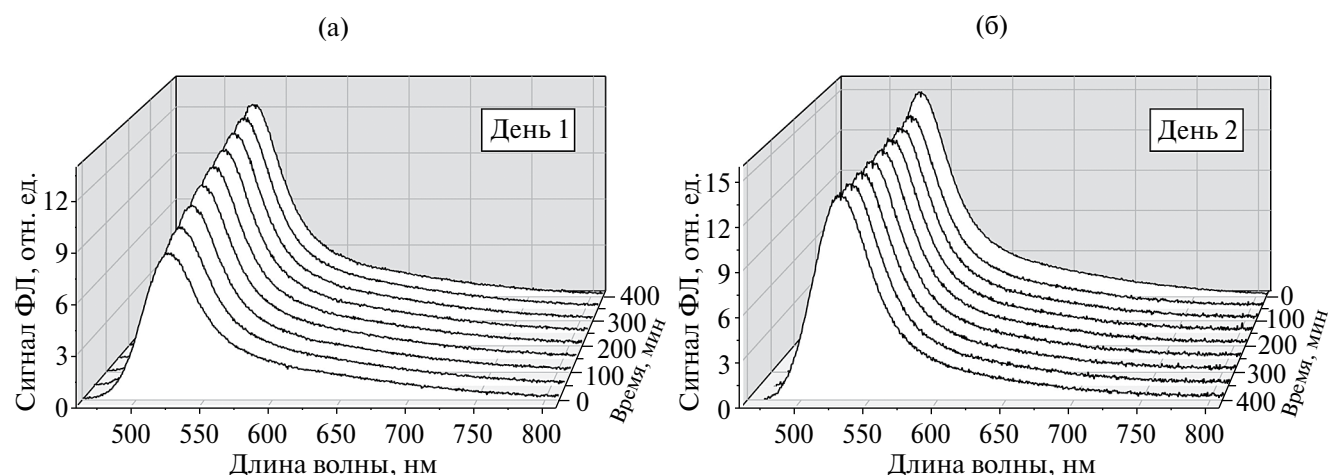


Рис. 2. Репрезентативная серия спектров ФЛ КТ CdTe/SiO₂, зарегистрированных при непрерывном оптическом об-лучении: “День 1” (а) и “День 2” (б).

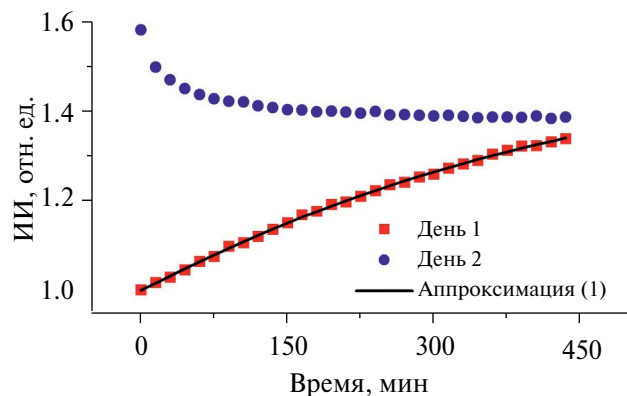


Рис. 3. Зависимости ИИ ФЛ при непрерывном оптическом облучении от времени за “День 1” (красные квадраты) и “День 2” (синие круги); черная кривая — аппроксимация с помощью выражения (1).

увеличилась примерно на 34%. Подобное фотоусиление интенсивности ФЛ коллоидных полупроводниковых КТ CdTe/SiO₂ связано с адсорбцией молекул воды на поверхности КТ [28]. При адсорбции молекулы воды пассивируют поверхностные дефекты, тем самым уменьшая вероятность безызлучательных переходов с участием ловушек, что в свою очередь приводит к увеличению интенсивности ФЛ КТ [28, 30, 41].

Для моделирования временной динамики процесса фотоусиления интенсивности ФЛ КТ можно использовать экспоненциальную функцию вида [41]

$$I(t) = I_m + A \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \tag{1}$$

где $I(t)$ — зависимость интенсивности ФЛ от времени, I_m — конечное значение интенсивности ФЛ при $t \rightarrow \infty$, t — время, A — параметр, характеризующий изменение интенсивности ФЛ за время фотоусиления (начальное значение I_0 минус конечное значение I_m), τ — характерная постоянная времени и β — параметр растяжения экспоненциальной функции. При этом величину $\xi = 3^{\frac{1}{\beta}} \tau$ можно интерпретировать как время, за которое интенсивность ФЛ изменяется на 95% [41]. Результаты аппроксимации приведены в табл. 1 (предварительно проводили нормировку спектров ФЛ на максимум интенсивности люминесценции при $t = 0$).

Таблица 1. Параметры, полученные в результате аппроксимации экспериментальных данных за “День 1” с помощью выражения (1)

I_m	A	τ , мин	β	ξ , мин
1.54	−0.54	434.14	1.05	1236.04 (20.60 ч)

Из рис. 3 видно, что теоретическая кривая (1) достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными за “День 1”. Можно предположить, что при более длительном аналогичном эксперименте (порядка 20 ч) ИИ ФЛ коллоидных КТ CdTe/SiO₂ увеличится на 95%. Однако, как будет показано далее, во время эксперимента “День 2” наблюдалось уменьшение ИИ со временем.

Синими кругами на рис. 3 показана зависимость ИИ ФЛ КТ от времени при непрерывном оптическом возбуждении за “День 2” (репрезентативная серия спектров ФЛ за второй день представлена на рис. 2б). Видно, что ИИ ФЛ выросла относительно последнего измерения ИИ ФЛ за “День 1”. В результате ИИ ФЛ увеличилась на 58% относительно начала эксперимента по регистрации временной динамики интенсивности ФЛ. Увеличение ИИ ФЛ между этапами “День 1” и “День 2” можно объяснить тем фактом, что процесс пассивации поверхностных дефектов молекулами воды не зависит от наличия оптического облучения и не прекращается в его отсутствие.

За время эксперимента “День 2”, однако, наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ КТ CdTe/SiO₂ (рис. 3). За 7 ч непрерывного облучения ИИ ФЛ уменьшилась примерно на 12%. В результате двух этапов экспериментов ИИ ФЛ увеличилась на 39% относительно начального момента времени (“День 1”, $t = 0$). Увеличение интенсивности ФЛ за этап облучения “День 1” и медленное уменьшение интенсивности ФЛ за этап “День 2” свидетельствуют о наличии как минимум двух конкурирующих процессов, влияющих на излучение исследуемых КТ. Первый процесс, отвечающий за фотоусиление, обусловлен адсорбцией молекул воды на интерфейсах КТ и, как следствие, пассивацией центров безызлучатель-

ной рекомбинации (доминирует на ранних стадиях). Второй процесс, отвечающий за фотодеградацию, связан с фотоокислением ядра CdTe под действием кислорода (проявляется на поздних стадиях). Молекулы кислорода медленно диффундируют через оболочку SiO₂ к ядру CdTe, окисляя тем самым поверхность КТ. Длительное воздействие кислорода вызывает образование новых поверхностных ловушек и приводит к тушению интенсивности ФЛ [27, 28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе спектральных исследований установлено, что излучение КТ CdTe/SiO₂ в большей степени происходит вследствие межзонных переходов, однако в длинноволновой области спектра наблюдается слабая люминесценция с участием ловушек. Спектр люминесценции КТ CdTe/SiO₂ смещен в синюю область спектра относительно спектра ФЛ объемного кристалла CdTe, что связано с проявлением квантово-размерного эффекта.

Обнаружено, что пассивация молекулами воды ловушек происходит как при непрерывном оптическом облучении, так и в его отсутствие. Пассивация ловушек в свою очередь приводит к фотоусилению ФЛ. При более длительном облучении, когда КТ долгое время находится на воздухе, происходит фотодеградация люминесцентных свойств исследуемых наночастиц. Длительное воздействие кислорода на ядро CdTe вызывает образование новых поверхностных ловушек, что и приводит к фотодеградации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Структурные исследования образцов КТ CdTe/SiO₂ выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 075-15-2021-1351.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Behrle R., Krause V., Seifner M.S., Köstler B., Dick K.A., Wagner M., Sistani M., Barth S. Electrical and Structural Properties of Si_{1-x}Ge_x Nanowires Prepared from a Single-Source Precursor // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 4. P. 627. <https://doi.org/10.3390/nano13040627>
2. Дайбаге Д.С., Захарчук И.А., Осадченко А.В., Селюков А.С., Амброзович С.А., Скориков М.Л., Васильев Р.Б. Люминесцентные и колориметрические свойства ультратонких наносвитков селенида кадмия // *Кр. Сообщ. по физике ФИАН*. 2023. Т. 50. № 11. С. 83–91.
3. Meliakov S.R., Belykh V.V., Kalitukha I.V., Golovatenko A.A., Di Giacomo A., Moreels I., Rodina A.V., Yakovlev D.R. Coherent Spin Dynamics of Electrons in CdSe Colloidal Nanoplatelets // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 23. P. 3077. <https://doi.org/10.3390/nano13233077>
4. Grevtseva I., Ovchinnikov O., Smirnov M., Perepelitsa A., Chevychelova T., Derepko V., Osadchenko A., Selyukov A. IR Luminescence of Plexcitonic Structures Based on Ag₂S/L-Cys Quantum Dots and Au Nanorods // *Opt. Express*. 2022. V. 30. № 4. P. 4668–4679. <https://doi.org/10.1364/OE.447200>
5. Babaev A.A., Skurlov I.D., Cherevnikov S.A., Parfenov P.S., Baranov M.A., Kuzmenko N.K., Koroleva A.V., Zhizhin E.V., Fedorov A.V. PbSe/PbS Core/Shell Nanoplatelets with Enhanced Stability and Photoelectric Properties // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 23. P. 3051. <https://doi.org/10.3390/nano13233051>
6. Chae Y.B., Kim S.Y., Choi H.D., Moon D.G., Lee K.H., Kim C.K. Enhancing Efficiency in Inverted Quantum Dot Light-Emitting Diodes through Arginine-Modified ZnO Nanoparticle Electron Injection Layer // *Nanomaterials*. 2024. V. 14. № 3. P. 266. <https://doi.org/10.3390/nano14030266>
7. Tosa K., Ding C., Chen S., Hayase S., Shen Q. Classifying the Role of Surface Ligands on the Passivation and Stability of Cs₂NaInCl₆ Double Perovskite Quantum Dots // *Nanomaterials*. 2024. V. 14. № 4. P. 376. <https://doi.org/10.3390/nano14040376>
8. Дайбаге Д.С., Амброзович С.А., Перепелица А.С., Захарчук И.А., Осадченко А.В., Безверхняя Д.М., Авраменко А.И., Селюков А.С.

- Спектральные и кинетические свойства квантовых точек сульфида серебра во внешнем электрическом поле // Научно-технический вестн. информационных технологий, механики и оптики. 2022. Т. 22. № 6. С. 1098–1103. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2022-22-6-1098-1103>
9. *Derepko V.N., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Grevtseva I.G., Kondratenko T.S., Selyukov A.S., Turishchev S.Y.* Plasmon-Exciton Nanostructures, Based on CdS Quantum Dots with Exciton and Trap State Luminescence // *J. Lumin.* 2022. V. 248. P. 118874. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118874>
 10. *Korepanov O., Kozodaev D., Aleksandrova O., Bugrov A., Firsov D., Kirilenko D., Mazing D., Moshnikov V., Shomakhov Z.* Temperature- and Size-Dependent Photoluminescence of CuInS₂ Quantum Dots // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. № 21. P. 2892. <https://doi.org/10.3390/nano13212892>
 11. *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Korolev N.V., Golovinski P.A., Vitukhnovsky A.G.* The Size Dependence Recombination Luminescence of Hydrophilic Colloidal CdS Quantum Dots in Gelatin // *J. Lumin.* 2016. V. 179. P. 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.07.016>
 12. *Yu W. W., Qu L., Guo W., Peng X.* Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. № 14. P. 2854–2860. <https://doi.org/10.1021/cm034081k>
 13. *Bhakti B., Datta S., Ghosh M.* Influence of Spatial Extension of Impurity on the Nonlinear Optical Properties of Doped GaAs Quantum Dot in Presence of Noise // *Mod. Phys. Lett. B*. 2024. V. 38. № 5. P. 2350242. <https://doi.org/10.1142/S0217984923502421>
 14. *Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Chevycheva T.A., Zvyagin A.I., Selyukov A.S.* Nonlinear Absorption Enhancement of Methylene Blue in the Presence of Au/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles // *Dyes Pigments*. 2022. V. 197. P. 109829. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109829>
 15. *Кондратенко Т.С., Гревцева И.Г., Звягин А.И., Овчинников О.В., Смирнов М.С.* Люминесцентные и нелинейно-оптические свойства гибридных ассоциатов квантовых точек Ag₂S с молекулами тиазиновых красителей // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 124. № 5. С. 640–647. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.05.45945.310-17>
 16. *Deng Z., Guyot-Sionnest P.* Intraband Luminescence from HgSe/CdS Core/Shell Quantum Dots // *ACS Nano*. 2016. V. 10. № 2. P. 2121–2127. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06527>
 17. *Grevtseva I.G., Ovchinnikov O.V., Smirnov M.S., Perepelitsa A.S., Chevycheva T.A., Derepko V.N., Osadchenko A.V., Selyukov A.S.* The Structural and Luminescence Properties of Plexcitonic Structures Based on Ag₂S/I-Cys Quantum Dots and Au Nanorods // *RSC Adv*. 2022. V. 12. № 11. P. 6525–6532. <https://doi.org/10.1039/D1RA08806H>
 18. *Дайбаге Д. С.* Спектральные и кинетические характеристики свернутых в виде свитков ультратонких нанопластин селенида кадмия // Научно-технический вестн. информационных технологий, механики и оптики. 2023. Т. 23. № 5. С. 920–926. <https://doi.org/10.17586/2226-1494-2023-23-5-920-926>
 19. *Du J., Feng A., Poelman D.* Temperature Dependency of Trap-Controlled Persistent Luminescence // *Laser Photonics Rev*. 2020. V. 14. № 8. P. 2000060. <https://doi.org/10.1002/lpor.202000060>
 20. *Wang Z., Huang Z., Liu G., Cai B., Zhang S., Wang Y.* In-Situ and Reversible Enhancement of Photoluminescence from CsPbBr₃ Nanoplatelets by Electrical Bias // *Adv. Opt. Mater.* 2021. V. 9. № 15. P. 2100346. <https://doi.org/10.1002/adom.202100346>
 21. *Дайбаге Д.С., Амброзович С.А., Перепелица А.С., Захарчук И.А., Смирнов М.С., Овчинников О.В., Асланов С.В., Осадченко А.В., Селюков А.С.* Влияние электрического поля на рекомбинационную люминесценцию коллоидных квантовых точек сульфида серебра // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2023. № 3. С. 100–117. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-3-100-117>
 22. *Муравицкая А.О., Гуринович Л.И., Прудников А.В., Артемьев М.В., Гапоненко С.В.* Влияние внешнего электрического поля на фотолюминесценцию коллоидных наночастиц CdSe различной топологии // *Оптика*

- и спектроскопия. 2017. Т. 122. № 1. С. 91–95.
<https://doi.org/10.7868/S0030403417010214>
23. Nakabayashi T., Ohshima R., Ohta N. Electric Field Effects on Photoluminescence of CdSe Nanoparticles in a PMMA Film // *Crystals*. 2014. V. 4. № 2. P. 152–167.
<https://doi.org/10.3390/cryst4020152>
 24. Kushavah D., Mohapatra P.K., Ghosh P., Singh M., Vasa P., Bahadur D., Singh B.P. Photoluminescence Characteristics of CdSe Quantum Dots: Role of Exciton–Phonon Coupling and Defect/Trap States // *Mater. Res. Express*. 2017. V. 4. № 7. P. 075007.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7a4f>
 25. de Mello Donegá C., Bode M., Meijerink A. Size- and Temperature-Dependence of Exciton Lifetimes in CdSe Quantum Dots // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. № 8. P. 085320.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.085320>
 26. Vitukhnovsky A.G., Selyukov A.S., Solovey V.R., Vasiliev R.B., Lazareva E.P. Photoluminescence of CdTe Colloidal Quantum Wells in External Electric Field // *J. Lumin.* 2017. V. 186. P. 194–198.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.02.041>
 27. Moon H., Lee C., Lee W., Kim J., Chae H. Stability of Quantum Dots, Quantum Dot Films, and Quantum Dot Light-Emitting Diodes for Display Applications // *Adv. Mater.* 2019. V. 31. № 34. P. 1804294.
<https://doi.org/10.1002/adma.201804294>
 28. Patra S., Samanta A. Effect of Capping Agent and Medium on Light-Induced Variation of the Luminescence Properties of CdTe Quantum Dots: a Study Based on Fluorescence Correlation Spectroscopy, Steady State and Time-Resolved Fluorescence Techniques // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 31. P. 18187–18196.
<https://doi.org/10.1021/jp5048216>
 29. Malashin I.P., Daibagya D.S., Tynchenko V.S., Nelyub V.A., Borodulin A.S., Gantimurov A.P., Ambrozevich S.A., Selyukov A.S. ML-based Forecasting of Temporal Dynamics in Luminescence Spectra of Ag₂S Colloidal Quantum Dots // *IEEE Access*. 2024. V. 12. P. 53320–53334.
<https://doi.org/10.1109/ACCESS.2024.3387024>
 30. Zaini M.S., Ying Chyi Liew J., Alang Ahmad S.A., Mohamad A.R., Kamarudin M.A. Quantum Confinement Effect and Photoenhancement of Photoluminescence of PbS and PbS/MnS Quantum Dots // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. № 18. P. 6282.
<https://doi.org/10.3390/app10186282>
 31. Cordero S.R., Carson P.J., Estabrook R.A., Strouse G.F., Buratto S.K. Photo-Activated Luminescence of CdSe Quantum Dot Monolayers // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. № 51. P. 12137–12142.
<https://doi.org/10.1021/jp001771s>
 32. Aldana J., Wang Y.A., Peng X. Photochemical Instability of CdSe Nanocrystals Coated by Hydrophilic Thiols // *JACS*. 2001. V. 123. № 36. P. 8844–8850.
<https://doi.org/10.1021/ja016424q>
 33. Carrillo-Carrión C., Cárdenas S., Simonet B.M., Valcárcel M. Quantum Dots Luminescence Enhancement due to Illumination with UV/Vis Light // *Chem. Commun.* 2009. № 35. P. 5214–5226.
<https://doi.org/10.1039/B904381K>
 34. Cai Q., Zhou H., Lu F. Enhanced Infrared Response of Si Base p–n Diode with Self-Assembled Ge Quantum Dots by Thermal Annealing // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. № 11. P. 3376–3379.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.11.019>
 35. Bao H., Gong Y., Li Z., Gao M. Enhancement Effect of Illumination on the Photoluminescence of Water-Soluble CdTe Nanocrystals: Toward Highly Fluorescent CdTe/CdS Core–Shell Structure // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 20. P. 3853–3859.
<https://doi.org/10.1021/cm049172b>
 36. Shim H.S., Ko M., Nam S., Oh J. H., Jeong S., Yang Y., Park S.M., Do Y.R., Song J.K. InP/ZnSeS/ZnS Quantum Dots with High Quantum Yield and Color Purity for Display Devices // *ACS Appl. Nano Mater.* 2023. V. 6. № 2. P. 1285–1294.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04936>
 37. Dabbousi B.O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F.V., Heine J.R., Mattoussi H., Ober R., Jensen K.F., Bawendi M.G. (CdSe)ZnS Core–Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites // *J. Phys. Chem. B*. 1997. V. 101. № 46. P. 9463–9475.
<https://doi.org/10.1021/jp971091y>
 38. Van Sark W.G., Frederix P.L., Van den Heuvel D.J., Gerritsen H.C., Bol A.A., Van Lingen J.N., de Mello Donegá C., Meijerink A. Photooxidation and Photobleaching of Single CdSe/ZnS Quantum Dots Probed by Room-Temperature Time-Resolved Spectroscopy // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. № 35. P. 8281–8284.
<https://doi.org/10.1021/jp012018h>

39. *Daibagya D.S., Ambrozevich S.A., Zakharchuk I.A., Osadchenko A.V., Smirnov M.S., Ovchinnikov O.V., Selyukov A.S.* Emission behaviour of CdTe/SiO₂ Core/Shell Quantum Dots in External Electric Field // *Opt. Mater.* 2024. V. 150. P. 115297. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115297>
40. *Sathyamoorthy R., Sudhagar P., Kumar R. S., Sathyadevan T. M.* Low-Temperature Synthesis of Thiol-Functionalized CdTe Nanoclusters with Different Tellurium Contents // *Cryst. Res. Technol.* 2010. V. 45. № 1. P. 99–103. <https://doi.org/10.1002/crat.200900479>
41. *Llopis M.V., Rodríguez J.C.C., Martín F.J.F., Coto A.M., Fernandez-Argueelles M.T., Costa-Fernández J.M., Sanz-Medel A.* Dynamic Analysis of the Photoenhancement Process of Colloidal Quantum Dots with Different Surface Modifications // *Nanotechnology.* 2011. V. 22. № 38. P. 385703. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/38/385703>

УДК 546.05

ИНДУКЦИОННАЯ ПОТОКОВАЯ ЛЕВИТАЦИЯ КАК НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБИДА ТИТАНА

© 2024 г. Е. С. Докин¹, *, А. Н. Марков¹, А. А. Капинос¹, П. П. Грачев¹, А. В. Емельянов¹,
З. А. Маркин¹, А. В. Поплавский¹, К. А. Чередниченко², А. Н. Петухов¹, А. В. Воротынцев¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, корп. 5, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет)
им. И. М. Губкина, Ленинский пр., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: e-dokin@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.06.2024 г.

После доработки 26.08.2024 г.

Принята к публикации 27.08.2024 г.

Наночастицы карбида титана TiC размером менее 16 нм, получены в одну стадию из объемных образцов методом индукционной потоковой левитации (ИПЛ). Этот метод обладает рядом преимуществ: высокая производительность (до 100 г/ч наночастиц), контроль размера в широком диапазоне (от 0.5 до 500 нм) и бесконтактный нагрев (до 2500°C). Кроме того, он соответствует принципам “зеленой химии”. Метод относится к газофазным технологиям, где металл нагревается высокочастотным электромагнитным полем, находясь при этом в состоянии левитации. Полученные наночастицы карбида титана охарактеризованы различными физико-химическими методами: просвечивающей электронной микроскопией, сканирующей электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией, методом низкотемпературной адсорбции азота и динамическим рассеянием света. Исследования показали, что метод ИПЛ является одним из наиболее перспективных способов получения наночастиц, обеспечивает высокую степень чистоты и дисперсности продукции в одну стадию синтеза.

Ключевые слова: наночастицы, прямой синтез, карбид титана

DOI: 10.31857/S0002337X24070053, EDN: LQXYGS

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы определяются как структуры с размерами до 100 нм, что сильно отличает их от макроскопических объектов [1]. Наночастицы применяются в широком спектре областей, включая медицину, химическую промышленность [2, 3], производство солнечных батарей и топливных элементов для накопления энергии. Кроме того, они интегрируются в состав материалов, используемых в повседневной жизни, таких как косметические продукты и текстиль [4–6]. Наночастицы (НЧ) демонстрируют уникальный арсенал физических, химических, электронных, электрических, механических, магнитных, тепловых, ди-

электрических, оптических и биологических свойств [7–9]. НЧ карбида титана занимают особое место благодаря своим уникальным механическим и каталитическим свойствам [10]. Карбид титана представляет собой уникальное сверхтвердое соединение, характеризующееся исключительными прочностными свойствами (9 по шкале Мооса), термостойкостью и устойчивостью к определенным видам кислот [11, 12]. Таким образом, карбид титана играет ключевую роль в создании материалов и инструментов, обеспечивая высокую производительность, стойкость к износу и теплостойкость в различных технических и промышленных приложениях. Среди методов получения наночастиц карбида титана можно выделить

вакуумный отжиг [13], карбидизацию [14], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [15].

Один из перспективных методов синтеза НЧ карбида титана — индукционная потоковая левитация (ИПЛ). Основные преимущества этого метода включают высокую производительность (до 100 г/ч), возможность контроля размера наночастиц в широком диапазоне (0.5–500 нм), бесконтактный нагрев (до 2500°C) и отсутствие вредных побочных продуктов, что обеспечивает высокую чистоту получаемых наночастиц и экологичность процесса. Особенностью данного метода является испарение металла в состоянии левитации в высокочастотном поле индуктора особой конфигурации. С помощью данного метода уже были получены наночастицы различных металлов [16].

Целью работы является получение наночастиц карбида титана со средним размером 15 нм и оптимизация условий синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. В качестве исходных материалов использовались: титановая проволока диаметром 0.4 мм (99.9999%, Sigma-Aldrich, Германия); метан газообразный чистый (99.9% НИИ КМ, Россия); аргон (99.9995%) (ООО “Мониторинг”, Россия).

Методика синтеза. Предварительно система откачивается до вакуума 10^{-2} – 10^{-3} мбар в течение 2 ч для удаления влаги и кислорода, затем заполняется аргоном до 1000 мбар при скорости 9 л/мин. Для синтеза НЧ карбида титана методом ИПЛ использовался реактор из кварца. Под действием электромагнитного поля особой конфигурации, создаваемого катушкой индуктивности, объемный образец титана переходит в состояние левитации и разогревается до температуры, превышающей температуру плавления (2100°C). Для поддержания непрерывности процесса образец подпитывается проволокой того же материала. НЧ конденсируются в потоке газа-хладагента и оседают на нейлоновом фильтре. Система имеет два сборника: первый для стабилизации условий синтеза, второй для сбора наночастиц. По завершении

синтеза вакуумные краны на обеих сторонах сборника закрываются, сохраняя инертную атмосферу, а сбор НЧ проводится в перчаточном боксе Mbraun Labstar. НЧ получали в потоке газовой смеси метана 0.2 л/мин и аргона 9 л/мин в проточном реакторе с производительностью 2 г/ч при давлении 500 мбар.

Физико-химическую характеристику синтезированных НЧ TiC проводили следующими методами. Морфологию частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Структурные характеристики нанопорошков оценивали методом низкотемпературной порометрии, распределение частиц по размерам получено с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС). Фазовый состав образца определялся методом рентгенофазового анализа (РФА).

Размер и морфология частиц изучены методом СЭМ на Regulus SU8100 (Hitachi, Япония) и Merlin (Carl Zeiss, Германия) с использованием встроенного вторичного электронного детектора при энергии 5–7 эВ. Вакуум в камере микроскопа составлял приблизительно 10^{-6} мбар. Частицы диспергировались в гексане с помощью ультразвука, закреплялись на держателе с помощью углеродной клейкой ленты и покрывались пленкой Au/Pd толщиной 3 нм методом магнетронного распыления на установке Q150RS (Кворум, Великобритания) для компенсации заряда от электронного пучка.

ПЭМ проводилась на приборе LIBRA 200 MC Schottky (Carl Zeiss AG, Германия) с автоэмиссионной пушкой при 200 кВ и разрешении 0.12 нм. Пробы наносились на медные сетки с формованным покрытием типа Lacey, 200 меш методом “фишинга” после ультразвукового диспергирования НЧ в *n*-гексане.

Фазовый состав НЧ был подтвержден методом РФА (Shimadzu XRD-6100, Япония). Измерения проводились при 30 кВ и 30 мА, с рассеивающей щелью 0.3 мм в диапазоне углов 20°–80° (2 θ) с шагом сканирования 0.02° и экспозицией 0.5 с на шаг.

Распределение НЧ по размерам было найдено методом ДРС на приборе NANO-flex II (Microtrac Inc., США), который анализирует частицы в диапазоне от 0.3 нм до 10 мкм. В качестве жидкой фазы использовался *n*-гексан с ζ -потенциалом 40–46 мВ, определенным на приборе NANO-flex Stabino (Microtrac Inc., США). Концентрация суспензий составляла 1000 ppm, диспергирование ультразвуком проводилось в течение 20 мин.

Изучение сыпучих материалов часто требует анализа их поверхности. Интерпретация различных типов изотерм позволяет оценить удельную поверхность с использованием метода БЭТ и найти распределение пор по размерам по методу Барретта–Джойнер–Халенды, а также общий объем пор и средний размер частиц. Удельную поверхность и распределение пор по размерам определяли по изотермам абсорбции/десорбции, полученным на приборе Autosorb IQ (Quantachrome Instruments, США) с предварительной временной подготовкой образцов. Перед началом анализа образцы дега-

зировались при 50°C в течение 6 ч в вакууме 10^{−4} мбар.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено СЭМ изображение образца TiC. Видно, что образец карбида титана представляет собой сильно агломерированные сферические НЧ. Пиковые и средние значения размера НЧ представлены в табл. 1. Распределение НЧ карбида титана на основании данных СЭМ можно отнести к логнормальному.

Полученные ПЭМ-снимки были подвергнуты статистической обработке для установления распределения НЧ по размерам. На рис. 2 представлена микрофотография НЧ карбида титана. Просматривается четкая прямоугольная форма синтезированных НЧ, согласующаяся с кубической сингонией соединения. Средний размер НЧ составляет 12 нм.

На рис. 3 показана рентгенограмма полученных НЧ карбида титана, синтезированных методом ИПЛ. Наблюдаются

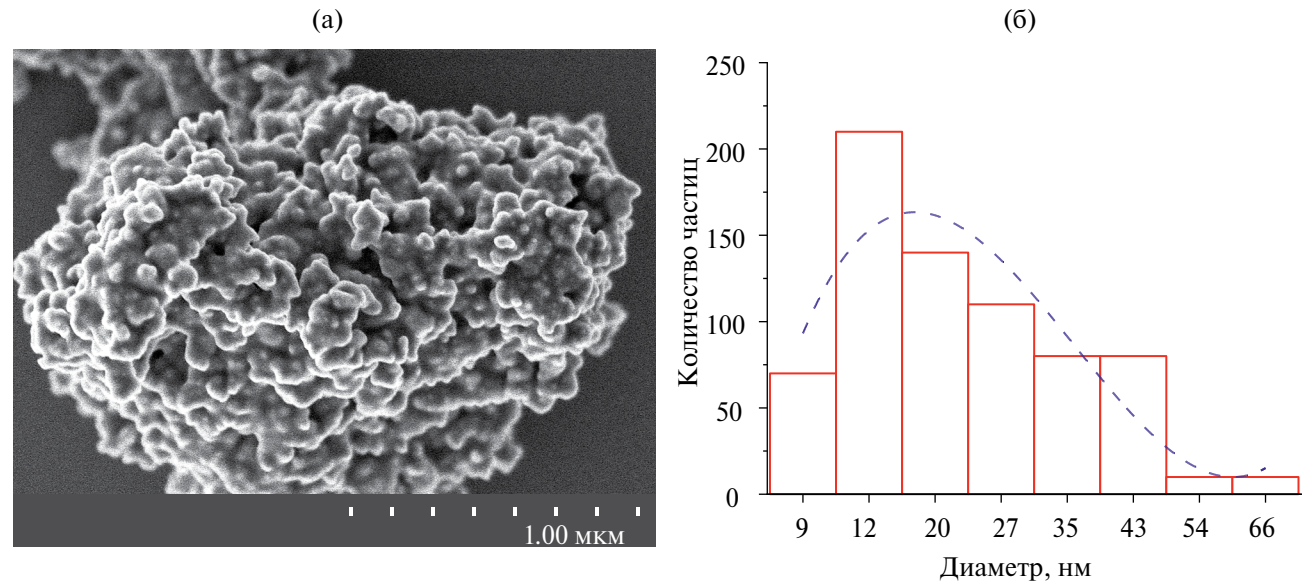


Рис. 1. СЭМ-снимок НЧ карбида титана (а) и распределение частиц по размерам (б).

Таблица 1. Средний размер НЧ карбида титана, определенный различными методами

<D> _{БЭТ} , нм	ПЭМ		СЭМ		<D> _{РФА} , нм	ДРС	
	<D>, нм	Peak, нм	<D>, нм	Peak, нм		<D>, нм	Peak, нм
12	11.7	13.2	13.9	12.6	15	12.8	10.9

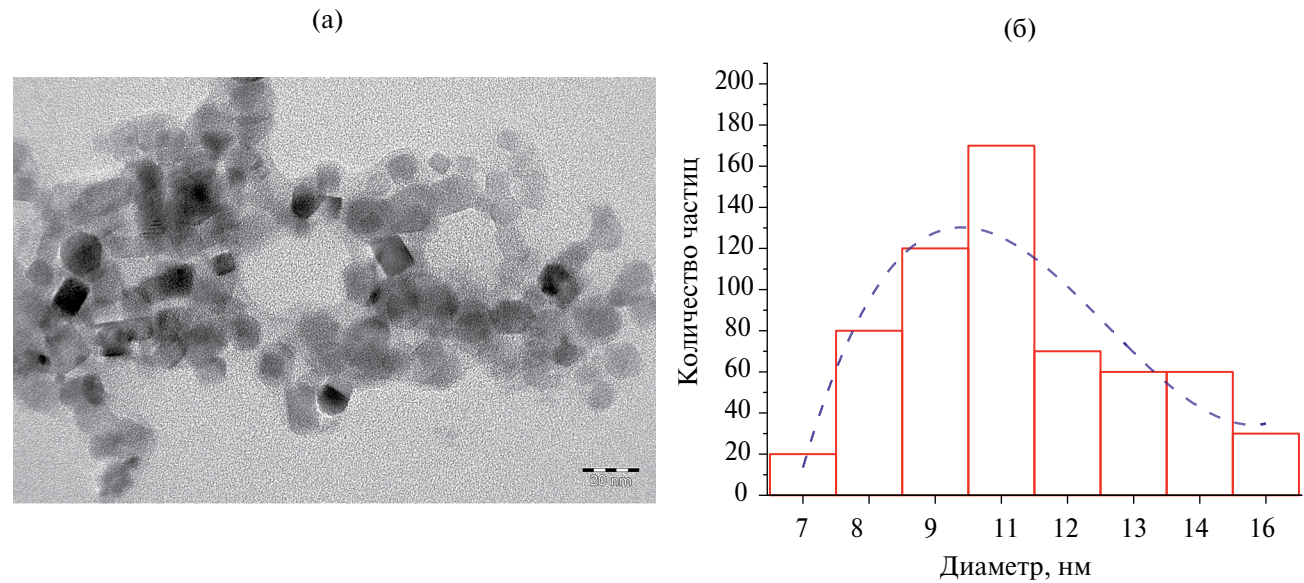


Рис. 2. ПЭМ-снимок НЧ карбида титана (а) и распределение частиц по размерам (б).

пять характерных пиков (111, 200, 202, 311 и 222) при $2\theta = 36.06^\circ, 41.84^\circ, 60.64^\circ, 72.52^\circ$ и 76.38° соответственно. Эти пики отвечают кубической сингонии (структурный тип $Fm\bar{3}m$) и согласуются с базой данных COD № 9008747. Размер кристаллитов, рассчитанный на основании уравнения Шеррера по наиболее интенсивному пику, составил 15 нм.

На рис. 4 представлено распределение наночастиц карбида титана. Анализ распределения наночастиц TiC с усредненным удельным размером 12 нм указывает на их монодисперсность, однако присутствуют более крупные частицы, примерно 20 нм в диаметре. Наблюдается небольшое откло-

нение в распределении по интенсивности и количеству НЧ, что также позволяет сделать предположение об их монодисперсности. Это предположение подтверждается индексом полидисперсности, оцененным на уровне 0.184.

Результаты порометрии представлены в табл. 2. Благодаря сферической форме НЧ можно оценить их средний размер по удельной поверхности $S_{уд}$, что важно для дальнейшего понимания и использования этих материалов. Зная удельную поверхность и считая НЧ сферическими, можно применить формулу

$$D_{БЭТ} = \frac{6}{S_{уд}\rho},$$

где ρ – плотность материала, г/см³.

Из табл. 2 видно, что полученные результаты по размерам частиц имеют хорошую сходимость с другими методами исследования, особенно с ПЭМ и СЭМ.

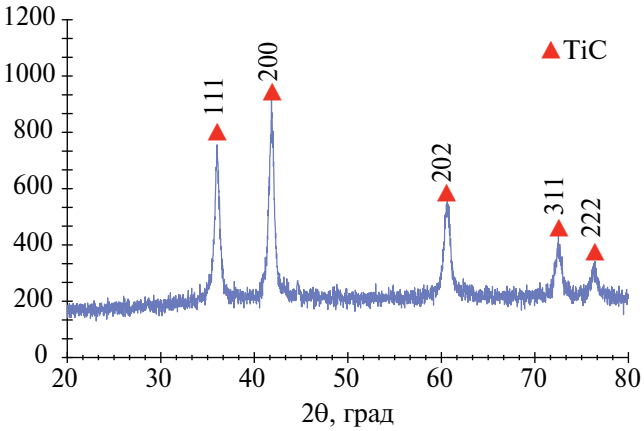


Рис. 3. Рентгенограмма синтезированных НЧ карбида титана.

Таблица 2. Структурные характеристики НЧ карбида титана по данным низкотемпературной адсорбции азота

$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$\langle D \rangle_{пор}$, нм	Средний размер частиц, нм
107.34	0.732	1.944	12

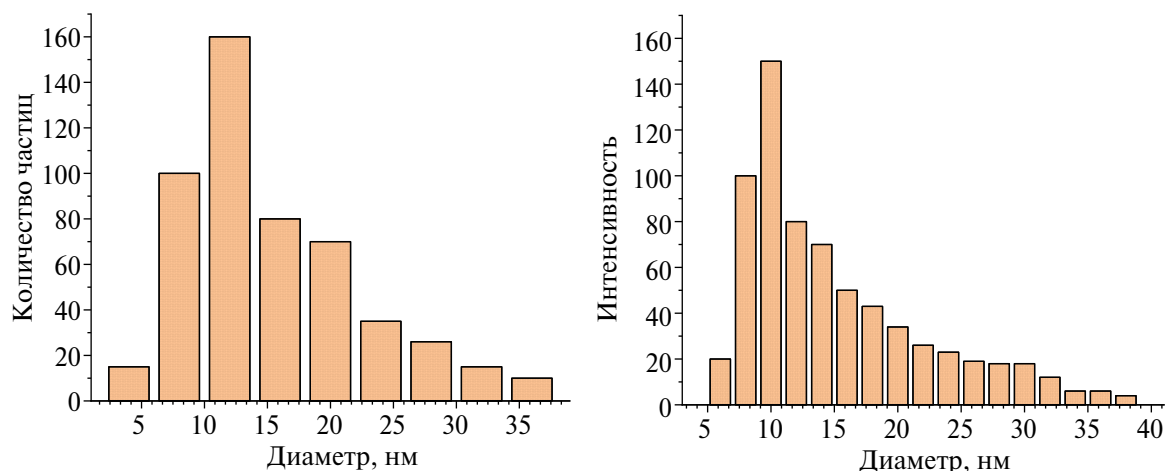


Рис. 4. Распределение НЧ TiC, полученное методом ДРС: а — по количеству частиц, б — по интенсивности частиц.

На рис. 5 показаны изотермы адсорбции/десорбции, полученные для НЧ карбида титана. Кривая относится к изотерме смешанного типа 2 и 3, присущей макропористым адсорбентам. Этот тип изотермы характеризует собой свободную монослойную адсорбцию. Незначительная точка перегиба в области относительного давления 0.15 определяется повышенным взаимодействием адсорбат–адсорбат по сравнению с взаимодействием адсорбат–адсорбент. Полученный гистерезис между изотермами адсорбции и десорбции указывает на наличие мезопор. Этот тип гистерезиса относится к типу А и характерен для пор цилиндрической формы.

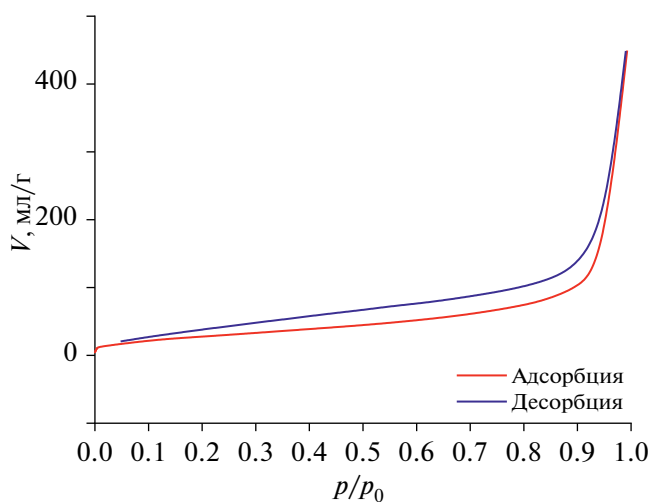


Рис. 5. Изотерма адсорбции–десорбции полученных НЧ TiC (N_2 , 77 K).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом ИПЛ получены НЧ карбида титана. Показано, что полученные НЧ имеют средний размер 12 нм и обладают кубической кристаллической структурой (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Отсутствие рефлексов примесных компонентов на рентгенограмме образца карбида титана указывает на возможность синтеза методом ИПЛ высокочистых НЧ, применяемых в качестве жаропрочных, износостойких материалов. Данный метод обеспечивает бесконтактный способ нагрева образцов, одностадийность процесса и отсутствие дополнительных реагентов в процессе получения НЧ.

Полученные образцы были исследованы с помощью комплекса физико-химических методов. Метод ИПЛ перспективен для получения карбидов металлов в соответствии с современными требованиями “зеленой” химии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-79-10097 “Физико-химические основы управляемого синтеза наночастиц, нанокластеров и летучих гидридов методом левитации в индукционном потоке”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *De M., Ghosh P.S., Rotello V.M.* Applications of Nanoparticles in Biology // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. № 22. P. 4225–4241. <https://doi.org/10.1002/adma.200703183>
2. *Klębowski B., Depciuch J., Parlińska-Wojtan M., Baran J.* Applications of Noble Metal-Based Nanoparticles in Medicine // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. V. 19. № 12. P. 4031. <https://doi.org/10.3390/ijms19124031>
3. *Sircar A., Rayavarapu K., Bist N., Yadav K., Singh S.* Applications of Nanoparticles in Enhanced Oil Recovery // *Pet. Res.* 2022. V. 7. № 1. P. 77–90. <https://doi.org/10.1016/j.ptlrs.2021.08.004>
4. *Shahidi S.* Magnetic Nanoparticles Application in the Textile Industry — A Review // *J. Ind. Text.* 2021. V. 50. № 7. P. 970–989. <https://doi.org/10.1177/1528083719851852>
5. *Ashwin Sidharth N., Mani Rahulan K., Angeline Little Flower N.* Polymer Nanoparticle Hybrid Membrane for Fuel Cell Application // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 1219. № 1. P. 1219. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1219/1/012042>
6. *Amalraj S., Michael P.A.* Synthesis and Characterization of Al_2O_3 and CuO Nanoparticles into Nanofluids for Solar Panel Applications // *Results Phys.* 2019. V. 15. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102797>
7. *Khodashenas B., Ghorbani H.R.* Synthesis of Silver Nanoparticles with Different Shapes // *Arab. J. Chem.* 2019. V. 12. № 8. P. 1823–1838. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.014>
8. *Ebadi M., Bullo S., Buskaran K., Hussein M.Z., Fakurazi S., Pastorin G.* Dual-functional Iron Oxide Nanoparticles Coated with Polyvinyl Alcohol/5-Fluorouracil/Zinc-Aluminium-Layered Double Hydroxide for a Simultaneous Drug and Target Delivery System // *Polymers (Basel)*. 2021. V. 13. № 6. P. 855. <https://doi.org/10.3390/polym13060855>
9. *Ahmad F., Mounir Salem-Bekhit M., Khan F. et al.* Unique Properties of Surface-Functionalized Nanoparticles for Bio-Application: Functionalization Mechanisms and Importance in Application // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 8. P. 1333. <https://doi.org/10.3390/nano12081333>
10. *Han L., Wang M., Sun H. et al.* Porous Titanium Scaffolds with Self-Assembled Micro/Nano-Hierarchical Structure for Dual Functions of Bone Regeneration and Anti-Infection // *J. Biomed Mater. Res.* 2017. V. 105. № 12. P. 3482–3492. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36178>
11. *Sha X., Xiao N., Guan Y., Yi X.* A First-Principles Investigation on Mechanical and Metallic Properties of Titanium Carbides Under Pressure // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. V. 34. № 10. P. 1953–1958. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.02.012>
12. *Krutsikii Y.L., Gudyma T.S., Kuchumova I.D., Khabirov R.R., Antropova K.A.* Carbides of Transition Metals: Properties, Application and Production. Review. Part 1. Titanium and Vanadium Carbides // *Izv. Ferrous Metallurgy*. 2022. V. 65. № 5. P. 305–322. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-5-305-322>
13. *Xie Z., Deng Y., Yang Y. et al.* Preparation of Nano-Sized Titanium Carbide Particles Via a Vacuum Carbothermal Reduction Approach Coupled with Purification Under Hydrogen/Argon Mixed Gas // *RSC Adv.* 2017. V. 7. № 15. P. 9037–9044. <https://doi.org/10.1039/c6ra28264d>
14. *Galevsky G.V., Rudneva V.V., Garbuzova A.K., Valuev D.V.* Titanium Carbide: Nanotechnology, Properties, Application // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2015. P. 1–6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/91/1/012017>
15. *Warner T.E., Clausen A.K., Poulsen M.G.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Titanium Carbide: an Educational Module Using a Wooden Block Reactor // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2019. V. 28. № 1. P. 56–63. <https://doi.org/10.3103/S106138621901014X>
16. *Markov A.N., Vorotyntsev A.V., Kapinos A.A. et al.* Direct Synthesis of Al, Mg, Ni, and Ti Nanoparticles by Induction Flow Levitation Technique // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 24. P. 7929–7941. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00940>

УДК 546.05

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ КАРБИДА ЖЕЛЕЗА В НЕПРЕРЫВНОМ РЕЖИМЕ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПОТОКОВОЙ ЛЕВИТАЦИИ

© 2024 г. А. А. Капинос^{1, *}, А. Н. Марков¹, Е. С. Докин¹, П. П. Грачев¹, А. В. Емельянов¹, А. В. Поплавский¹, К. А. Чередниченко², И. А. Фанар¹, А. Н. Петухов¹, А. В. Воротынцев¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, корп. 2, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) им. И. М. Губкина, Ленинский пр., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.kapinos@unn.ru

Поступила в редакцию 06.08.2024 г.

После доработки 21.10.2024 г.

Принята к публикации 22.10.2024 г.

Получены наночастицы карбида железа Fe_3C и наночастицы железа, покрытые пленкой из карбида железа ($\text{Fe@Fe}_3\text{C}$), из объемного образца железа методом индукционной потоковой левитации. Данный метод имеет ряд преимуществ: высокая производительность (до 100 г/ч), непрерывность процесса, бесконтактный нагрев до 2500°C, отсутствие вредных выбросов. Размер полученных наночастиц составил менее 24 нм. Для получения наночастиц карбида железа использовали два реагента (ацетилен и гексан), наночастицы $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ со структурой “ядро/оболочка” были получены при взаимодействии сконденсированных наночастиц с ацетиленом в кварцевом реакторе, средний размер ядра составил 7 нм. Все полученные наночастицы были охарактеризованы различными физико-химическими методами: ПЭМ, РФА, БЭТ, STSA, ДРС.

Ключевые слова: железо, карбид железа, наночастицы, core-shell, индукционная потоковая левитация

DOI: 10.31857/S0002337X24070067, **EDN:** LQXCVI

ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы различных материалов и соединений в последнее время привлекают внимание ученых из различных областей науки, что связано с их новыми уникальными свойствами, которые не характерны для микрочастиц или макрочастиц. Наночастицами называются частицы, которые обладают в двух или трех измерениях размером менее 100 нм [1, 2].

Существует огромное множество методов получения частиц наноразмерного диапазона, которые можно поделить на физические [3, 4], химические [5] и биологические [6]. Все эти методы разделяются по подходам к получению частиц: “снизу вверх” и “сверху вниз”. В подходе “сверху вниз” в качестве исходного объекта для получения наноча-

стиц используется объемный материал, из которого получают наноразмерные частицы. Принципиальное отличие подхода “снизу вверх” заключается в том, что исходными объектами являются атомы или молекулы, из которых “вырастают” наночастицы [7].

Наночастицы, обладающие магнитными свойствами, находят широкое применение во многих отраслях: катализ [8, 9], композитные полимерные материалы [10], диагностика и лечение заболеваний [11], биосенсорика [12] и др. [13, 14].

На сегодняшний день наиболее изученными и широко применяемыми наночастицами с магнитными свойствами являются частицы из оксида железа в форме магнетита и маггемита [15]. Однако они обладают достаточно низким магнитным насыщением,

что ограничивает их применение во многих приложениях. Наночастицы из чистого железа имеют значительно более высокое магнитное насыщение, но из-за своей цитотоксичности не пригодны для медицинского применения и в присутствии кислорода или воды подвергаются быстрому окислению [16]. Наиболее привлекательной альтернативой являются частицы из карбида железа, которые проявляют более высокое магнитное насыщение и обладают высокой химической стабильностью [17].

Наноразмерные частицы из карбида железа весьма привлекательны для применения в биомедицинских и каталитических областях науки и промышленности. Из-за высокого магнитного момента они широко применяются в биомедицине в качестве контрастных агентов для МРТ [18], в терапии опухолей [19, 20]. В катализе такие частицы нашли применение в получении экологически чистого топлива с помощью процесса Фишера–Тропша [21] для восстановления кислорода низкотемпературных топливных элементов [22].

Одним из наиболее перспективных методов получения наночастиц является индукционная потоковая левитация [23, 24], которая обладает рядом преимуществ: отсутствие вредных выбросов, легкость изменения параметров получаемых частиц, бесконтактный нагрев и синтез в инертной атмосфере, препятствующий внесению дополнительного загрязнения в получаемый продукт.

Цель данной работы – получение методом индукционной потоковой левитации чистых наночастиц карбида железа (Fe_3C), а также наночастиц со структурой “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ со средним размером менее 25 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. Для синтеза наночастиц карбида железа использовались следующие материалы: железная проволока диаметром 0.3 мм (99.999% Sigma-Aldrich, Германия); ацетилен марки А 2,5 (99.9% НИИ КМ, Россия); аргон (99.9995%) (ООО “Мониторинг”, Россия); гексан “ос.ч.” (ООО “Компонент-реактив”, Россия).

Методика синтеза. Наночастицы карбида железа были синтезированы методом индукционной потоковой левитации. Данный метод основан на бесконтактном испарении объемного образца в состоянии электромагнитной левитации. Объемный образец из железа в форме цилиндра массой 0.5 г помещается в кварцевый реактор в зону противоточного индуктора. Затем для удаления следов влаги и воздуха вся газовая система установки вакуумируется до 10^{-3} мбар в течение 3 ч (давление контролируется датчиком VSR53D Thyracont, Германия). Далее система наполняется аргоном до необходимого давления, при котором проходит синтез, устанавливается поток аргона с расходом 10 л/мин (поддержание необходимого расхода газа происходит с помощью массового контроллера расхода газа Bronkhorst, Нидерланды), давление в реакторе поддерживается на уровне 800 мбар. Затем на индуктор подается высокочастотное напряжение (440 кГц), под действием электромагнитного поля от противоточного индуктора образец переходит в состояние бесконтактной левитации и нагревается до температуры 1800°C . При данной температуре с поверхности расплавленного образца происходит испарение атомов железа, которые конденсируются в наночастицы, сконденсированные наночастицы потоком инертного газа переносятся в реакционную зону. Реакционная зона организовывается путем дополнительного ввода реакционного газа в кварцевый реактор через специальный кольцевой зазор (рис. 1). В зоне реакции происходит взаимодействие между горячими наночастицами и реакционным газом, в результате которого получается карбид железа.

В работе были получены наночастицы двух разных структур. Для получения наночастиц чистого Fe_3C в реакционную зону подавался гексан в виде паров с объемным расходом 420 мл/мин, при подаче в реакционную зону ацетилена с расходом 500 мл/мин были получены наночастицы со структурой “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$. Для восполнения испаряемого образца с целью непрерывности и стационарности процесса в левитирующую каплю расплавленного металла непрерывно вводится проволока из того же

материала со скоростью 4 г/ч. Газовая система установки оснащена двумя нейлоновыми фильтрами, на которых происходит сбор получаемых наночастиц. Один из фильтров используется во время начала и окончания синтеза наночастиц, так как на этих этапах параметры синтеза наночастиц не являются стационарными, что отражается на характеристиках получаемых наночастиц. После того как все параметры выйдут на стационарный режим (30–40 мин), сбор наночастиц происходит на второй фильтр, который оснащен системой самоочистки фильтрующего элемента.

Методы характеристики. Полученные наночастицы были охарактеризованы различными физико-химическими методами. Морфологию полученных частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Структурные параметры частиц оценивали при помощи низкотемпературной адсорбции–десорбции азота с применением моделей БЭТ и STSA. Фазовый состав полученных наночастиц был изу-

чен при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Средний размер полученных частиц был изучен методами динамического рассеяния света (ДРС), а также ПЭМ, БЭТ, РФА.

ПЭМ выполняли на приборе LIBRA 200 MC Schottky Carl Zeiss AG (Германия) с напряжением на автоэмиссионной пушке 200 кВ и с разрешением 0.12 нм. Образцы наночастиц были нанесены на медные сеточки с формварной поддерживающей сеткой типа Lacey, 200 mesh методом “фишинга” из раствора гексана, в котором под действием ультразвука были диспергированы наночастицы.

РФА проводили на приборе Shimadzu XRD-7000 (Япония) при 40 кВ и 30 мА. Рассеивающая щель RS передней части детектора имела ширину 0.3 мм. Экспозицию проводили в диапазоне углов 10° – 90° (2θ). Шаг сканирования составлял 0.02° , экспозиция на каждом шаге 0.5 с.

ДРС использовали для получения распределения по размерам наночастиц на приборе NANO-flex II Microtrac Inc (США), который позволяет анализировать частицы с размером от 0.3 нм до 10 мкм. В качестве жидкой фазы для суспензии наночастиц применялся гексан. Величина ζ -потенциала находилась в диапазоне 40–46 мВ, что было определено с помощью прибора NANO-flex Stabino Microtrac Inc. (США).

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота. Удельная поверхность была определена на основе изотерм адсорбции–десорбции, полученных с помощью прибора Autosorb IQ Quantachrome Instruments (США). Перед этим образцы подвергались предварительной обработке при 50°C в течение 6 ч под вакуумом 10^{-4} мбар для дегазации. Площадь поверхности и средний удельный размер частиц рассчитывали методами БЭТ, STSA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод индукционной потоковой левитации является универсальным для получения наночастиц из токопроводящих материалов, так как позволяет контролировать их размер путем изменения параметров синтеза (температуры образца, скорости газа, давления

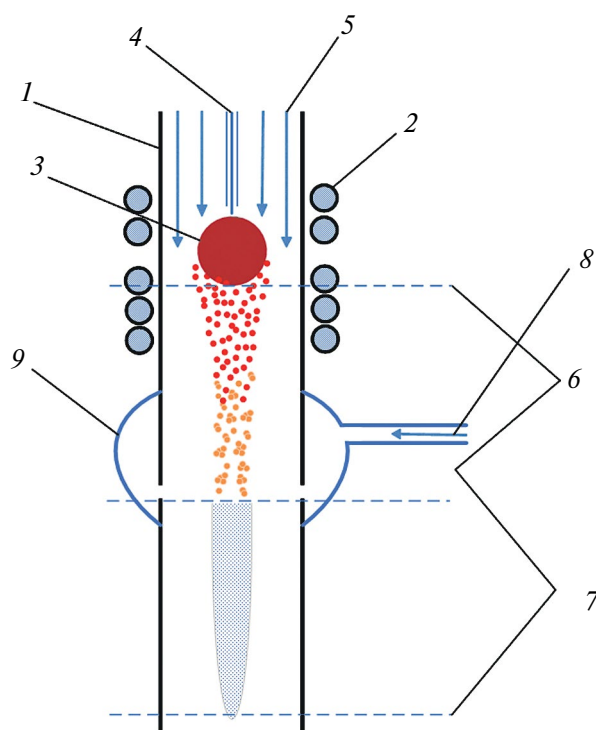


Рис. 1. Схема реактора: 1 — кварцевый реактор, 2 — противоточный индуктор, 3 — левитирующий образец, 4 — железная проволока, 5 — поток инертного газа, 6 — зона испарения и конденсации, 7 — зона реакции, 8 — ввод реакционного газа, 9 — кольцевой зазор.

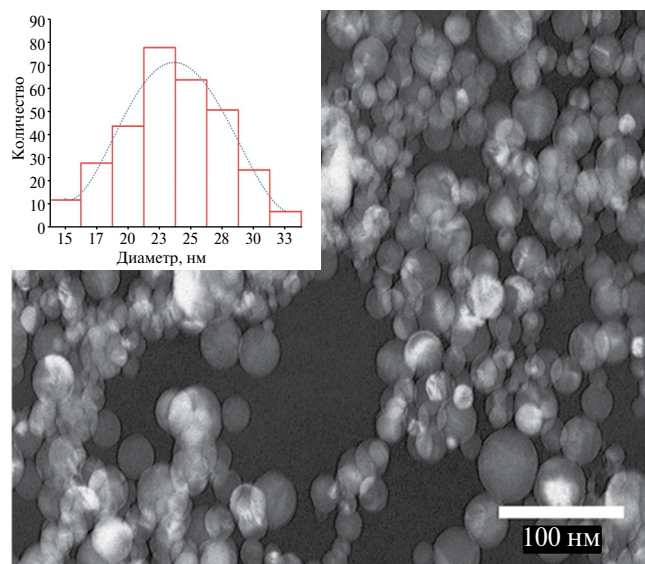


Рис. 2. ПЭМ-изображение наночастиц Fe_3C .

в реакторе), а также получать наночастицы различных соединений (оксиды, нитриды, карбиды и др.) путем ввода реакционных газов в зону реакции.

Правильная конфигурация индуктора, а также особая конструкция кварцевого реактора с кольцевым зазором для дополнительного ввода реакционного газа позволили получить наночастицы карбида железа с различными структурными характеристиками.

Морфология полученных наночастиц была исследована при помощи ПЭМ. Микрофотография наночастиц карбида железа, полученных при использовании паров гексана в качестве реакционного газа, показана на рис. 2. Согласно представленной микрофотографии, полученные наночастицы имеют сферическую форму со средним диаметром 23 нм.

Согласно ПЭМ-снимку на рис. 3, при подаче ацетилена через специальный кольцевой зазор в зону реакции были получены наночастицы со структурой “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$, средний размер которых составляет 20 нм со средним размером ядра из Fe 7 нм.

На рис. 4 представлена рентгенограмма наночастиц карбида железа, полученных методом индукционной потоковой левитации при использовании паров гексана в качестве реагента. При сравнении со стандартом кар-

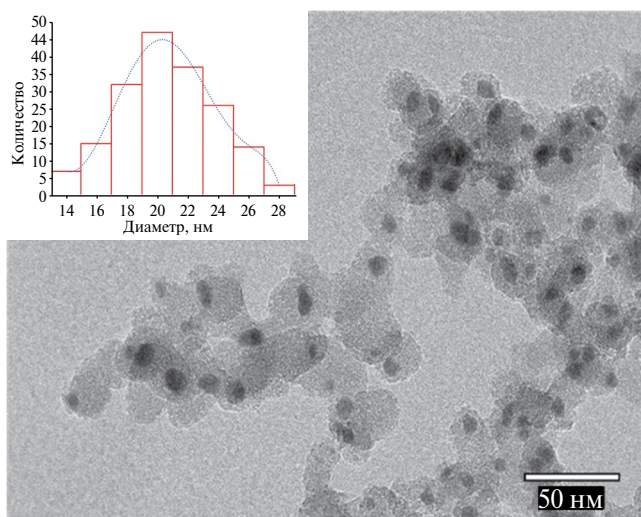


Рис. 3. ПЭМ-изображение наночастиц “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$.

бида железа (PDF № 35-0772) наблюдаются характерные дифракционные пики Fe_3C при $2\theta = 39.79^\circ$, 43.76° , 44.99° и 57.99° . Они соответствуют плоскостям (002), (102), (031) и (301) орторомбической структуры (пр. гр. $Pnma$).

На рентгенограмме наночастиц $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ (рис. 5) присутствуют четыре дифракционных пика Fe_3C при $2\theta = 39.79^\circ$, 43.76° , 44.99° и 57.99° , которые соответствуют плоскостям (002), (102), (031) и (301) орторомбической структуры (пр. гр. $Pnma$) согласно PDF № 35-0772. Также на рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы железа при 2θ 44.64° , 65.02° , 82.33° , соответствующие плоскостям (110), (200) и (211) кубической сингонии (PDF №06-0696).

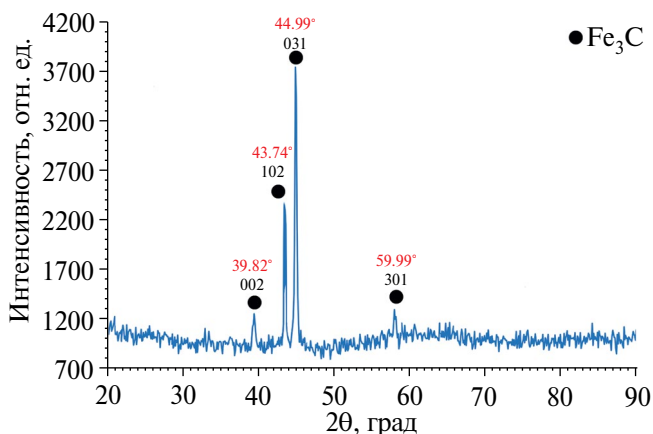


Рис. 4. Рентгенограмма наночастиц карбида железа.

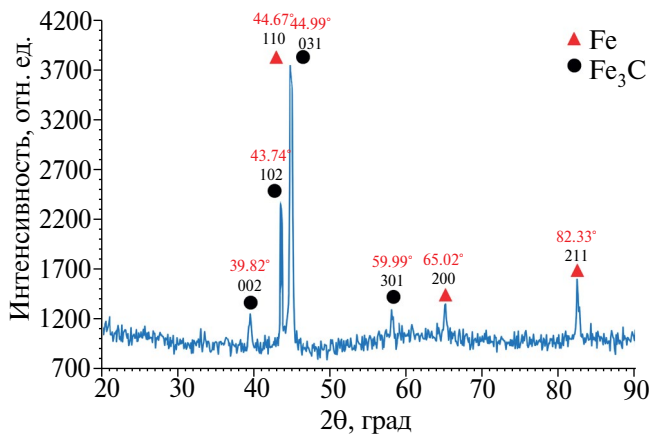


Рис. 5. Рентгенограмма наночастиц Fe@Fe₃C со структурой “ядро/оболочка”.

В обоих образцах отсутствуют пики каких-либо примесных компонентов, то есть в процессе синтеза наночастиц методом индукционной потоковой левитации не происходит дополнительного загрязнения, так как процесс проходит в бесконтактном режиме. По полученным рентгенограммам с применением формулы Шеррера был вычислен средний размер кристаллитов (табл. 1):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \tag{1}$$

где d – средний размер кристаллитов, K – постоянная Шеррера ($K = 0.94$), λ – длина волны рентгеновского излучения (длина волны CuK $_{\alpha}$ -излучения 0.15418 нм), β – ши-

рина рефлекса на полувывоте, θ – угол дифракции.

Таблица 1. Структурные характеристики полученных наночастиц

Нано-частица	$S_{БЭТ}$, м ² /г	S_{STSA} , м ² /г	$D_{БЭТ}$, нм	$d_{ПЭМ}$, нм	$d_{РФА}$, нм	$d_{ДРС}$, нм
Fe ₃ C	35.6	36.3	22	23	25	21
Fe@Fe ₃ C	41.2	41.7	—	23	—	24

Методом ДРС были получены данные о среднем размере и распределение по размерам. Представленные на рис. 6 и 7 результаты являются средними значениями для каждого образца и были рассчитаны на основе трех измерений, проведенных в течение 90 с.

На рис. 6 представлено распределение для наночастиц карбида железа, средний по количеству размер частиц составляет 21 нм с пиком в области 20 нм. Распределение наночастиц по интенсивности показывает разброс от 10 до 70 нм, скорее всего, это связано с агрегацией.

На рис. 7 представлено распределение наночастиц “ядро/оболочка” Fe@Fe₃C. Анализ распределения наночастиц с усредненным удельным размером в 24 нм указывает на их монодисперсность, однако наблюдаются более крупные частицы, примерно 30 нм в диаметре.

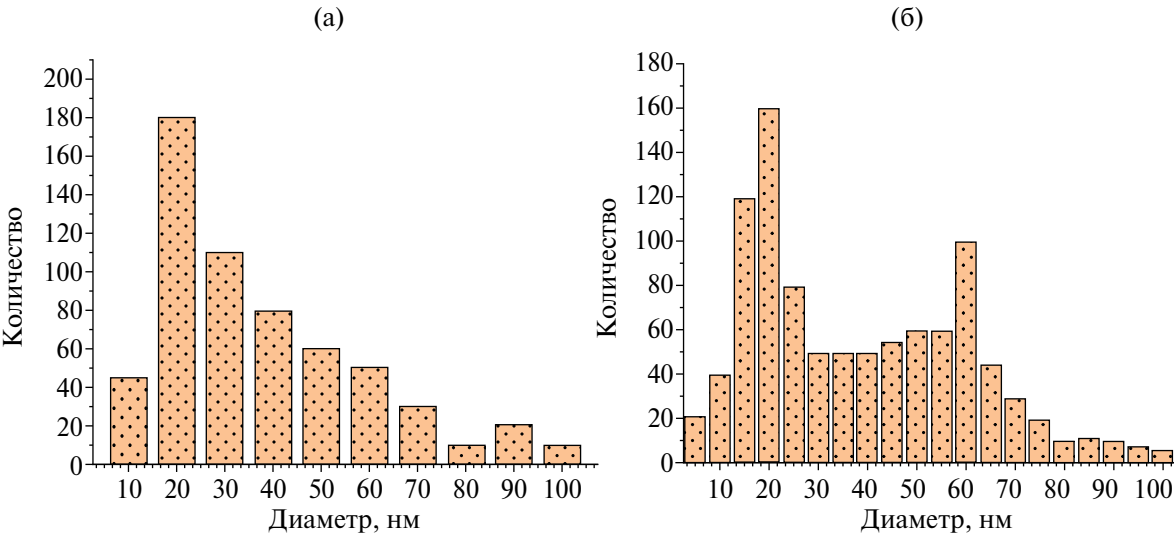


Рис. 6. Распределение наночастиц Fe₃C, полученное методом ДРС: а – по количеству частиц, б – по интенсивности.

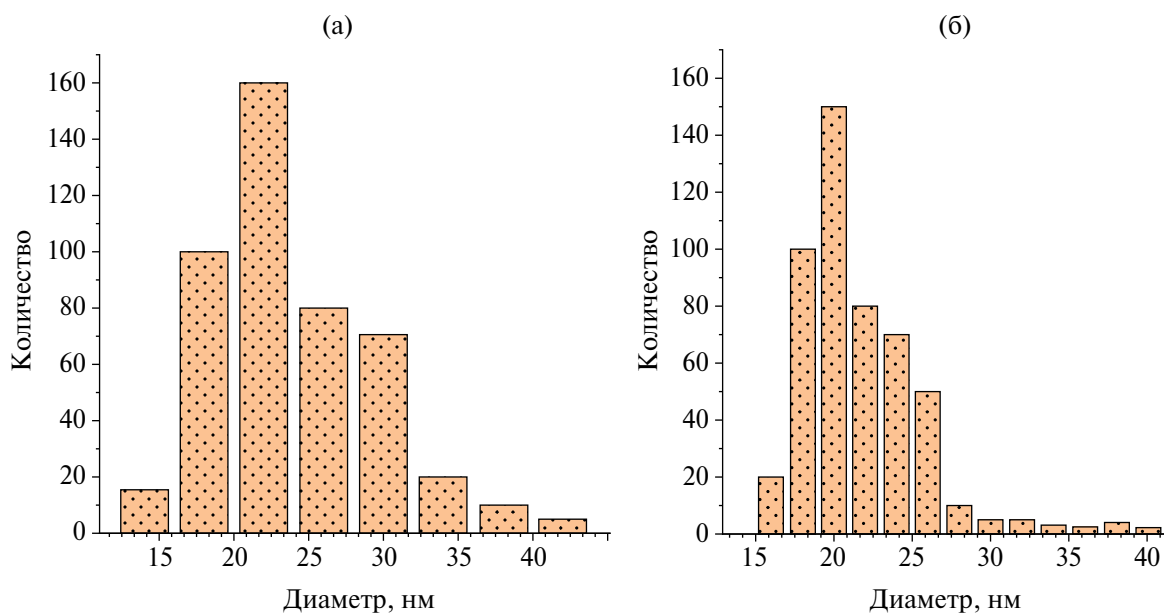


Рис. 7. Распределение наночастиц Fe@Fe₃C, полученное методом ДРС: а – по количеству частиц, б – по интенсивности.

Удельная поверхность и распределение пор по размерам определялись по изотермам адсорбции и десорбции. Анализ твердых тел тесно связан с интерпретацией изотерм адсорбции, характеризующихся петлей гистерезиса. Путем интерпретации различных типов изотерм можно с достаточной точностью оценить удельную поверхность методом БЭТ и получить распределение пор по размерам, полный объем пор и средний удельный размер частиц для сферических объектов. Данные порометрии представлены в табл. 1.

Сферическая форма полученных наночастиц позволяет вычислить средний размер по удельной поверхности $S_{уд}$, применив формулу

$$\langle D \rangle_{БЭТ} = \frac{6}{S_{уд}\rho}, \quad (2)$$

где ρ – плотность материала, г/см³; $S_{уд}$ – измеренная удельная поверхность.

Изотермы адсорбции–десорбции имели схожую форму для обоих образцов. На рис. 8 показана типичная изотерма адсорбции–десорбции, полученная для наночастиц Fe₃C, характерная для сферических

наночастиц. Полученные кривые относятся к изотермам III типа, присущим непористым сорбентам с малой энергией взаимодействия адсорбент–адсорбат. Данный тип изотерм соответствует свободной однослойной адсорбции. Небольшое изменение угла наклона в области относительного давления 0.15 обусловлено усиленным взаимодействием адсорбат–адсорбат по сравнению с адсорбат–адсорбент. Гистерезис между кривыми адсорбции и десорбции указывает на присутствие мезопор и относится к типу А.

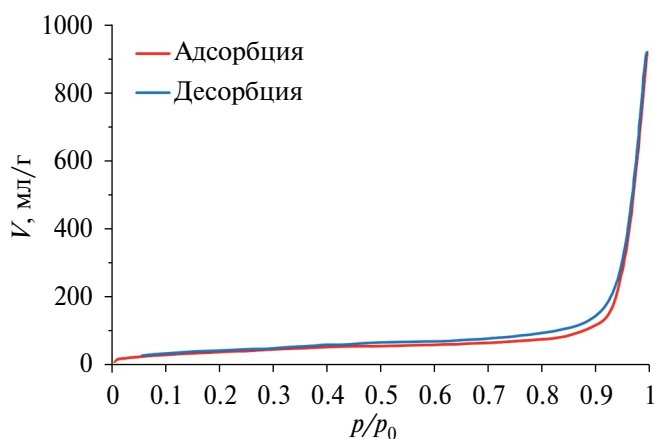


Рис. 8. Изотермы адсорбции–десорбции для наночастиц карбида железа Fe₃C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом индукционной потоковой левитации получены наночастицы карбида железа с двумя разными структурными характеристиками. Для получения наночастиц карбида железа из объемного образца железа были использованы два различных реагента (ацетилен и гексан). При использовании ацетилена в качестве реакционного газа получены наночастицы со структурой “ядро/оболочка” $\text{Fe@Fe}_3\text{C}$ со средним размером ядра 7 нм. А в случае гексана в газовой фазе были получены наночастицы чистого карбида железа Fe_3C со средним размером 23 нм. Полученные наночастицы имеют сферическую форму со средним размером менее 25 нм.

Результаты данной работы показывают, что метод индукционной потоковой левитации позволяет получать наночастицы карбида железа с разной структурой.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-79-10097 “Физико-химические основы управляемого синтеза наночастиц, нанокластеров и летучих гидридов методом левитации в индукционном потоке”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A. H. et al.* Metal Nanoparticles Synthesis: An Overview on Methods of Preparation, Advantages and Disadvantages, and Applications // *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2019. V. 53. P. 101174. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2019.101174>
2. *Guo D., Xie G., Luo J.* Mechanical Properties of Nanoparticles: Basics and Applications // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2013. V. 47. P. 013001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001>
3. *Miranzadeh M., Kassaei M.Z.* Solvent Effects on Arc Discharge Fabrication of Durable Silver Nanopowder and Its Application as a Recyclable Catalyst for Elimination of Toxic P-Nitrophenol // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 257. P. 105–111. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.06.088>
4. *Kang W.J., Cheng C.Q., Li Z. et al.* Ultrafine Ag Nanoparticles as Active Catalyst for Electrocatalytic Hydrogen Production // *ChemCatChem.* 2019 V. 11. № 24. P. 5976–5981. <https://doi.org/10.1002/CCTC.201901364>
5. *Ahghari M.R., Soltaninejad V., Maleki A.* Synthesis of Nickel Nanoparticles by a Green and Convenient Method as a Magnetic Mirror with Antibacterial Activities // *Sci. Rep.* 2020. V. 10. P. 12627. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69679-4>
6. *Álvarez-Chimal R., Arenas-Alatorre J.Á.* Green Synthesis of Nanoparticles. A Biological Approach. 2023. <https://doi.org/10.5772/intechopen.1002203>
7. *Cele T., Cele T.* Preparation of Nanoparticles // *Eng. Nanomater – Health Safety.* 2020. V. 12. № 10. P. 1–14. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.90771>
8. *Narayanan R., El-Sayed M.A.* Shape-dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution // *Nano Lett.* 2004. V. 4. № 7. P. 1343–1348. <https://doi.org/10.1021/nl0495256>
9. *Govan J., Gun'ko Y.K.* Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts // *Nanomaterials.* 2014. V. 4. № 2. P. 222–241. <https://doi.org/10.3390/NANO4020222>
10. *Hanemann T., Szabó D.V.* Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications // *Materials.* 2010. V. 3. № 6. P. 3468–3517. <https://doi.org/10.3390/MA3063468>
11. *Kritika N., Roy I.* Therapeutic Applications of Magnetic Nanoparticles: Recent Advances // *Mater. Adv.* 2022. V. 3. № 20. P. 7425–7444. <https://doi.org/10.1039/D2MA00444E>
12. *Holzinger M., Le Goff A., Cosnier S.* Nanomaterials for Biosensing Applications: A Review // *Front. Chem.* 2014. V. 2. P. 108707. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00063>
13. *Цхадая Н.Д., Быков И.Ю., Чупров И.Ф. и др.* Обоснование параметров конструкции неодимового магнитного сепаратора для доочистки пластовых вод // *Нефтяное хозяйство.* 2017. № 8. С. 112–115. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-8-112-115>

14. Zhu C., Ko S., Daigle H., et al. NMR Relaxation of Surface-Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles // *Petrophysics*. 2018. V. 59. № 3. P. 407–417. <https://doi.org/10.30632/PJV59N3-2018A8>
15. Teja A.S., Koh P.Y. Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles // *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 2009. V. 55. № 1–2. P. 22–45. <https://doi.org/10.1016/J.PCRYSGROW.2008.08.003>
16. Bordet A., Landis R.F., Lee Y.W. et al. Water-Dispersible and Biocompatible Iron Carbide Nanoparticles with High Specific Absorption Rate // *ACS Nano*. 2019. V. 13. № 3. P. 2870–2878. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05671>
17. Huang G., Hu J., Zhang H. et al. Highly Magnetic Iron Carbide Nanoparticles as Effective T2 Contrast Agents // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 2. P. 726–730. <https://doi.org/10.1039/C3NR04691E>
18. Leconte Y., Veintemillas-Verdaguer S., Morales M.P. et al. Continuous Production of Water Dispersible Carbon–Iron Nanocomposites by Laser Pyrolysis: Application as MRI contrasts // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. V. 313. № 2. P. 511–518. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2007.05.010>
19. Wang J., Hou Y. Iron Carbide Nanostructures: An Emerging Material for Tumor Theranostics // *Acc. Mater. Res.* 2021. V. 3. № 1. P. 89–99. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00018>
20. Mauro N., Utzeri M. A., Varvarà P. et al. Functionalization of Metal and Carbon Nanoparticles with Potential in Cancer Theranostics // *Molecules*. 2021. V. 26. № 11. P. 3085. <https://doi.org/10.3390/molecules26113085>
21. Otun K.O., Yao Y., Liu X. et al. Synthesis, Structure, and Performance of Carbide Phases in Fischer-Tropsch Synthesis: A Critical Review // *Fuel*. 2021. V. 296. P. 120689. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120689>
22. Hu Y., Jensen J.O., Zhang W. et al. Hollow Spheres of Iron Carbide Nanoparticles Encased in Graphitic Layers as Oxygen Reduction Catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 14. P. 3675–3679. <https://doi.org/10.1002/anie.201400358>
23. Markov A.N., Kapinos A.A., Petukhov A.N. et al. Synthesis of Zinc Nanoparticles by the Gas Condensation Method in a Non-Contact Crucible and Their Physical–Chemical Characterization // *Nanomaterials*. 2024. V. 14. № 2. P. 163. <https://doi.org/10.3390/nano14020163>
24. Капинос А.А., Марков А.Н., Петухов А.Н. и др. Прямой синтез наночастиц меди и ее оксидов из объемного образца методом индукционной потоковой левитации // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 9. С. 965–972. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22090068>

УДК 669.018.8

СТРУКТУРА, ЖАРОСТОЙКОСТЬ, КОРРОЗИОННАЯ И ТРИБОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПОРОШКОВ Ni И Al НА СТАЛЬ 35

© 2024 г. А. А. Бурков, М. А. Кулик*

ХФИЦ ДВО РАН, Институт материаловедения ДВО Российской академии наук,
ул. Тихоокеанская, 153, Хабаровск, 680042 Россия

*e-mail: marijka80@mail.ru

Поступила в редакцию 22.04.2024 г.
После доработки 22.08.2024 г.
Принята к публикации 23.08.2024 г.

Впервые порошки никеля и алюминия осаждались методом электроискрового легирования на сталь 35. Изучено влияние соотношения порошков Ni и Al в анодной смеси на структуру покрытий, жаростойкость, коррозионное поведение, а также на коэффициент трения и изнашиваемость. Показано, что при повышении концентрации алюминиевого порошка в анодной смеси от 30 до 70 ат.% средняя концентрация алюминия в покрытиях монотонно возрастала с 39 до 63 ат.%, а никеля – снижалась с 46 до 26 ат.%. Установлено, что применение приготовленных покрытий позволяет повысить жаростойкость изделий из стали 35 при температуре 700°C от 13 до 34 раз. Показано, что наиболее твердым, износостойким и жаростойким является покрытие с самым высоким содержанием алюминия.

Ключевые слова: Ni–Al-покрытие, электроискровое легирование, жаростойкость, твердость, коррозия, износ

DOI: 10.31857/S0002337X24070075, EDN: LQWXJB

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что интерметаллиды на основе алюминия (алюминиды) применяют в качестве защитных покрытий при горячем деформировании и термической обработке химически активных металлов [1]. Успех в разработке сплавов на основе алюминидов титана стимулировал исследования по изысканию перспективных жаропрочных материалов на основе алюминидов никеля (Ni₃Al, NiAl) [1]. Интерметаллиды Ni–Al демонстрируют уникальные свойства, такие как высокая температура плавления, низкая плотность, высокая теплопроводность и превосходная стойкость к высокотемпературному окислению, что делает их подходящим материалом покрытия для деталей из среднеуглеродистых сталей, применяемых при высоких температурах [2].

Наибольшее распространение среди алюминидов никеля получили следующие соединения: Ni₃Al, NiAl, Ni₂Al₃ и NiAl₃. Значения их твердости, согласно литературным данным, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Твердость фаз по Виккерсу

Фаза	Твердость
NiAl	285.71 HV _(0.0005) [3], 115.45 HV _(0.5) [4]
NiAl ₃	441 HV _(0.05) [4] 510 ± 7 HV _(0.065) [5]
Ni ₂ Al ₃	759 ± 25 HV _(0.065) [5]
Ni ₃ Al	452 HV _(0.3) [12], 642.86 HV _(0.0005) [3]

Углеродистые стали широко используются в различных областях, однако они характеризуются низкой стойкостью к износу,

коррозии и высокотемпературному окислению. Для улучшения этих свойств на поверхность стали наносят интерметаллидные покрытия [6]. Ni–Al-покрытия наносят на поверхность деталей методами механоактивации [6, 7], магнетронного напыления [8, 9], лазерной наплавки [10], газопламенного напыления порошков [11] и электроискрового легирования (ЭИЛ) [12].

В данной работе в качестве метода для нанесения Ni–Al-покрытия использовано ЭИЛ, отличающееся простотой, низкой требовательностью к качеству обрабатываемой поверхности и характеризующееся металлургической связью покрытия с подложкой [13, 14]. Ранее авторы успешно наносили Fe–Cr–Cu-покрытие на нержавеющую сталь модифицированным способом ЭИЛ нелокализованным электродом (ЭИЛНЭ) [15].

Нелокализованный электрод (НЭ) представляет собой набор свободных электрод-гранул, помещенных в контейнер-токопровод, подключенный к положительному выводу генератора импульсов. НЭ обеспечивает автоматизацию процесса нанесения покрытий за счет предопределения критериев принятия решений, поскольку разряды возникают случайным образом по всей поверхности обрабатываемой детали, контактирующей с гранулами. Гранулы Ni и Al в составе НЭ выбраны с целью получения Ni–Al-покрытий. Однако известно, что в составе покрытий, полученных методом ЭИЛ на стальных подложках, обнаруживается много железа (до 45%) [16]. Ранее отмечено [15], что порошки активнее участвуют в формировании покрытия по сравнению с гранулами. Поэтому для минимизации содержания железа в покрытиях осуществлялось введение порошков Ni и Al в НЭ.

Цель данной работы — исследование влияния соотношения порошков Ni и Al на структуру, жаростойкость, коррозионные и трибологические характеристики Ni–Al-покрытия на стали 35.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

НЭ состоял из эквимольной смеси никелевых и алюминиевых гранул с добавлением порошков никеля и алюминия в различных

соотношениях (табл. 2). Рентгенофазовый анализ порошков показал, что они состоят только из фазы никеля или фазы алюминия. Средний размер частиц порошков алюминия и никеля, измеренный методом произвольных секущих по ASTM E112-12, составил 18.0 ± 10.3 и 11.3 ± 6.4 мкм (рис. 16). Гранулы изготавливали из никелевой пластины и алюминиевого круга, используя приемы токарной обработки. Гранулы имели прямоугольную и цилиндрическую формы с размером 4 ± 1 мм. Гранулы и порошок засыпались в контейнер-токопровод, в который затем погружалась подложка. В качестве подложки использовались цилиндры из стали 35 диаметром 12 мм и высотой 10 мм. Схема установки для осаждения покрытий ЭИЛНЭ приведена на рис. 1а.

Таблица 2. Состав НЭ и маркировка соответствующих покрытий

Маркировка	Доля гранул, об. %	Соотношение гранул, ат. %		Доля порошка, об. %	Соотношение порошков, ат. %	
		Al	Ni		Al	Ni
Al30	95	50	50	5	30	70
Al50					50	50
Al70					70	30

Покрытия наносились на установке для электроискрового осаждения покрытий НЭ [17]. В качестве источника импульсного напряжения использовался генератор IMES-40, который вырабатывал прямоугольные импульсы тока длительностью 100 мкс, частотой 1000 Гц и амплитудой 68 ± 5 А в разряде при напряжении 20 ± 1 В. Подложка подключалась к отрицательному выводу генератора импульсов, а контейнер с гранулами — к положительному. В рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 5 л/мин. Общее время нанесения покрытия составляло 10 мин.

Фазовый состав покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в CuK_α -излучении ($\lambda = 0.154$ нм). Микроструктуру покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3 LMN (Tescan, Чехия), оснащенном энер-

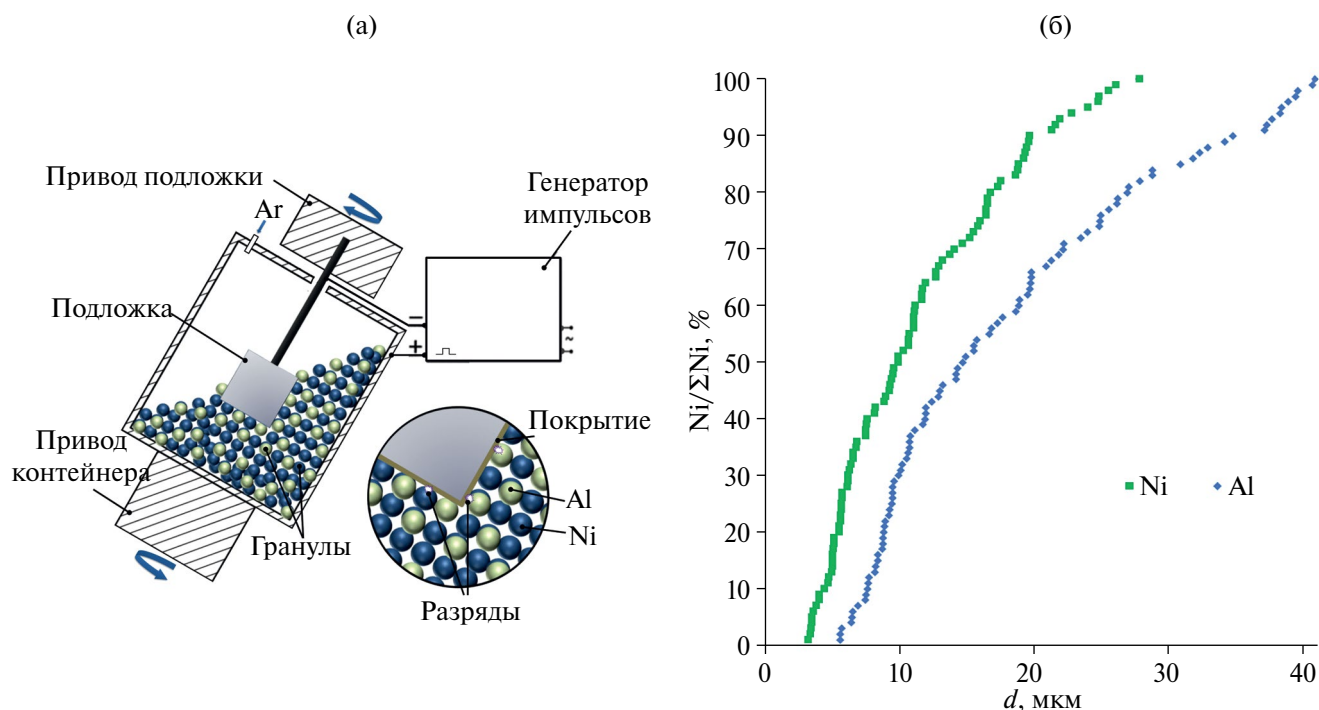


Рис. 1. Схема установки для осаждения покрытий методом ЭИЛНЭ (а) и интегральное распределение частиц по диаметру (б).

годисперсионным спектрометром (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Шероховатость покрытий была измерена на устройстве “Профилометр 296” (СССР). Краевой угол смачивания дистиллированной водой (УСВ) определяли методом “сидячей капли” при комнатной температуре [18]. Поляризационные испытания проводили в трехэлектродной ячейке с 3.5%-ным раствором NaCl при скорости сканирования 1 мВ/с, используя потенциостат Р-40Х с модулем измерения импеданса (Electro Chemical Instruments, Россия). В качестве рабочего электрода использовали исследуемый образец с площадью экспозиции покрытия 1 см², электродом сравнения служил стандартный хлорсеребряный электрод, а контрэлектродом — графитовый электрод. Перед испытанием образцы выдерживали в растворе 60 мин для стабилизации тока разомкнутой цепи. Плотность коррозионного тока определяли методом экстраполяции Тафеля. Импедансные исследования выполняли в диапазоне частот от 100000 до 0.01 Гц.

Твердость покрытий измеряли на микротвердометре ПМТ-3М при нагрузке 1.96 Н по методу Виккерса (рис. 2). Для оценки трещи-

нотойкости покрытий использовали данные о количестве трещин, исходящих из углов отпечатков индентора, после испытания на микротвердость. Всего было сделано не менее 17 отпечатков на каждый образец. Поскольку максимальное количество трещин, выходящих из углов отпечатка, ограничено

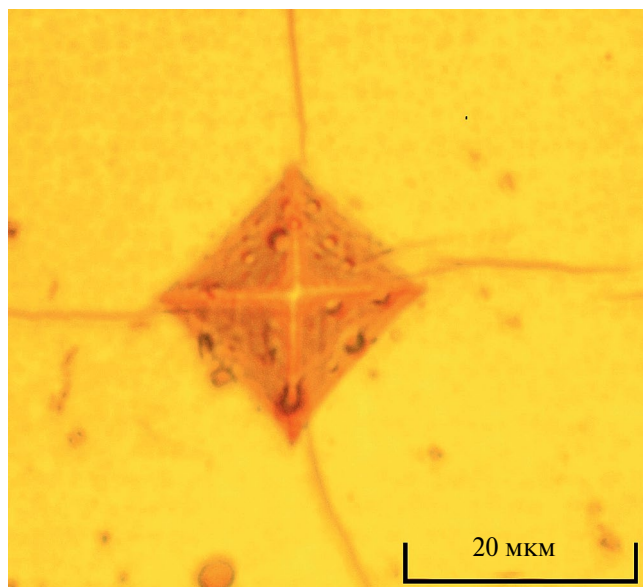


Рис. 2. Оптическая фотография результатов индентирования образца Al70.

четырьмя, формула оценки трещиностойкости (ТС) выглядит следующим образом:

$$ТС = (4 - \frac{\sum_{i=0}^4 n_i}{N}) \times 100/4,$$

где ТС принимает значение 0 при наличии 4 трещин, выходящих из углов всех отпечатков, и 100 при полном отсутствии трещин у всех отпечатков; n_i — количество трещин, выходящих из углов отпечатка, N — количество отпечатков.

Износостойкость и коэффициент трения образцов измеряли по схеме “штифт на диске” при сухом трении скольжения на скорости 0.47 м/с при нагрузке 25 Н в соответствии с ASTM G99–17. Время тестирования составляло 10 мин. В качестве контртела использовали диски из быстрорежущей стали Р6М5 с твердостью 60 HRC. Износ измеряли гравиметрическим способом. Образец каждого типа испытывали по меньшей мере четырехкратно.

Циклическую жаростойкость исследовали при температуре 700°C. Образцы помещали в разогретую муфельную печь и после выдержки ~6 ч перекладывали в эксикатор до полного остывания, а затем взвешивали. В процессе испытания образцы находились в корундовых тиглях для учета массы отслоившейся окалины. Общее время испытания составляло 100 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение массопереноса важно при испытании новых электродных материалов для установления факта положительного привеса подложки (катода). В противном случае покрытие не формируется, так как скорость эрозии катода превышает скорость отложения анодного материала [19]. С ростом времени электроискровой обработки катода из стали 35 непрерывно набирали массу (рис. 3). Средние значения привеса образцов Al50 и Al70 были практически одинаковыми, тогда как привес образца Al30 был самым высоким – 11.7 мг/см² за 10 мин обработки. Предыдущие исследования показали [12], что при использовании НЭ, состоящей из гранул Ni и Al без порошка, привес катода

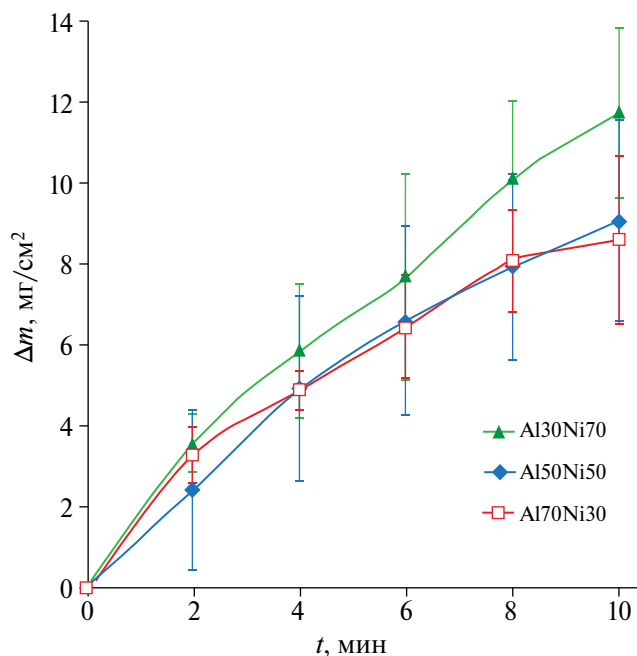


Рис. 3. Зависимости привеса катода от продолжительности ЭИЛНЭ.

достигал от 0.43 до 3.3 мг/см² за аналогичное время. Таким образом, результаты по массопереносу показывают, что добавление порошков многократно увеличивает привес катода. Это объясняется улучшением условий возникновения разрядов, когда снижается доля холостых импульсов и короткозамкнутых коммутаций в пользу увеличения доли разрядов.

На рис. 4а, 4в, 4д показаны СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий в режиме обратно отраженных электронов. Средняя толщина покрытий изменялась от 29 до 41.1 мкм (табл. 3). Покрытия имели плотную структуру без газовых пор со сравнительно узкими трещинами и редкими оксидными включениями. Вблизи переходной зоны наблюдаются области разного контраста, являющиеся следами конвективного перемешивания Ni и Al с железом подложки (рис. 3в). Покрытия Al30 и Al50 имеют плавный переход со сталью 35, что свидетельствует об их высокой адгезии к подложке (рис. 4в, 4г). Исследование микроструктуры покрытий показало, что в образце Al30 наблюдались редкие участки с мелкой ячеистой структурой с размером 0.2–0.5 мкм

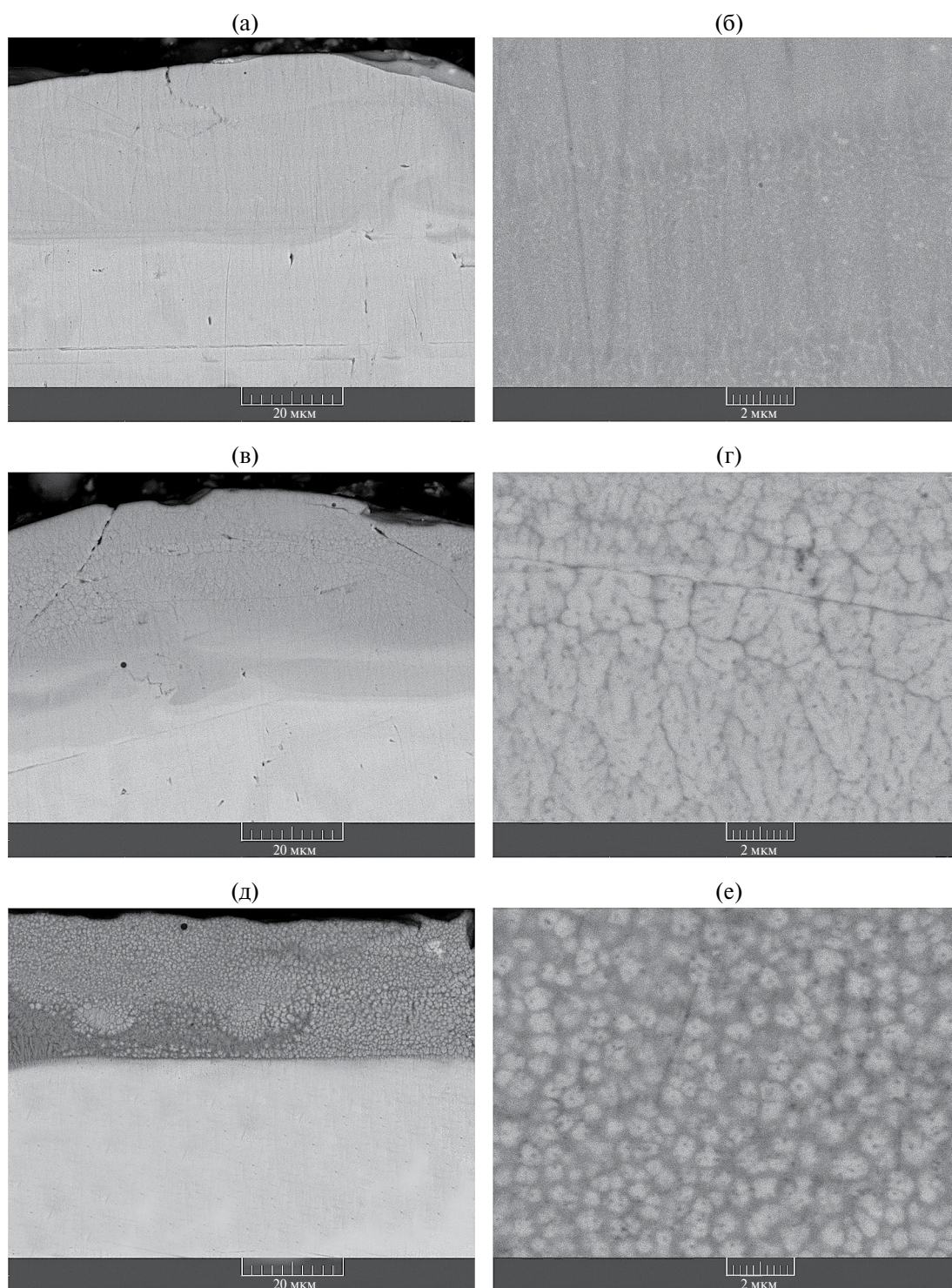


Рис. 4. СЭМ-изображения поперечного сечения покрытий: Al30 (а, б), Al50 (в, г) и Al70 (д, е).

(рис. 4б). Сложное обнаружение участков микроструктуры в покрытии Al30 обусловлено малым размером зерен, что вызвано высокими скоростями охлаждения материала после окончания разряда при ЭИЛ. По этой причине трудно выявляемую структу-

ру ЭИЛ покрытий называют “белым слоем” [20]. В покрытии Al50 наблюдались столбчатые дендриты, растущие преимущественно в латеральной плоскости в направлении от подложки к поверхности покрытия, т.е. противоположном отводу тепла (рис. 4г).

Таблица 3. Характеристики покрытий

Образец	Al30	Al50	Al70
Толщина, мкм	34.9 ± 3.6	41.1 ± 2.99	29.0 ± 4.5
Шероховатость (R_a), мкм	4.28 ± 0.61	4.86 ± 0.87	4.22 ± 0.74
УСВ, град	76.4 ± 1.06	77.85 ± 0.87	78.03 ± 0.85
Микротвердость, ГПа	5.60 ± 0.44	5.41 ± 0.48	7.16 ± 0.66
Трещиностойкость, %	44.74	72.22	45.59

Наиболее отчетливо микроструктура выявлялась в покрытия Al70 в виде ячеек диаметром 0.3–0.9 мкм, которые, вероятно, также являются столбчатыми дендритами, расту-

щими преимущественно в базальной плоскости (рис. 4е).

На рис. 5а–5в показаны профили концентраций элементов в сечении покрытий согласно ЭДС-анализу. Распределение Al

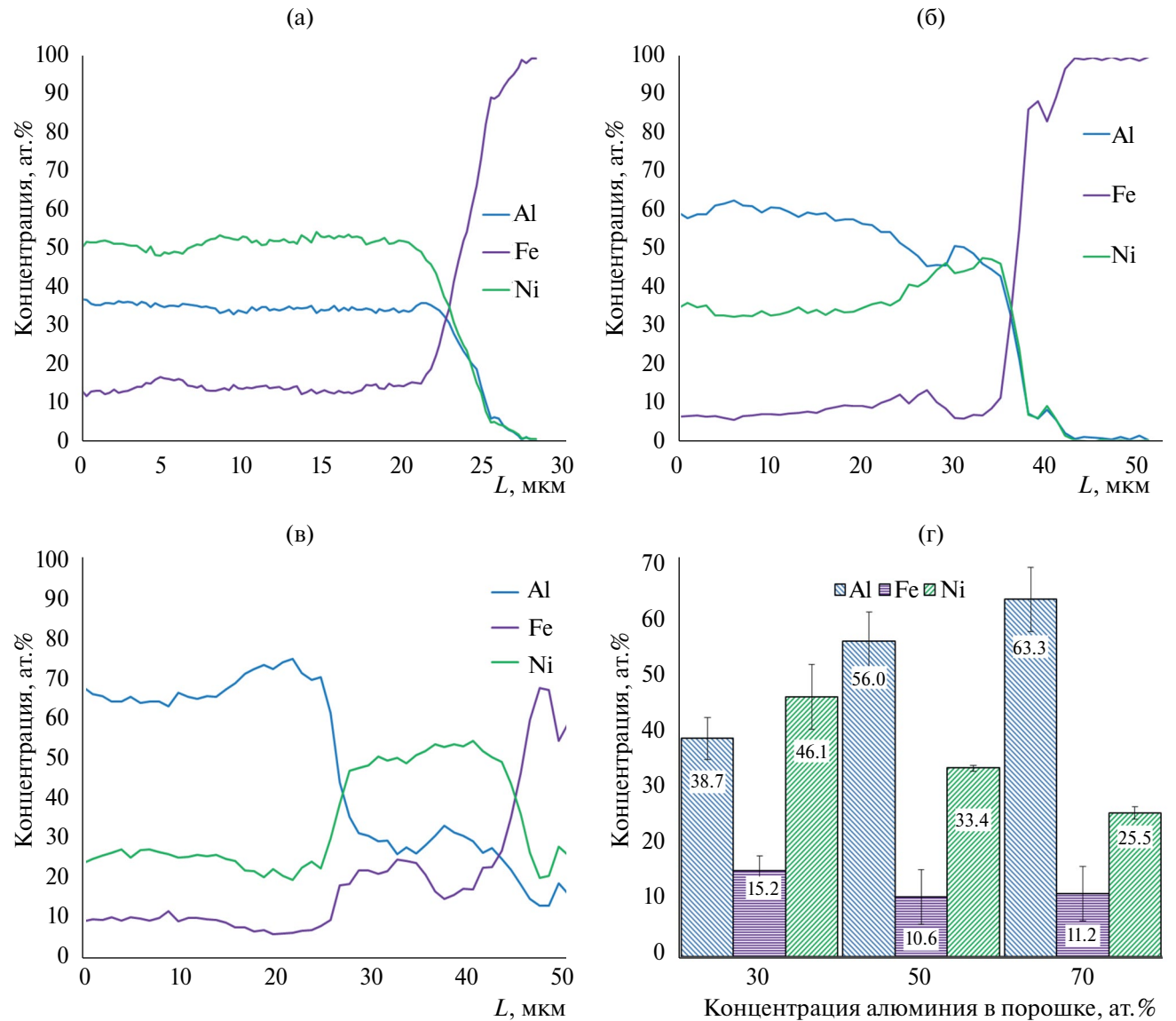


Рис. 5. Распределение элементов по сечению покрытий Al30 (а), Al50 (б), Al70 (в) и зависимость средних значений концентрации элементов в покрытии от концентрации алюминия в Ni–Al-порошке согласно ЭДС-анализу (г).

и Ni по глубине покрытий было достаточно однородным, и только в переходной зоне концентрация железа возрастала. Были вычислены средние значения концентраций металлов в покрытиях по нескольким профилям распределения элементов на разных участках покрытия (рис. 5г). При повышении содержания порошка алюминия в НЭ от 30 до 70 ат.% его средняя концентрация в покрытиях монотонно возрастала с 39 до 63 ат.%, а концентрация никеля, напротив, снижалась с 46 до 26 ат.%. Из-за высокой концентрации никеля покрытие Al30 имело самый светлый оттенок на рис. 4а. С ростом содержания алюминиевого порошка в НЭ концентрация железа в покрытиях также снижалась с 15 до 11 ат.%. Железо проникает в покрытие вследствие конвективного перемешивания материала подложки с компонентами НЭ в микрованне расплава на катоде. Ранее показано, что порошковая форма гораздо активнее участвует в формировании покрытия по сравнению с объемными электродами [21]. Это объясняет невысокую концентрацию железа в Ni–Al-покрытиях. В целом диапазон концентраций Ni и Al в покрытиях, регулируемый изменением соотношений никеля и алюминия в порошке, добавляемом к эквимольной смеси гранул Ni и Al, ограничен участием материала гранул и стальной подложки в формировании легированного слоя. Применение порошков Ni и Al позволяет существенно сократить долю железа в покрытиях. Так, предыдущие исследования показали [12], что при использовании НЭ, состоящего из гранул Ni и Al без порошка, концентрация железа в покрытиях достигала 49 ат.%.

На рентгеновских спектрах всех покрытий наблюдались рефлексы объемноцентрированной кубической (ОЦК) решетки (рис. 6). Согласно проведенному анализу, ОЦК-решетка может быть представлена интерметаллидами $\text{Al}_{0.96}\text{Ni}_{1.04}$ (#44-1186), $\text{AlFe}_{0.23}\text{Ni}_{0.77}$ (#47-1126), AlFe (#33-20) и $\alpha\text{-Fe}$ (#6-696), рефлексы которых практически совпадают вследствие близких параметров ячейки.

УСВ всех Ni–Al-покрытий находился в узком диапазоне ($77.6^\circ\text{--}78.2^\circ$) и был выше,

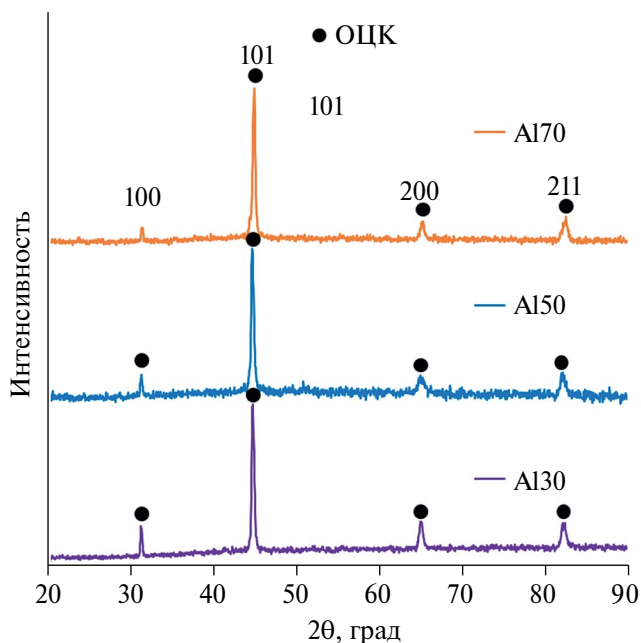


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы приготовленных Ni–Al-покрытий.

чем у стали 35 (65.9°). Это говорит о том, что нанесение Ni–Al-покрытий позволяет снизить склонность поверхности стальных изделий к загрязнениям и коррозии [22].

Согласно литературным данным, при увеличении содержания алюминия величина микротвердости [7.35 ГПа] в Ni–Al-покрытии возрастает [7]. Микротвердость Ni–Al-покрытий составляла 5.4–7.16 ГПа (табл. 3). Наибольшую микротвердость имел образец Al70, наиболее богатый алюминием (рис. 5г). Поскольку микротвердость стали 35 составляла 2.34 ± 0.27 ГПа, можно заключить, что применение Ni–Al-покрытий позволяет повысить твердость поверхности стальных изделий от 2 до 3 раз. Трещиностойкость Ni–Al-покрытий находилась в диапазоне от 44.7 до 72% с минимумом у образца Al30 и максимумом у Al50, причем она не коррелировала с твердостью покрытий (табл. 3).

Динамика коэффициента трения покрытий при испытании на изнашивание в режиме сухого скольжения показана на рис. 7а. Средние значения коэффициента трения покрытий находились в диапазоне от 0.66 до 0.84, с минимумом у образца Al50. Наиболее высокий коэффициент тре-

ния был у образца с самой высокой концентрацией алюминия — Al70. Высокие значения коэффициента трения стали 35 согласуются с результатами работы [23], где показано, что коэффициент трения в паре сталь X210CrW12—инструментальная сталь GCr15 составляет 0.81 ± 0.13 . Коэффициент трения покрытий Al30 и Al50 был ниже, чем у стали 35 (0.83). Это согласуется с результатами работы [24], где коэффициент трения Fe—Ni—Al-покрытий, полученных дуговой наплавкой, был ниже (0.34—0.42) по сравнению со сталью AISI1010 (0.53) при испытании с контртелом из быстрорежущей стали. Таким образом, их применение позволяет снизить коэффициент трения поверхности деталей из стали 35.

Результаты трибологических испытаний показали, что интенсивность изнашивания Ni—Al-покрытий находилась в диапазоне 3.27×10^{-5} — 5.52×10^{-5} мм³/(Н м) с максимумом у образца Al30 и минимумом у Al70 (рис. 7б). Сопоставление результатов испытаний на изнашивание с данными по микротвердости покрытий показало, что они хорошо соответствуют теории Архарда [25]. Так, наиболее износостойким ока-

залось самое твердое покрытие Al70, несмотря на высокий коэффициент трения. В целом данные по износу хорошо коррелируют с концентрацией никеля в покрытиях (рис. 5г), т.е. богатые никелем покрытия обладали низкой износостойкостью. Приведенный износ стали 35 составил 5.52×10^{-5} мм³/(Н м), что на 9—45% выше, чем у образцов с покрытиями. Сравнение результатов настоящей работы с предыдущими данными показало, что Ni—Al-композиты с низкой концентрацией железа обладают меньшей износостойкостью по сравнению с составами, богатыми железом [12].

На рис. 8а показаны кривые Тафеля, построенные по результатам потенциодинамических испытаний композитных покрытий, а также исходной стали 35. Потенциал коррозии (E_{corr}) и плотность тока коррозии (I_{corr}) определяли экстраполяцией анодных и катодных наклонов кривых Тафеля (табл. 4). Согласно полученным данным, потенциал коррозии осажденных покрытий монотонно снижался от -0.63 до -0.88 В с ростом концентрации алюминия в НЭ. Это объясняется низким стандартным электродным

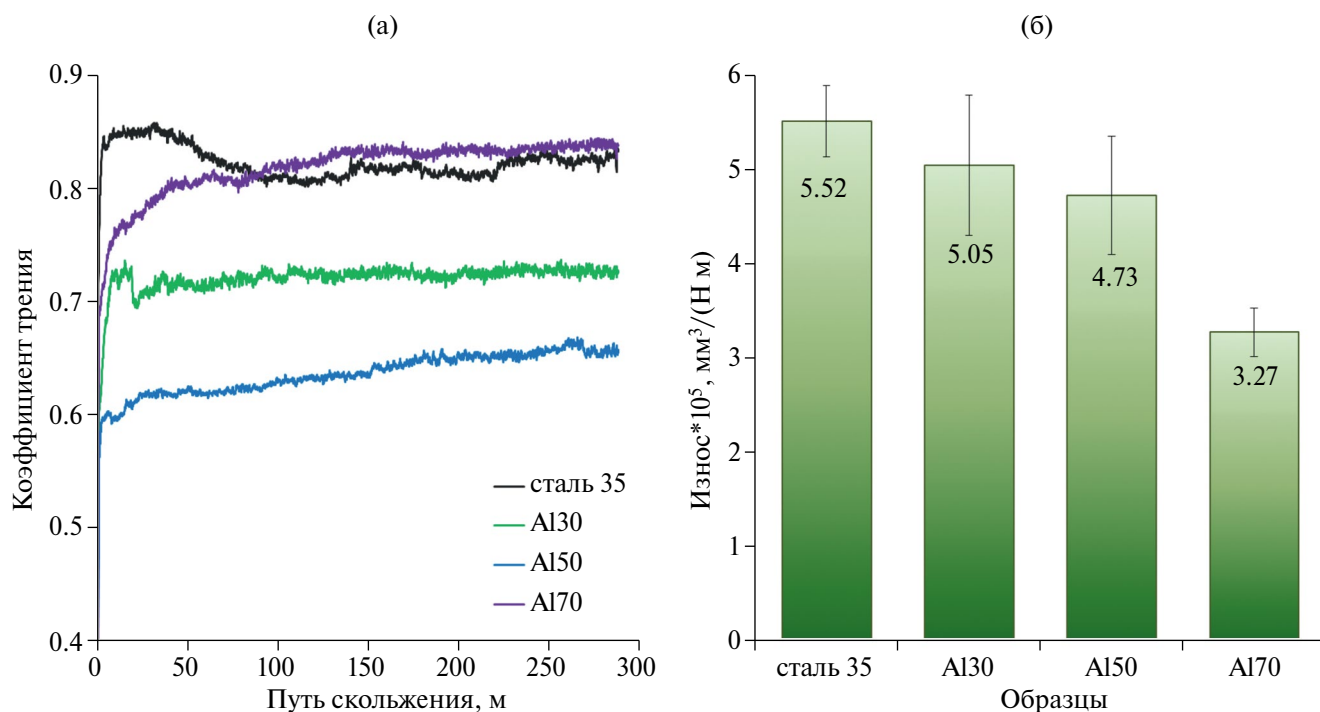


Рис. 7. Динамика коэффициента трения при испытании на скольжение (а) и приведенный износ (б) покрытий по сравнению со сталью 35.

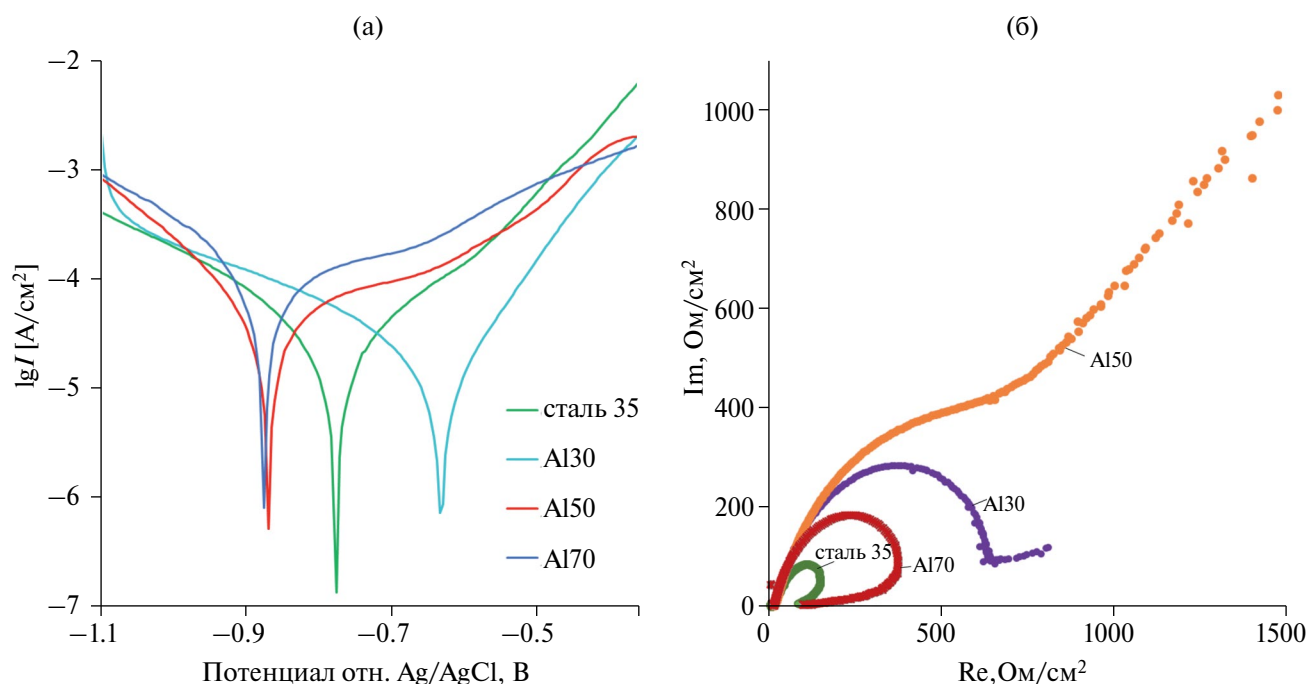


Рис. 8. Потенциодинамические поляризационные кривые (а) и импедансные графики в координатах Найквиста (б) Ni–Al-покрытий по сравнению со сталью 35.

потенциалом алюминия (≤ -1.49 В). Коррозионная плотность тока покрытий находилась в диапазоне от 20.7 до 95.9 мкА/см² с минимумом у образца Al30 и максимумом у Al70 (табл. 4). Плотность тока коррозии стали 35 составляла 30.7 мкА/см². Потенциодинамическая кривая покрытия Al30 демонстрирует меньшие потенциал и ток коррозии по сравнению со сталью 35, что указывает на более высокую стойкость к коррозии. В работе [26] показано, что Al–Ni–Fe-покрытия, приготовленные методом механоактивации, демонстрируют более высокий потенциал коррозии и более низкий ток коррозии по сравнению с подложкой из низкоуглеродистой стали.

Таблица 4. Значения потенциала (E_{corr}) и тока (I_{corr}) коррозии покрытий и стали 35, полученные из поляризационных кривых

Образец	сталь 35	Al30	Al50	Al70
E_{corr} , В	–0.78	–0.63	–0.87	–0.88
I_{corr} , мкА	30.7	20.7	51.2	95.9

Для изучения коррозионных характеристик образцов также использовали спек-

троскопию электрохимического импеданса. Этот метод характеризуется низким уровнем сигнала, который наносит очень небольшой ущерб образцу [27]. Графики Найквиста показаны на рис. 8б. Как правило, емкостная дуга объясняется реакциями переноса заряда, происходящими на границе раздела металл/раствор или связанными с особенностями поверхностного пассивного слоя. Известно, что при увеличении радиуса емкостной дуги перенос заряда затрудняется, что улучшает коррозионную стойкость материала [28]. Радиус емкостной дуги образцов увеличивался в ряду: сталь 35, Al70, Al30 и Al50. Все образцы с Ni–Al-покрытиями имели более высокий радиус емкостной дуги, чем необработанная подложка. Вероятно, это связано с образованием барьерного слоя из оксида алюминия на поверхности покрытий, поэтому период индукции коррозии продлевался, а склонность к коррозии снижалась [29].

Для получения дополнительной информации о Ni–Al-покрытиях приведены диаграммы импеданса Боде (рис. 9), поскольку они дают четкое описание частотно-зависимого электрохимического поведения на

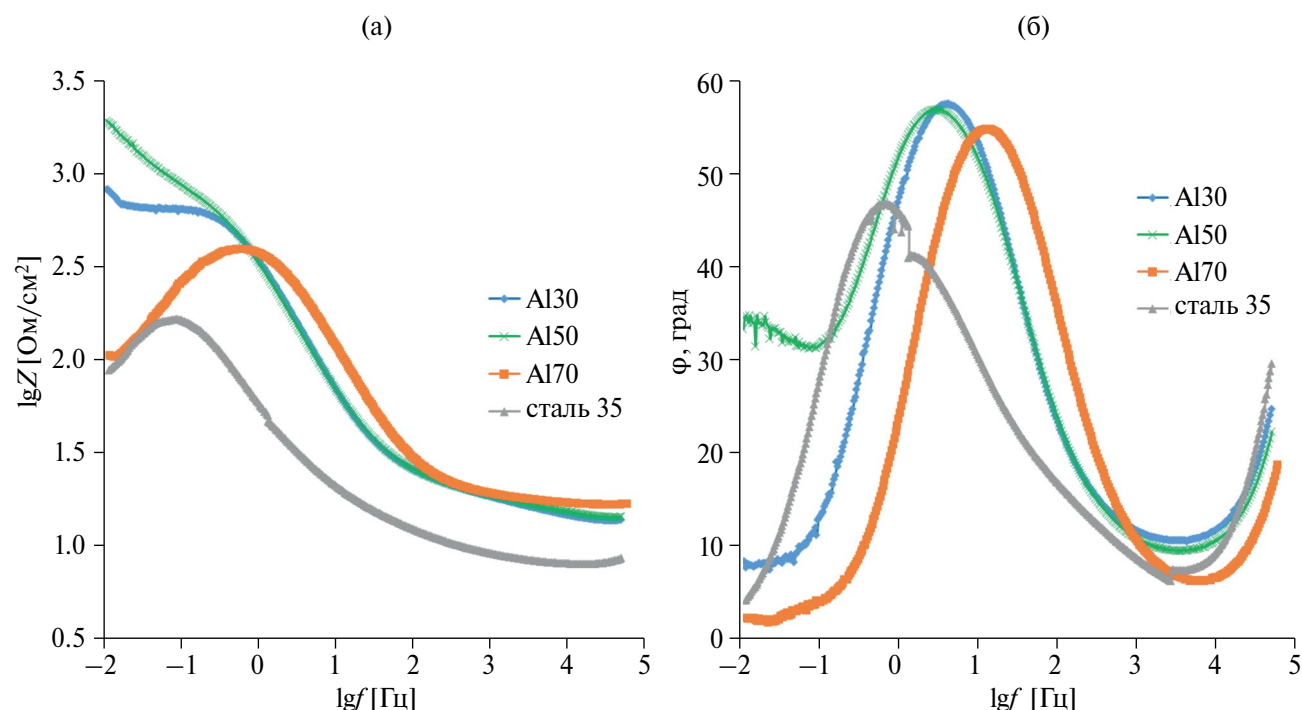


Рис. 9. Импедансные графики Бode в координатах полного импеданса (а) и фазового угла (б) Ni–Al-покрытий и стали 35.

поверхности материала [30]. Известно, что высокий импеданс на низких частотах отражает благородное электрохимическое поведение материала [27]. Судя по графикам Бode, модуль импеданса ($\lg|Z|$) покрытий был выше, чем у подложки, что также свидетельствует об эффективной роли поверхностного упрочнения стали Ni–Al-покрытиями (рис. 9а). Как показано на графике импеданса, спектр в среднем диапазоне частот имеет широкую линейную область, что является характерной чертой однослойного пассивного слоя. На графике фазового угла Бode можно было наблюдать выпуклость на средних частотах с фазовым углом для покрытий выше 50° (рис. 9б). Этот диапазон частот соответствует компактности полученной оксидной пленки. Известно, что идеально плотная оксидная пленка присутствует на поверхности при значении фазового угла около 90° ; она может эффективно ингибировать процессы переноса заряда [31]. Для стали 35 максимальные значения фазового угла были ниже 50° . Это свидетельствует о том, что компактность оксидной пленки, формирующейся на ней, была меньше, чем у покрытий. Ширина выпук-

лости фазового угла уменьшается в ряду образцов Al50, Al30 и Al70, что указывает на снижение стабильности оксидной пленки, образующейся на образцах, в данном ряду.

На рис. 10 показаны результаты испытаний образцов стали 35 с Ni–Al-покрытиями на циклическую жаростойкость при температуре 700°C . Привес образцов с покрытиями по результатам 100 ч испытаний составил от 12.9 до 46.6 г/м². Привес в процессе высокотемпературного окисления обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов с образованием гематита Fe_2O_3 [32]. Привес подложки без покрытия составил 439 г/м². Таким образом, применение приготовленных Ni–Al-покрытий позволяет повысить жаростойкость изделий из стали 35 от 9 до 34 раз. Жаростойкость образцов с покрытиями увеличивалась в ряду Al50, Al30 и Al70. Таким образом, лучшую жаростойкость продемонстрировало покрытие с наибольшей концентрацией алюминия и наименьшим содержанием железа. Это подтверждается данными по Al–Ni–Fe-покрытиям, которые показали более низкую

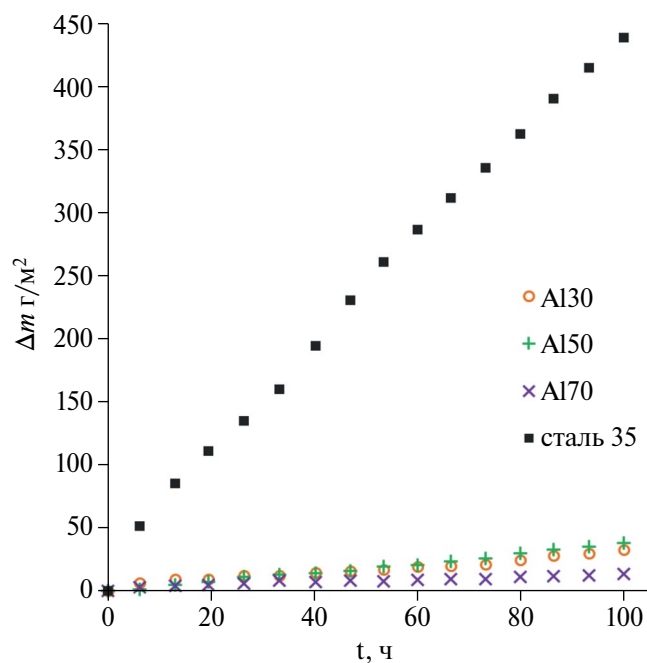


Рис. 10. Циклическая жаростойкость покрытий при температуре 700°C по сравнению со сталью 35.

жаростойкость при температуре 700°C из-за более высокого содержания железа [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены Ni–Al-покрытия методом ЭИЛ стали 35 с использованием порошков никеля и алюминия. Показано, что при повышении концентрации алюминиевого порошка в анодной смеси от 30 до 70 ат.% средняя концентрация алюминия в покрытиях возрастала с 39 до 63 ат.%, а никеля — снижалась с 46 до 26 ат.%. Установлено, что применение порошков позволяет снизить концентрацию железа в Ni–Al-покрытиях. Микротвердость покрытий находилась в диапазоне 5.4–7.16 ГПа. Средние значения коэффициента трения покрытий находились в диапазоне от 0.66 до 0.84. Износ образцов с покрытиями монотонно снижался с ростом концентрации алюминия и был на 9–45% ниже, чем у стали 35.

Потенциал коррозии Ni–Al-покрытий монотонно снижался с ростом концентрации алюминия. Импедансная спектроскопия показала повышение сопротивления переносу заряда при использовании Ni–Al-покрытий на стали 35. Показано, что применение приготовленных покрытий по-

зволяет повысить жаростойкость изделий из стали 35 при температуре 700°C от 13 до 34 раз.

Установлено, что наиболее твердым, износостойким и жаростойким является покрытие с наибольшим содержанием алюминия. Сравнение результатов настоящей работы с предыдущими данными показало, что Ni–Al-композиты с низкой концентрацией железа характеризуются более высокой жаростойкостью, но меньшей износостойкостью по сравнению с составами, богатыми железом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящее исследование было поддержано в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01108-23-02.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М: МИСиС, 1999. 413 с.
2. Sierra C., Vazquez A.J. NiAl Coating on Carbon Steel with an Intermediate Ni Gradient Layer // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 200. № 14–15. P. 4383–4388. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.176>
3. Zhou L., Mehta A., Cho K., Sohn Y. Composition-dependent Interdiffusion Coefficient, Reduced Elastic Modulus and Hardness in γ -, γ' -and β -Phases in the Ni–Al System // J. Alloys Compd. 2017. V. 727. P. 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.256>
4. Shah L.H., Gerlich A., Zhou Y. Design Guideline for Intermetallic Compound Mitigation in Al–Mg Dissimilar Welding through Addition of Interlayer // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2018. V. 94. P. 2667–2678. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-1038-y>
5. Konieczny M., Mola R., Thomas P., Kopciał M. Processing, Microstructure and Properties of

- Laminated Ni-intermetallic Composites Synthesised Using Ni Sheets and Al Foils // *Arch. Metall. Mater.* 2011. V. 56. №. 3. P. 693–702. <https://doi.org/10.2478/v10172-011-0076-y>
6. *Mohammadnezhad M., Shamanian M., Enayati M.H.* Formation of Nanostructured Ni–Al Coating on Carbon Steel by Using Mechanical Alloying // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 263. P. 730–736. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.151>
 7. *Zadorozhnyy V., Kaloshkin S., Kaevitser E., Romankov S.* Coating of Metals with Intermetallics by Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. S507–S509. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01>
 8. *Wu Q., Li S., Ma Y., Gong S.* Study on Behavior of Ni–Al Coating with Different Ni/Al Ratios // *Vacuum.* 2013. V. 93. P. 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.01.001>
 9. *Wu C.C., Wu F.B.* Microstructure and Mechanical Properties of Magnetron Co-sputtered Ni–Al Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2009. V. 204. № 6–7. P. 854–859. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.019>
 10. *Yu Y., Zhou J., Ren S., Wang L., Xin B., Cao S.* Tribological Properties of Laser Cladding NiAl Intermetallic Compound Coatings at Elevated Temperatures // *Tribol. Int.* 2016. V. 104. P. 321–327. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.09.014>
 11. *Brunetti C., Belotti L.P., Miyoshi M.H., Pintaú-de G., D'Oliveira A.S.C.M.* Influence of Fe on the Room and High-temperature Sliding wear of Ni–Al Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 258. P. 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.036>
 12. *Бурков А.А., Кулик М.А., Быцур А.Ю.* Структура и свойства Al–Ni–Fe-покрытий на стали 35, полученных методом электроискрового легирования // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 2024. № 7. С. 22–30.
 13. *Burkov A.A., Bytsura A.Y.* Influence of Substrate Surface Quality on Electro-Spark Alloying // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2024. V. 60. № 2. P. 204–210. <https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.6.18>
 14. *Бурков А.А., Коневцов Л.А., Крутикова В.О.* Влияние длительности разрядов на характеристики покрытий из металлического стекла FeCrWMoCB // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 7. С. 740–749. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23070011>
 15. *Бурков А.А., Кулик М.А.* Электроискровое осаждение покрытий Fe–Cr–Cu на сталь Ст3 // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2023. Т. 17. № 4. С. 51–58. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-4-51-58>
 16. *Химухин С.Н., Гончаров А.В., Ру Э.Х., Хосен Р., Кисломед И.Д.* Исследование диффузии никеля из покрытия в сталь // *Информационные технологии XXI века.* 2016. С. 194–197.
 17. *Бурков А.А., Кулик М.А.* Электроискровое осаждение покрытий с использованием порошка Cr₃C₂ и их характеристика // *Письма о материалах.* 2019. Т. 9. № 2. С. 243–248. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-243-248>
 18. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* Analysis of Wetting as an Efficient Method for Studying the Characteristics of Coatings and Surfaces and the Processes that Occur on Them: A Review // *Inorg. Mater.* 2011. V. 47. № 15. P. 1667–1675. <https://doi.org/10.1134/S0020168511150064>
 19. *Верхотуров А.Д.* Формирование поверхностного слоя металлов при электроискровом легировании. Владивосток: Дальнаука, 1995. 282 с.
 20. *Radek N., Bartkowiak K.* Laser Treatment of Cu–Mo Electro-spark Deposited Coatings // *Phys. Procedia.* 2011. V. 12. P. 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.061>
 21. *Бурков А.А., Крутикова В.О., Быцур А.Ю., Хе В.К.* Ti–Cr–Cu электроискровые покрытия на стали Ст3 // *Проблемы черной металлургии и материаловедения.* 2023. № 1. С. 93–104. https://doi.org/10.54826/19979258_2023_1_93
 22. *Li Y.C., Zhang W.W., Wang Y., Zhang X.Y., Sun L.L.* Effect of Spray Powder Particle Size on the Bionic Hydrophobic Structures and Corrosion Performance of Fe-Based Amorphous Metallic Coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2022. V. 437. P. 128377.
 23. *Bolelli G., Bonferroni B., Laurila J., Lusvarghi L., Milanti A., Niemi K., Vuoristo P.* Micromechanical Properties and Sliding Wear Behaviour of HVOF-

- Sprayed Fe-Based Alloy Coatings // *Wear*. 2012. V. 276. P. 29–47.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.12.001>
24. *Samadi N., Jamshidi Aval H.* Formation of Nickel Aluminide In Situ via Dual-Wire Arc Cladding // *Metallograph. Microstruct. Anal.* 2024. P. 1–13.
25. *Archard J.F.* Contact and Rubbing of Flat Surfaces // *J. Appl. Phys.* 1953. V. 24. № 8. P. 981–988.
26. *Bafandeh M.R., Omid A., Irankhah A.* In Situ Coating of Low Carbon Steel with NiAlFe Powder Mixture via Mechanical Alloying // *Surf. Coat. Technol.* 2017. V. 315. P. 268–273.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.046>
27. *Rosalbino F., Scavino G.* Corrosion Behaviour Assessment of Cast and HIPed Stellite 6 Alloy in a Chloride-containing Environment // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 111. P. 656–662.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.019>
28. *Ding Y., Kong L., Lei W., Li Q., Ding K., He Y.* Study on the Technology of Surface Strengthening Ti–6Al–4V Alloy by Near-dry Multi-flow Channel Electrode Electrical Discharge Machining // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. V. 28. P. 2219–2234.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.133>
29. *Moskalewicz T., Warcaba M., Zimowski S., Łukaszczyk A.* Improvement of the Ti–6Al–4V Alloy's Tribological Properties and Electrochemical Corrosion Resistance by Nanocomposite TiN/PEEK708 Coatings // *Metall. Mater. Trans. A*. 2019. V. 50. P. 5914–5924.
<https://doi.org/10.1007/s11661-019-05484-7>
30. *Kim K.H., Lee S.H., Nam N.D., Kim J.G.* Effect of Cobalt on the Corrosion Resistance of Low Alloy Steel in Sulfuric acid Solution // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. № 11. P. 3576–3587.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.07.001>
31. *Guo S., Lu Y., Wu S., Liu L., He M., Zhao C., Lin J.* Preliminary Study on the Corrosion Resistance, Antibacterial Activity and Cytotoxicity of Selective-Laser-Melted Ti6Al4V – xCu Alloys // *Mater. Sci. Eng. C*. 2017. V. 72. P. 631–640.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.126>
32. *Бурков А.А.* Получение аморфных покрытий электроискровой обработкой стали 35 в смеси железных гранул с CrMoWCBSi порошком // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. 2019. Т. 21. № 4. С. 19–30.
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30>

УДК 546.44.412

ГИДРИДНЫЕ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, $0 < x < 1$

© 2024 г. С. А. Лушников*, Т. В. Филиппова, С. В. Митрохин

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

*e-mail: lushnikov@hydride.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 30.07.2024 г.

Принята к публикации 31.07.2024 г.

Выполнен синтез гидридных фаз на основе серии высокоэнтропийных сплавов $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 с объемно-центрированной кубической решеткой. С использованием метода рентгеновской дифракции установлено, что кубическая решетка сплава при реакции гидридообразования сначала трансформируется в тетрагональную и затем в кубическую гранецентрированную. При этом с увеличением содержания ванадия в образцах возрастает доля фазы с кубической решеткой и повышается содержание водорода.

Ключевые слова: гидриды на основе высокоэнтропийных сплавов, химический состав сплавов, объемные эффекты гидридообразования, рентгеновская дифракция

DOI: 10.31857/S0002337X24070083, EDN: LQWPSR

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно проводятся научные исследования высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1–7]. Особенно интересны сплавы, содержащие титан, цирконий и ниобий. Они биологически совместимы с человеческим организмом и рассматриваются как перспективный материал для изготовления имплантов. В литературе представлено значительно меньше работ, в которых изучали взаимодействие ВЭС с водородом и проводили синтез гидридных фаз на их основе. После десорбции гидридов на основе этих сплавов при повышенной температуре образуются мелкодисперсные порошки. Такой материал можно использовать в качестве покрытия для различных изделий в промышленности.

Значительная группа ВЭС представляет собой сплавы с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК, пр. гр. 229, $Im-3m$), содержащие такие компоненты, как титан, цирконий, ниобий, тантал и другие

d -металлы. Как было установлено в работе [8], при реакции гидридообразования кубическая объемно-центрированная решетка сплава первоначально трансформируется в тетрагональную (пр. гр. 139, $I4/mmm$). Это происходит при содержании водорода в пределах 1–2 Н/М (Н/М — количество атомов водорода, приходящихся на один атом металла). При достижении количества водорода в гидриде 2 Н/М или несколько больше тетрагональная решетка переходит в кубическую гранецентрированную со структурой типа флюорита CaF_2 (пр. гр. 225, $Fm-3m$). В работе [9] изучали водородсорбционные свойства ВЭС на основе титана и циркония. Было установлено, что при увеличении содержания циркония в сплаве стабильность синтезированных гидридных фаз возрастает. Десорбция водорода из гидридов приводит к образованию исходного сплава с ОЦК-решеткой. Однако при значительном содержании циркония образцы гидридов распадаются на две фазы с различными типами решетки.

Цель настоящей работы – изучение влияния количества ванадия в серии ВЭС на содержание водорода в синтезированных на их основе гидридах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ВЭС $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 , готовили из шихты чистых металлов плавкой в электродуговой печи в атмосфере аргона. Синтез гидридных фаз проводили на установке типа Сивертса при давлении водорода 2–3 МПа при низкой (близкой к 273 К), комнатной и повышенной (около 593 К) температурах. Для расчета количества водорода в синтезированных гидридах использовали волюмометрическую методику и уравнение Ван-дер-Ваальса для реальных газов. Образцы сплавов и гидридных фаз анализировали после съемки на рентгеновском дифрактометре фирм ThermoARL и Rigaku M2500. Химический состав сплавов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3 LMU. Полученные данные

обрабатывались по методу Ритвельда с помощью программы Rietan.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенографический анализ полученных образцов ВЭС $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 , показал (рис. 1, табл. 1), что они однофазные и имеют ОЦК-решетку (пр. гр. 229, $Im\bar{3}m$). С увеличением количества ванадия в составе сплавов сначала происходит слабое уменьшение периода и, соответственно, объема кристаллической решетки (табл. 1). Однако при более высоком содержании ванадия в образцах $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.8})$ и TiZrNbTaV объем решетки вновь возрастает и достигает практически такого же значения, как в сплаве TiZrNbTaMo , не содержащем ванадия. Такая закономерность, вероятно, связана с тем, что атомный радиус ванадия (0.134 нм) лишь ненамного меньше радиуса молибдена (0.140 нм), и поэтому различие в периодах решетки слабо заметно на рентгенограммах. Кроме того, качество рентгенограмм было

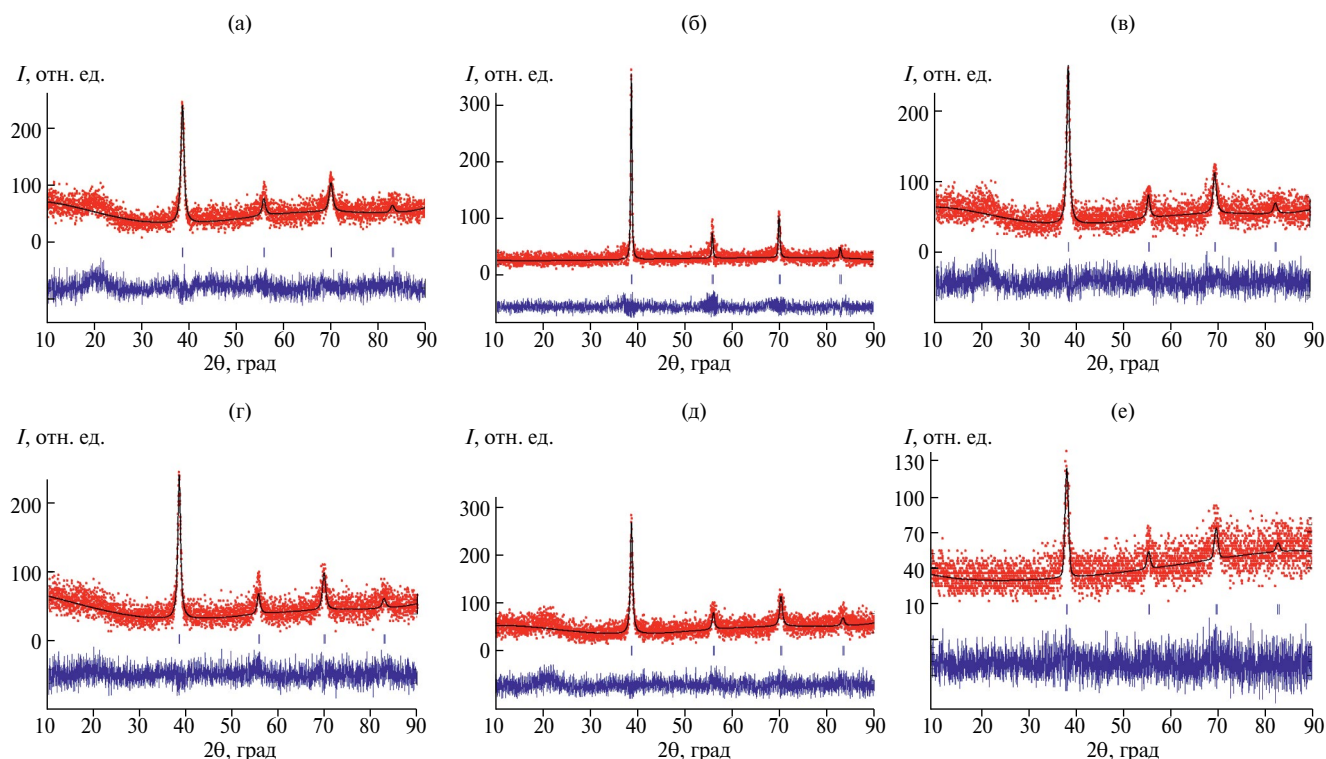


Рис. 1. Рентгенограммы образцов ВЭС: а – TiZrNbTaMo , б – $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{0.2}\text{V}_{0.8})$, в – $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{0.4}\text{V}_{0.6})$, г – $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{0.8}\text{V}_{0.2})$, е – TiZrNbTaV , обработанные по методу Ритвельда (показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям).

снижено по причине низкой дисперсности порошка из-за высокой твердости сплавов. Это привело к значительному уширению пиков и высокому уровню фона рентгенограмм, особенно для исходных сплавов (рис. 1). Данные сканирующей электронной микроскопии подтвердили, что для всех полученных сплавов химический состав практически соответствовал теоретически рассчитанному.

Таблица 1. Параметр и объем решетки ВЭС

Образец	<i>a</i> , нм	<i>V</i> ×10 ³ , нм ³
TiZrNbTaMo	0.3325(2)	36.7
TiZrNbTa(Mo _{0.8} V _{0.2})	0.3288(3)	35.5
TiZrNbTa(Mo _{0.6} V _{0.4})	0.3292(2)	35.7
TiZrNbTa(Mo _{0.4} V _{0.6})	0.3286(2)	35.5
TiZrNbTa(Mo _{0.2} V _{0.8})	0.3316(3)	36.5
TiZrNbTaV	0.3332(2)	37.0

Рентгенографические данные низкотемпературных (273 К) гидридных фаз приведе-

ны на рис. 2 и в табл. 2. Как видно из полученных рентгенограмм, образцы гидридов с низким содержанием ванадия являются двухфазными, в то время как остальные гидриды однофазные. Рентгенограммы гидридов, образованных при повышенной температуре (593 К), показали, что практически для всех образцов наблюдается частичное разложение на бинарные гидриды металлов, входящих в состав сплава. При комнатной температуре некоторые сплавы не реагировали с водородом, другие образовывали как гидридную фазу, так и фазу с ОЦК-решеткой. В обоих случаях просматривается тенденция, что сплавы с большим содержанием ванадия имеют более высокую склонность к разложению (при повышенной температуре) и образованию однофазных гидридов (при комнатной температуре). Таким образом, дальнейший рентгенографический анализ гидридных фаз проводили только для образцов, синтезированных при пониженной температуре, близкой к 273 К.

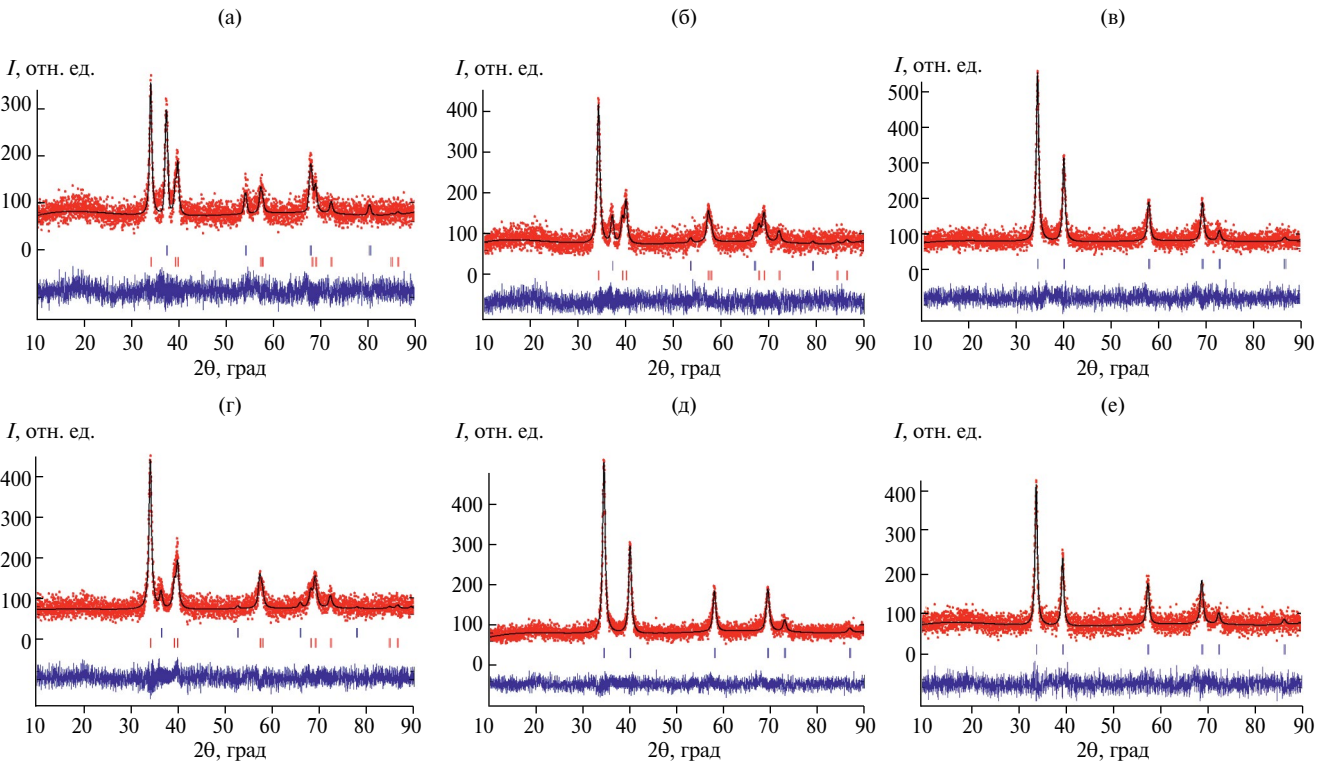


Рис. 2. Рентгенограммы гидридных фаз на основе ВЭС: а – TiZrNbTaMo (1.8 Н/М), б – TiZrNbTa(Mo_{0.8}V_{0.2}) (2.2 Н/М), в – TiZrNbTa(Mo_{0.6}V_{0.4}) (2.4 Н/М), г – TiZrNbTa(Mo_{0.4}V_{0.6}) (2.7 Н/М), д – TiZrNbTa(Mo_{0.2}V_{0.8}) (2.8 Н/М), е – TiZrNbTaV (2.9 Н/М), обработанные по методу Ритвельда (показаны экспериментальный (точки) и расчетный (верхняя линия) профили, разность между ними (нижняя линия), штрихи соответствуют брэгговским позициям).

Таблица 2. Параметры и объем решетки гидридных фаз

Образец	H/M	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>V</i> ×10 ³ , нм ³	Δ <i>V</i> / <i>V</i> , %	Δ <i>V</i> / <i>H</i> ×10 ³ , нм ³ /ат
TiZrNbTaMo	1.8	0.3185(3)	0.4564(2)	46.3	26.2	2.7
		0.3377(3)	—	38.5	4.9	0.5
TiZrNbTa(Mo _{0.8} V _{0.2})	2.2	0.3190(2)	0.4597(3)	46.8	31.2	2.6
		0.3424(3)	—	40.1	4.1	1.0
TiZrNbTa(Mo _{0.6} V _{0.4})	2.4	0.3188(3)	0.4586(2)	46.6	30.5	2.3
		0.3408(3)	—	39.6	10.9	0.8
TiZrNbTa(Mo _{0.4} V _{0.6})	2.7	0.4483(2)	—	90.1	26.9	1.8
TiZrNbTa(Mo _{0.2} V _{0.8})	2.8	0.4472(3)	—	89.4	22.5	1.5
TiZrNbTaV	2.9	0.4504(3)	—	91.4	23.5	1.5

Из рентгенограмм, приведенных на рис. 2, видно, что гидриды на основе TiZrNbTa(Mo_{1-x}V_x) с $x = 0, 0.2$ и 0.4 содержат фазы с ОЦК-решеткой и с тетрагональной решеткой. Наибольшее количество фазы с ОЦК-решеткой (около 40%) присутствует в образце на основе сплава TiZrNbTaMo без ванадия. В гидридах на основе сплавов с ванадием количество фазы с ОЦК-решеткой существенно снижается. Например, в гидриде сплава TiZrNbTaMo_{0.8}V_{0.2} количество фазы с кубической решеткой уменьшилось до 20%. В гидриде на основе TiZrNbTaMo_{0.6}V_{0.4} с еще большим содержанием ванадия количество фазы с ОЦК-решеткой также снизилось и составило около 14%. Остальные гидриды на основе сплавов TiZrNbTa(Mo_{1-x}V_x), где $x = 0.6, 0.8$ и 1.0 , содержат только ГЦК-фазу. При обработке рентгенографических данных двухфазных образцов использовали тетрагональную (пр. гр. 139, *I4/mmm*) и кубическую (пр. гр. 229, *Fm-3m*) решетки. Такой подход согласуется с расчетами [8] для аналогичного ВЭС TiVZrNbHf и гидрида на его основе. Для однофазных гидридов на основе сплавов TiZrNbTa(Mo_{1-x}V_x) с высоким содержанием ванадия ($x > 0.6$) вместо тетрагональной решетки брали за основу ГЦК-решетку (пр. гр. 225, *Fm-3m*). ГЦК-решетку также использовали в [8] при расчете структуры гидридов с H/M, равным 2 и более.

В нашем случае можно отметить, что тетрагональная решетка является частным случаем искаженной ГЦК-решетки. При этом

с увеличением концентрации водорода в металлической матрице гидрида искажение тетрагональной решетки уменьшается и постепенно происходит переход в ГЦК-структуру.

Подобные структурные переходы представлены в обзоре [10] для гидридов на основе *d*-металлов с различным типом решеток. В этом обзоре показано что, например, промежуточные водородсодержащие сверхструктуры титана, циркония и гафния имеют тетрагональную решетку, которую также можно считать искаженным вариантом ГЦК-решетки со структурным типом CaF₂. При этом с ростом концентрации водорода искажение такой кубической сверхструктуры уменьшается до полной реализации структурного типа CaF₂. В то же время для гидридных фаз тантала обнаружены только ромбические сверхструктуры, которые не переходят в кубическую сверхструктуру типа CaF₂. Напротив, для ромбических сверхструктур ниобия такая трансформация возможна при увеличении концентрации водорода.

Поведение водорода при образовании сверхструктур гидридных фаз различных *d*-металлов, а также и гидридов некоторых интерметаллидов было исследовано в работах [11, 12]. Авторы, изучив объемное расширение решетки гидридов, установили, что оно обусловлено в основном двумя факторами. Во-первых, это так называемый несжимаемый объем решетки, вызванный внедрением атомов водорода с общеприня-

тым боровским радиусом, составляющим 0.056 нм. Такой объем решетки на каждый внедренный атом составляет около 2.9×10^{-3} нм³ и определен стерическими размерами атома водорода. Во-вторых, авторы предложили учесть электронные характеристики металлических атомов, входящих в огранку междоузлий решетки. Второй фактор позволил сделать вывод о том, что с учетом электронных характеристик *d*-металлов стерический размер атомов водорода снижается. Это приводит к уменьшению объема кристаллической решетки на один внедренный атом водорода ($\Delta V/H$), которое может достигать 30% от величины 2.9×10^{-3} нм³, характерной для атома водорода в решетке с боровским радиусом.

Анализ данных по объему кристаллических решеток гидридов переходных металлов показал, что он изменяется периодически по всему ряду *d*-металлов. В работе [11] было показано, что для гидридов металлов III, IV и VI, VII групп объем решетки понижен, в то время как у гидридов на основе металлов V и VIII групп объем решетки наибольший. Как известно, атомы водорода, которые заполняют междоузлия кристаллической решетки, донируют часть своей электронной плотности в *d*-зону металлов, входящих в окружение этого междоузлия. Величина этого донирования зависит от электронного строения *d*-подуровня металлического атома, его энергетического показателя, характеризующего плотностью спинового состояния на уровне Ферми [11]. В зависимости от этой величины атом водорода может донировать в *d*-зону металла разное количество электронной плотности и, соответственно, существенно уменьшать свой стерический размер (боровский радиус 0.056 нм). Таким образом, не только стерические размеры металлических атомов кристаллической решетки, но также их тип, оказывают влияние на величину объемных эффектов при формировании гидридных фаз как *d*-металлов, так и сплавов на их основе [12].

Характерной особенностью тетрагональной решетки по сравнению с ГЦК является значительное увеличение интенсивности первой линии на рентгенограмме. При

уменьшении тетрагонального искажения решетки и приближении ее симметрии к кубической интенсивность первой линии снижается вплоть до значения интенсивности соответствующей линии кубической решетки. Такая закономерность наблюдается на рентгенограммах образцов гидридных фаз, синтезированных в настоящей работе (рис. 2). По данным табл. 2 также можно заметить некую тенденцию по изменению параметров тетрагональной решетки гидридов с увеличением содержания ванадия в сплаве. Происходит слабое увеличение параметра *a* и уменьшение параметра *c* решетки. Это также указывает на снижение тетрагонального искажения решетки и приближении ее симметрии к кубической.

Таким образом, можно полагать, что в двухфазных образцах гидридная фаза имеет тетрагональную решетку, которая является искаженным вариантом ГЦК-решетки со структурой CaF₂. Это искажение с ростом увеличения содержания ванадия уменьшается, и уже в однофазных образцах решетка гидрида имеет кубическую симметрию со структурой CaF₂. Такое искажение параметра решетки коррелирует с величиной $\Delta V/H$, представленной в табл. 2. Из этих данных видно, что с увеличением содержания ванадия в сплаве происходит снижение расширения решетки $\Delta V/H$, приходящееся на каждый внедренный атом водорода. Эти данные согласуются с результатами [11], из которых следует, что увеличение объема решетки ванадия на один внедренный атом водорода составляет 2.7×10^{-3} нм³, а решетки молибдена — 2.3×10^{-3} нм³.

Также можно отметить, что большее расширение кристаллической решетки сплавов с увеличенным количеством ванадия при внедрении водорода приводит к росту содержания водорода в гидридной фазе. В первую очередь это связано с тем, что ванадий является гидридообразующим металлом, а молибден — негидридообразующим. Поэтому внедрение водорода в решетку ванадия термодинамически выгодней, чем в решетку молибдена. Во-вторых, с точки зрения структуры можно полагать, что с расширением решетки эффект “блокирования” [10]

междоузлий должен снижаться. Так как “блокирование” определяется минимальным расстоянием 2.1 Å [10] между атомами водорода, то при расширении решетки расстояния между центрами междоузлий также будут увеличиваться, и это позволит заполнить водородом большее количество междоузлий в водородной подрешетке гидрида. Из данных [11] следует, что объемные эффекты при гидридообразовании ванадия больше по сравнению с молибденом. В то же время, по данным табл. 2, для гидридных фаз на основе TiZrNbTaMo без ванадия и TiZrNbTaV без молибдена, исследованных в настоящей работе, заметного увеличения относительно расширения объема решетки (величины $\Delta V/V$) не наблюдается. При этом, сравнивая индивидуальные компоненты в обоих сплавах (данные работы [11]), можно отметить, что титан, цирконий и молибден имеют среднее расширение решетки гидридов, а ниобий, тантал и ванадий — наибольшее. Если, опираясь на данные [13, 14], провести гипотетический расчет межатомных расстояний в тетрагональной и ГЦК-решетках гидридов и использовать экспериментально полученные параметры решеток изученных гидридных фаз (табл. 2), то можно оценить межатомные расстояния металл–водород, металл–металл и водород–водород (рис. 3). Расчеты показывают, что в тетрагональной решетке расстояние металл–водород 0.160–0.161 нм существенно меньше, чем в кубической решетке — 0.194–0.197 нм. При этом, если пересчитать межатомные расстояния тетрагональной решетки (0.160–0.161 нм) в расстояния гипотетической кубической решетки, то они будут находиться в тех же пределах — 0.194–0.197 нм.

Как уже было отмечено выше, объемные эффекты решетки гидрида молибдена меньше, чем гидрида ванадия, и это обуславливает уменьшение соответствующих межатомных расстояний металл–водород. Такая тенденция наблюдается в изученных образцах гидридных фаз с низким содержанием ванадия (0, 0.2, 0.4), решетка которых значительно искажается (увеличение $\Delta V/H$, табл. 2), и из-за этого реализуется тетрагональная симметрия. В остальных образцах гидридов, с увеличенным содержанием вана-

дия ($x = 0.6, 0.8, 1.0$), из-за увеличения межатомных расстояний ванадий–водород реализуются ГЦК-решетки со структурой CaF_2 . При этом для всех гидридных фаз межатомное расстояние водород–водород находится в пределах 0.224–0.228 нм. Это значение лежит в интервале 0.221–2.230 нм, который соответствует межатомным расстояниям водород–водород в дигидридах титана [14] и ниобия [15] с кубической решеткой CaF_2 . Таким образом, гидридные фазы на основе сплавов с низким содержанием ванадия ($x = 0, 0.2, 0.4$) имеют тетрагональную решетку с меньшим содержанием водорода ($H/M < 2.0$), а образец гидрида распадается на две фазы — с тетрагональной и ОЦК-решетками. По мере изменения химического состава сплава и увеличения содержания ванадия гидридная фаза на его основе реализуется в ГЦК-решетке со структурой CaF_2 и содержанием водорода не меньше 2.0 H/M. Анализ межатомных расстояний водород–водород показал, что для всех гидридов они находятся в интервале 0.221–0.230 нм, что значительно превышает минимальное расстояние 0.210 нм, определяющее эффект “блокирования” междоузлий.

Можно отметить тенденцию к снижению межатомных расстояний водород–водород в решетках гидридов по мере увеличения содержания ванадия в сплаве. Такая тенденция

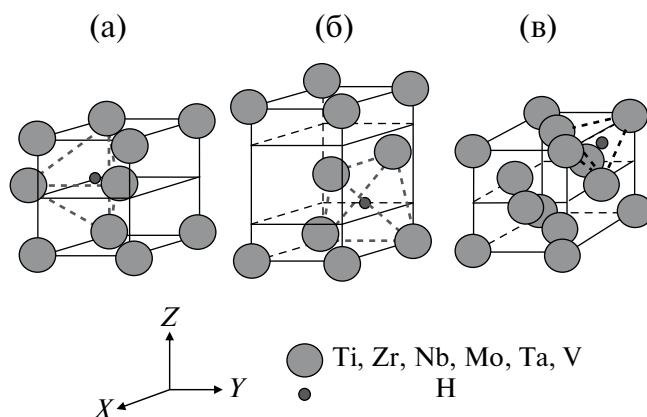


Рис. 3. Трансформация кристаллической решетки изученных сплавов при реакции гидридообразования: структура ОЦК-решетки исходного сплава (а), гидрида с тетрагональной решеткой (б) и гидрида с ГЦК-решеткой (в); выделены тетраэдрические позиции 12d (а), 4d (б) и 8c (в), которые заселяют атомы водорода; позиционные параметры водорода взяты из данных [12–14].

обусловлена ростом концентрации водорода в гидриде и заполнением большего числа междоузлий атомами водорода. При этом в решетке исследованных гидридных фаз остается достаточно большое число свободных позиций для заполнения их водородом, которые находятся вне зоны действия эффекта “блокирования” междоузлий. Сравнение межатомных расстояний металл–металл показало, что с ростом содержания ванадия в сплаве в образованных гидридных фазах наблюдается их слабое уменьшение. Это вызвано снижением $\Delta V/H$ (табл. 2) по мере увеличения количества ванадия в сплавах.

Таким образом, увеличение количества водорода в синтезированных гидридных фазах с большим содержанием ванадия прежде всего связано с тем, что ванадий является гидридообразующим металлом. Во-вторых, содержание водорода в гидриде также зависит от химического состава компонентов сплава. Различные типы *d*-металлов вызывают разные объемные эффекты кристаллической решетки при гидридообразовании. В нашем случае замещение молибдена на ванадий приводит к постепенному увеличению межатомных расстояний металл–водород, и этот фактор способствует изменению симметрии металлической подрешетки из тетрагональной в ГЦК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен рентгенографический анализ образцов ВЭС $\text{TiZrNbTa}(\text{Mo}_{1-x}\text{V}_x)$, где $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ и 1.0 , с ОЦК-решеткой и гидридных фаз на их основе с содержанием водорода $1.8\text{--}2.9 \text{ H/M}$. Обнаружено, что количество водорода в синтезированных гидридных фазах зависит от содержания ванадия в сплавах. Гидриды с малым количеством ванадия содержат фазы с ОЦК- и тетрагональной решетками. С повышением содержания ванадия в сплавах в гидридах сначала увеличивается количество тетрагональной фазы, затем образуется только ГЦК-фаза.

Сравнение межатомных расстояний в решетке гидридных фаз показало, что с повышением количества ванадия растет доля

увеличенных расстояний металл–водород и в гидриде реализуется ГЦК-решетка с большим содержанием водорода. При этом расширение решетки гидрида на каждый внедренный атом водорода ($\Delta V/H$) снижается. Увеличение количества водорода в синтезированных гидридных фазах происходит как из-за разных объемных эффектов решетки при гидридообразовании, так и потому, что ванадий является гидридообразующим металлом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта № 122012400186-9 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и в рамках научной программы Национального центра физики и математики, направление № 8 “Физика изотопов водорода”, 2023–2025.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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>
2. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Wang M., Chen Y.W., Tan Y.D., Cheng X.W.* Design of Novel Low-Density Refractory High Entropy Alloys for High-Temperature Applications // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 755. № 7. P. 925–931. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.03.054>
3. *Rempel A.A., Gel'chinskii B.R.* High-Entropy Alloys: Preparation, Properties and Practical Application // *Izv. Ferrous Metallurgy.* 2020. V. 63. № 3–4. P. 248–253. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253>
4. *Kunce I., Polanski M., Bystrzycki J.* Structure and Hydrogen Storage Properties of a High Entropy ZrTiVCrFeNi Alloy Synthesized Using Laser Engineered Net Shaping (LENS) // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. V. 38. № 27. P. 12180–12189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>

5. Joo S.H., Okulov L.V., Kato H. Unusual Two-Step Dealloying Mechanism of Nanoporous TiVNbMoTa High-Entropy Alloys During Liquid Metal Dealloying // *J. Mater. Technol.* 2021. V. 14. P. 2945–2953.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.08.100>
6. Juan C.C., Tsai M.H., Tsai C.W., Lin C.M., Wang W.R. et al. Enhanced Mechanism Properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr Refractory High-Entropy Alloys // *Intermetallics*. 2015. V. 62. P. 76–83.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.03.013>
7. Zeng Q., Wang F., Li Z., Rong M., Wang J., Wang Z. Influence of Zr Addition on the Microstructure and Hydrogenation Kinetics of $Ti_{50-x}V_{25}Cr_{25}Zr_x$ ($x = 0, 5, 7$, and 9) Alloys // *Materials*. 2024. V. 17. P. 1366–1379.
<https://doi.org/10.3390/ma17061366>
8. Zlotea C., Sow M.A., Ek G., Couzinié J-P., Perrière L., Guillot I., Bourgon J., Möller K.T., Jensen T.R., Akiba E., Sahlberg M. Hydrogen Sorption in TiZrNbHfTa High Entropy Alloy // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 775. P. 667–674.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.108>
9. Nyga M., Ek G., Karlsson D., Sahlberg M., Sørby M., Hauback B. Hydrogen Storage in High-Entropy Alloys with Varying Degree of Local Lattice Strain // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 29140–29149.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.223>
10. Somenkov V.A. Structure of Hydrides // *Ber Bunsen Cesel. Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 724–728.
<https://doi.org/10.1524/zpch.1979.117.117.125>
11. Соменков В.А., Иродова А.В., Шильштейн С.Ш. Объемные изменения при растворении водорода в переходных металлах // *Физика металлов и металловедение*. 1988. Т. 65. № 1. С. 132–136.
12. Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. Изменение объема при растворении водорода в переходных металлах и интерметаллических соединениях // *Физика металлов и металловедение*. 1998. Т. 86. № 3. С. 114–122.
13. Westlake D.G., Mueller M.H., Knott H.W. Structural Transitions at Low Temperatures in Vanadium Deuterides // *J. Appl. Crystallogr.* 1973. V. 6. P. 206–216.
<https://doi.org/10.1107/S0021889873008496>
14. Yakel H.L. Thermocrystallography of Higher Hydrides of Titanium and Zirconium // *Acta Crystallogr.* 1958. V. 11. P. 46–51.
<https://doi.org/10.1107/s0567740875006267>
15. Müller H., Weymann K. Investigation of the Ternary Systems Nb-V-H and Ta-V-H // *J. Less-Common Met.* 1986. V. 119. P. 115–126.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90201-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90201-8)

УДК 546.05

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ И CuO/Au С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АНИОНООБМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2024 г. А. Ю. Павликов^{1, *}, С. В. Сайкова^{1, 2}, Д. В. Карпов^{1, 2}, А. С. Самойло¹

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

²Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук, Академгородок, 50/24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: apavlikov98@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2024 г.

После доработки 11.07.2024 г.

Принята к публикации 14.08.2024 г.

Гибридные наночастицы на основе оксидов цветных металлов и золота вызывают интерес с точки зрения их применения в катализе и в биомедицине, в частности для проведения магнитной гипертермии и адресной доставки лекарственных препаратов. В данной работе описаны методы получения оксидных ядер (CuO , CuFe_2O_4) и гибридных наночастиц (CuO/Au , $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$), поверхность которых покрыта нанокластерами золота размером ~ 2 нм. Гибридные наночастицы были синтезированы с использованием аминокислоты – L-метионина, выполняющей функции восстановителя и “якоря” между оксидным ядром и золотыми кластерами. Предложенный в работе метод получения оксидных ядер CuO и CuFe_2O_4 – анионообменное осаждение – является простым, быстрым и легко воспроизводимым в обычных лабораторных условиях. Показано, что в ходе анионообменного осаждения Cu^{2+} без полисахарида формируются наночастицы оксида меди(II) вытянутой формы длиной 85 ± 3 нм и толщиной 15.1 ± 0.3 нм, а при анионообменном осаждении Cu^{2+} и Fe^{3+} в присутствии полисахарида (декстрана-40) и при последующей температурной обработке (850°C) прекурсора стехиометрического состава формируются наночастицы феррита меди с размером 18.3 ± 0.4 нм. Оценка биосовместимости всех синтезированных материалов (CuO , CuFe_2O_4 , CuO/Au , $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$) на тест-микроорганизмах *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* показала, что наличие золота на поверхности наночастиц повышает их биосовместимость и делает подходящими для использования в биомедицинских целях.

Ключевые слова: гибридные наночастицы, оксид меди, феррит меди, золото, анионообменное осаждение, биосовместимость

DOI: 10.31857/S0002337X24070092, EDN: LQWNDL

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее популярных направлений в области нанотехнологий является создание и применение гибридных наноматериалов, обладающих широкими возможностями вследствие их многофункциональности, которой невозможно достичь путем простого смешения отдельных компонентов. Благодаря сочетанию физико-химических (магнитные, оптические) свойств составных веществ гибридные наноматериалы могут быть использованы в таких областях,

как химия, физика, микроэлектроника, биотехнология, катализ и медицина [1–5].

В последнее время отмечается рост интереса к использованию гибридных наночастиц (НЧ), обладающих суперпарамагнитными и ферромагнитными свойствами, в тераностике (объединение терапевтических и диагностических функций в одном нанобъекте) [6–9]. При помощи внешнего магнитного поля такие частицы могут быть легко направлены в определенные органы и ткани вместе с закрепленными на их

поверхности молекулами лекарственного препарата [10–13]. Анализ литературы показывает, что магнетит часто используется в качестве материала для создания магнитных ядер, поскольку он обладает высокой биосовместимостью. Однако наночастицы магнетита могут проявлять цитотоксичность как в отношении культур клеток, так и при введении подопытным животным [14, 15]. Кроме того, магнетит подвержен окислению, что приводит к снижению его магнитных свойств [16, 17].

Большой химической и термической стабильностью, а также значительной удельной намагниченностью обладают ферриты цветных металлов, в частности меди (CuFe_2O_4), которые все чаще рассматриваются в качестве альтернативы магнетиту. Магнитные свойства феррита меди к тому же могут быть настроены путем контроля условий синтеза, поскольку он кристаллизуется в двух сосуществующих фазах (кубической и тетрагональной), отличающихся магнитными свойствами [18–21].

Некоторым ограничением для использования в биомедицине материалов на основе меди является их потенциальная токсичность. Однако она может быть заметно снижена нанесением на поверхность НЧ оболочки из благородных металлов, например серебра или золота. Такая модификация поверхности НЧ высокостабильна, инертна и биосовместима. Кроме того, оптические и каталитические свойства таких гибридных структур можно варьировать в зависимости от типа покрытия (плотная оболочка или декорирование нанокластерами), морфологии и размеров НЧ золота на поверхности [22–27].

Значительный интерес для биомедицины представляют также гибридные НЧ с ядром из CuO и золотом на поверхности. Они рассматриваются как перспективный материал для создания, например, высокочувствительных неферментативных средств определения глюкозы [28, 29], поскольку НЧ оксида меди(II) обладают отличными электрохимическими свойствами, высокой светочувствительностью и физико-химической стабильностью.

Эти структуры востребованы и для каталитических приложений, поскольку обладают большой удельной площадью поверхности, уникальной геометрической и электронной структурой [30].

В литературе широко представлен синтез НЧ оксида меди(II) с различной морфологией [31–34], однако работ, посвященных получению гибридных наноструктурных материалов с наличием благородных металлов на поверхности, не так много. Сообщается о получении композитов CuO/Pt [35], CuO/Ag [36], CuO/Pd [37, 38] и CuO/Au [39].

На наш взгляд, это связано со сложностью получения таких гибридных систем, обусловленной в первую очередь различием кристаллических структур оксидного ядра и золотой оболочки, что препятствует закреплению последней на поверхности ядра. Для решения этой проблемы используют модификацию поверхности НЧ различными органическими молекулами, выполняющими роль “якоря”. Эффективность получения гибридных структур зачастую определяется методом синтеза оксидного ядра, размером получаемых частиц, величиной поверхностного заряда, составом поверхности.

В данной работе для получения ядер – НЧ феррита и оксида меди(II) – использовали разработанный нами и хорошо зарекомендовавший себя для получения гибридных систем метод – анионообменное осаждение с использованием анионита в ОН-форме [40–43]. Анионообменное осаждение имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным химическим осаждением [44, 45]. Процесс осуществляется в стационарных легко контролируемых условиях, при низких ионных силах, без избытка осадителя, что позволяет получать однородный монодисперсный продукт с воспроизводимыми физико-химическими свойствами. Кроме того, разработанный нами метод позволяет контролировать поверхностный заряд и морфологию получаемого продукта [46].

С целью предотвращения агрегации полученных магнитных НЧ феррита меди, а также контроля их размера осаждение осуществляли в присутствии полисахарида декстрана-40. Функционализацию поверх-

ности феррита и оксида меди(II) для адсорбции и дальнейшего восстановления золота проводили аминокислотой L-метионином. Это восстанавливающая аминокислота, которая играет важную роль в жизнедеятельности организмов. При этом дополнительные восстановители или предварительно сформированные нанокластеры золота не использовались. Полученные гибридные наноконпозиты CuO/Au и CuFe₂O₄/Au были охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов, в том числе проведено их биотестирование (*Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие реактивы: декстран-40 ($M = 40000$ Да, PanReas AppliChem), L-метионин (PanReas AppliChem), H[AuCl₄] · 4H₂O, NaOH, FeCl₃ · 6H₂O, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, CuCl₂ · 2H₂O (“х. ч.”, Химреактивснаб), гелевый анионит АВ-17-8 (ГОСТ 20301-74, ПАО “АЗОТ”), содержащий в качестве ионогенных групп четвертичные триметиламмониевые группы. Анионит был переведен в ОН-форму, для чего исходный сорбент в хлоридной форме отмывали от мономеров 1М раствором NaCl (Т : Ж = 1 : 3), обрабатывали 5–6 раз 2М раствором NaOH (Т : Ж = 1 : 3) по 1 ч, промывали водой до pH 6–7 и высушивали при температуре 60°C. Полная обменная емкость анионита в ОН-форме, установленная по 0.1М раствору HCl, составила 1.5 ммоль-экв/г.

Синтез наночастиц CuFe₂O₄. Навески исходных солей (0.68 г CuCl₂ · 2H₂O и 2.16 г FeCl₃ · 6H₂O) растворяли в 50 мл 10%-ного раствора декстрана-40 и добавляли предварительно набухший в воде анионит (1.5-й молярный избыток). Синтез проводили при 60°C и перемешивании 180 об./мин в течение 1 ч. Для отделения анионита смесь пропускали через сито с диаметром отверстий 0.16 мм и промывали дистиллированной водой. Осадок отделяли центрифугированием, высушивали при 80°C и подвергали отжигу при 850°C в течение 1 ч.

Синтез CuFe₂O₄/Au. 0.025 г наночастиц феррита меди диспергировали в 20 мл 0.03М

раствора L-метионина с использованием ультразвука в течение 30 мин. После этого в реакционную среду добавляли 20 мл 0.6М раствора H[AuCl₄], 1М раствор NaOH до pH 12. Процесс проводили при 37°C в течение 4 ч при перемешивании (180 об./мин). Полученные наночастицы отделяли при помощи магнитного сепарирования, тщательно промывали дистиллированной водой и 96%-ным этиловым спиртом.

Синтез наночастиц CuO. К 50 мл 0.08М раствора нитрата меди добавляли предварительно набухший в воде анионит (1.5-й молярный избыток). Синтез проводили при 60°C и перемешивании (180 об./мин) в течение 20 мин. По истечении указанного времени с целью увеличения эффективности отслаивания осадка и снижения его доли на поверхности зерен анионита проводили ультразвуковую обработку (УЗ-ванна, 35 кГц (Сапфир, Россия)) в течение 30 с. Для отделения анионита полученную суспензию пропускали через сито с диаметром отверстий 0.16 мм и промывали дистиллированной водой. Для дополнительных исследований полученные наночастицы CuO прокаливали при температуре 400°C в течение 1 ч.

Синтез наночастиц CuO/Au. К 20 мл 0.003М раствора L-метионина добавляли 1М раствор NaOH до pH 12, а затем в полученной среде диспергировали 0.025 г наночастиц оксида меди и подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 мин (УЗ-ванна, 35 кГц (Сапфир, Россия)). После этого в реакционную среду добавляли 20 мл 0.6М раствора H[AuCl₄]. Процесс проводили при 37°C в течение 4 ч при перемешивании (180 об./мин). Полученные наночастицы отделяли при помощи центрифугирования (6000 об./мин), тщательно промывали дистиллированной водой и 96%-ным этиловым спиртом.

Характеризация полученных наночастиц. Фазовый состав образцов устанавливали на дифрактометре Shimadzu XDR-600 (Shimadzu Corporation, Япония) в CuK_α-излучении, идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки базы данных PDF2. Уточнение параметров ячейки осуществляли в ПО Toras3 методом Ритвельда. Ме-

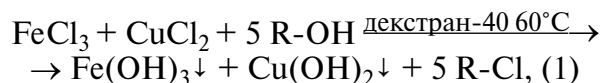
тодом динамического рассеяния света (ДРС) были определены ζ -потенциалы частиц при помощи прибора Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical, Великобритания). Изучение микроструктуры, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДРС), а также электронную микродифракцию НЧ проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Hitachi 7700M (Hitachi Corporation, Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для построения диаграммы распределения частиц CuO , CuFe_2O_4 по размерам было подвергнуто статистической обработке 500 частиц. Размер получаемых нанокластеров золота определяли в ходе статистической обработки ПЭМ-изображений (900 частиц). Для исследования методом рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии каплю полученного гидрозоля высушивали на пирографитовой подложке в вакууме шлюзовой камеры спектрометра SPECS (SPECS GmbH, Германия), снабженного полусферическим анализатором электронов PNOIOS 150-CD-9. Спектры образцов регистрировали при возбуждении монохроматизированным излучением AlK_α ($E = 1486.6$ эВ).

Биотестирование полученных наночастиц осуществлялось с использованием метода агаровых лунок. На агар в чашку Петри наносили аликвоту (100 мкл) бактериальной суспензии, которую равномерно распределяли шпателем Дрегальского для получения газонов тестовых микроорганизмов *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*. Затем при помощи пробочного сверла в агаре выреза-

ли несколько лунок, в которые вносили одну-две капли расплавленного и остуженного до 45°C агара для образования луночного дна. В получившиеся углубления помещали гидрозоли с различной концентрацией НЧ. Активацию микробных культур осуществляли методом пассажа из музейных культур истощающим мазком для образования единичных колоний. Микробные культуры далее использовали для приготовления бактериальной суспензии с необходимым титром 1×10^6 КОЕ путем разбавления дистиллированной водой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез наночастиц CuFe_2O_4 . Процесс анионообменного соосаждения меди и железа анионитом АВ-17-8 в ОН-форме в присутствии полисахарида декстрана-40 может быть описан уравнением (1):



где R-OH и R-Cl – анионообменная смола АВ-17-8 в ОН- и Cl-формах соответственно.

Полисахарид предотвращает агломерацию и агрегацию образующихся частиц, что позволяет получить высокоактивные прекурсоры и снизить температуру и длительность их дальнейшего прокаливания для получения наноразмерных порошков шпинели [40, 41].

В ходе обработки при 850°C в течение 1 ч продуктов анионообменного осаждения сформировались однородные частицы размером 18.3 ± 0.4 нм (рис. 1а, 1в), представляю-

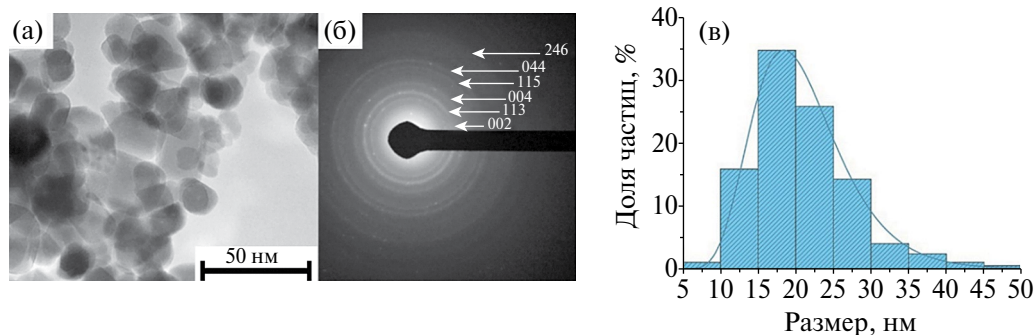
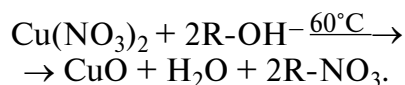


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а), электронная микродифракция (б), а также диаграммы распределения НЧ CuFe_2O_4 по размерам (в).

щие собой, по данным электронной микро-
дифракции (рис. 1б), однофазный CuFe_2O_4 .

Известно, что для CuFe_2O_4 характерно су-
ществование кубической и тетрагональной
модификаций, причем последняя считается
более термодинамически устойчивой при
обычных условиях [47, 48]. Согласно РФА
(рис. 2а), в данных условиях получена смесь
кубического ($c\text{-CuFe}_2\text{O}_4$, $Fd\text{-}3m$; $33 \pm 2\%$;
 $a = 8.388 \pm 0.001 \text{ \AA}$) и тетрагонального
($t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$, $I4_1/amd$; $67 \pm 2\%$; $a = 5.870 \pm$
 $\pm 0.001 \text{ \AA}$, $c = 8.556 \pm 0.001 \text{ \AA}$) феррита меди.

Синтез наночастиц CuO. Анионообмен-
ное осаждение ионов меди(II), как показан-
о нами ранее [49], в зависимости от усло-
вий процесса приводит к формированию
гидроксида ($\text{Cmc}21$) или оксида меди ($\text{C12}/$
 c1). Причем CuO образуется в растворе без
использования стабилизаторов и дополни-
тельной стадии термической обработки:



По данным РФА (рис. 2б) и микроди-
фракции электронов (рис. 3б), в ходе анио-
нообменного осаждения в реакционном
растворе сформировался однофазный оксид
меди(II) – тенорит.

Как правило, дегидратация гидроксида
меди в водных растворах протекает в щелоч-
ной среде ($\text{pH} > 12$) при температуре выше

80°C [50–52]. Однако в ходе анионообмен-
ного осаждения pH составляло 6–7, а тем-
пература не превышала 60°C . По нашему
мнению, процесс дегидратации первоначаль-
но образовавшегося гидроксида меди
протекает на поверхности зерна анионита
через образование поверхностных гидрок-
сокомплексов меди [49].

Согласно данным ПЭМ (рис. 3а), полу-
ченный образец НЧ CuO представляет со-
бой агломераты вытянутой формы длиной
 $85 \pm 3 \text{ нм}$ и толщиной $15.1 \pm 0.3 \text{ нм}$, кото-
рые, вероятно, состоят из частиц меньшего
размера. Распределение наночастиц CuO по
размерам (рис. 3в, 3г) подчиняется логнор-
мальному закону, что указывает на их воз-
можную агломерацию.

**Получение гибридных НЧ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$
и CuO/Au .** Существуют два основных подхо-
да к синтезу золотосодержащих нанокомпо-
зитов. В соответствии с первым, сначала
получают нанокластеры золота, например
путем восстановления золотохлористово-
дородной кислоты борогидридом [53] или
цитратом натрия [54]. После смешения по-
лученных кластеров с золей поверхностно
модифицированных ядер происходит само-
сборка частиц типа “ядро–сателлит”. Для
модификации ядер используют, в частности,
полиэтиленмин (PEI) [55, 56], соединения
меркаптанов или кремнезем с привитыми
аминогруппами (APTMS) [57, 58].

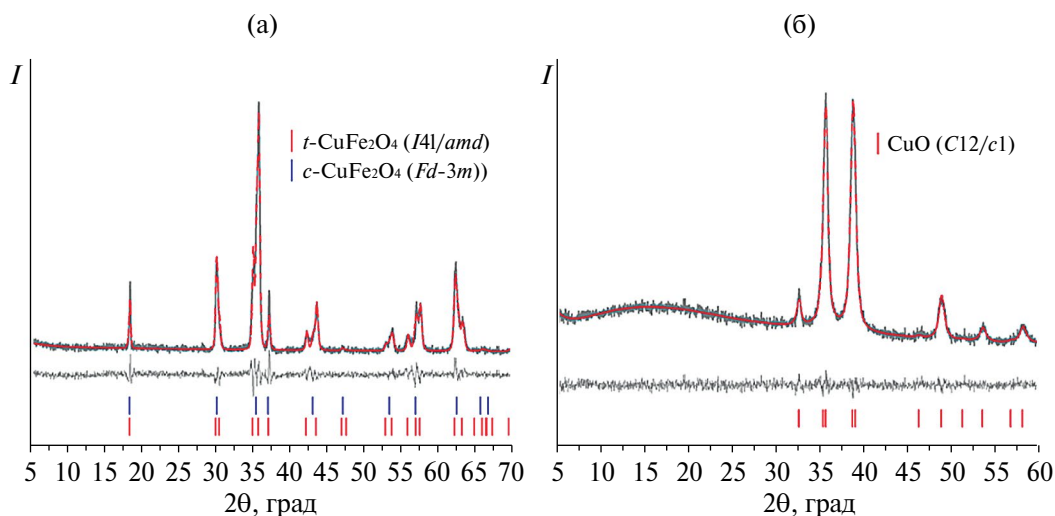


Рис. 2. Рентгенограммы НЧ CuFe_2O_4 (а) и CuO (б) (черные линии), результаты уточнения профиля по методу Рит-
вельда (красные линии) и разностная кривая (светло-серые линии).

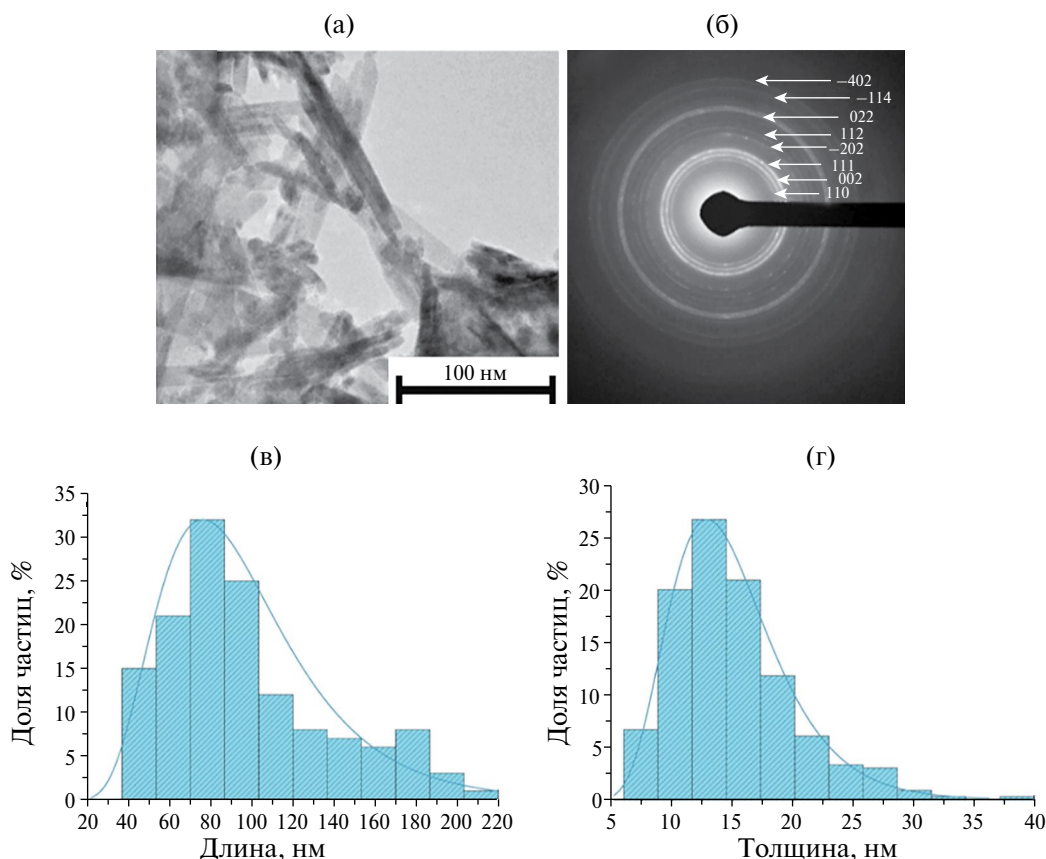
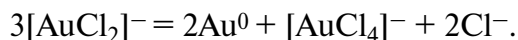


Рис. 3. ПЭМ-изображение (а), электронная микродифракция (б), а также диаграммы распределения НЧ CuO по длине (в) и по толщине (г).

В другом подходе восстановление золота происходит непосредственно на поверхности ядер. В этом случае поверхность модифицируют бифункциональными лигандами: цитратом [59], дитиоянтарной кислотой [5], метионином [60]. Бифункциональный лиганд должен обладать сродством как к поверхности ядра, так и золота. Восстановителем при таком подходе может выступать как само соединение-якорь, вводимое в избытке, так и добавленный восстановитель (аскорбиновая кислота [61], гидроксилмин [62]). Зачастую золото восстанавливается не на поверхности, а в объеме раствора с образованием отдельных крупных (50–80 нм) частиц. Для предотвращения такого “паразитного” восстановления требуется тщательный подбор восстановителя, модификатора и стабилизатора. Этот подход, успешно примененный нами ранее для синтеза гибридных частиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ [63–65], использован и в данной работе.

Модификацию поверхности наночастиц феррита и оксида меди осуществляли молекулами серосодержащей аминокислоты — L-метионина (Met), способными связать, а затем и восстановить золотосодержащие ионы.

Механизм восстановления золота из HAuCl_4 метионином довольно сложен. Процесс протекает в несколько стадий. На первой стадии аминокислота быстро связывается как бидентатный S- и N-донорный лиганд с ионом $[\text{AuCl}_4]^-$, образуя промежуточный комплекс $[\text{AuCl}_2(\text{Met})]^+$. На второй стадии промежуточный продукт реагирует со второй молекулой метионина, в результате чего золото восстанавливается до $[\text{AuCl}_2]^-$, и образуется сульфоксид метионина $\text{S}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$. $[\text{AuCl}_2]^-$ затем быстро диспропорционирует, образуя $[\text{AuCl}_4]^-$ и металлическое золото [66–69]:



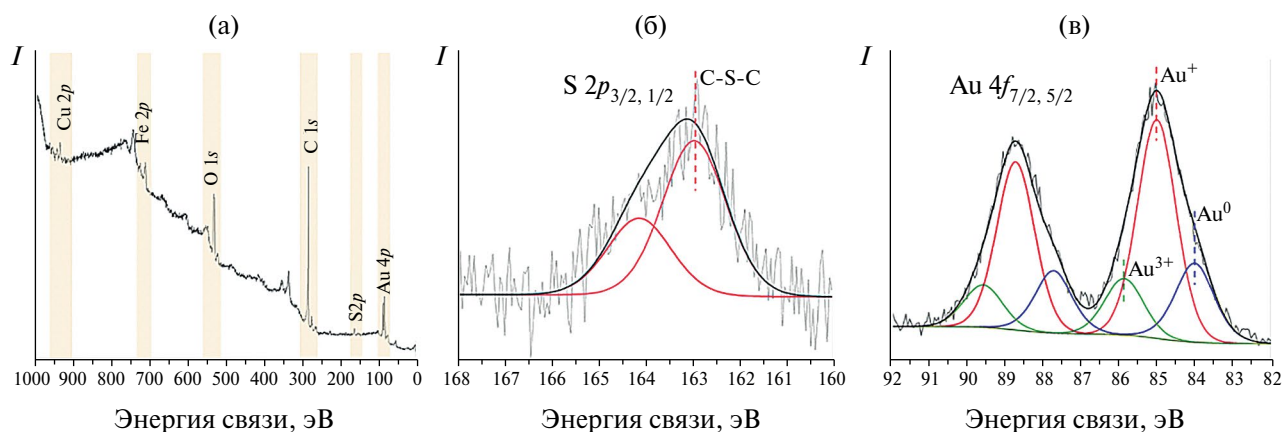


Рис. 4. Обзорный РФЭ-спектр (а), РФЭ-спектры S 2p (б) и Au 4f (в) НЧ CuFe₂O₄/Au.

Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рис. 4а), на поверхности полученных гибридных наночастиц присутствует золото.

Спектр S 2p (рис. 4б) представлен дублетом с энергией связи S 2p_{3/2} 162.6 эВ и S 2p_{1/2} 164.1 эВ, который можно отнести к тиоэфирной группе C-S-C исходного метионина [63, 64, 66]. Сульфоксид метионина в спектрах не наблюдается, вероятно, по причине его низкой концентрации или десорбции с поверхности в ходе пробоподготовки.

Спектр Au 4f (рис. 4в) можно разложить с использованием трех компонент: первый дублет с энергиями связи Au 4f_{7/2} 84.0 эВ и Au 4f_{5/2} 87.7 эВ соответствует металлическому Au (22.7%); второй дублет с энергиями связи Au 4f_{7/2} 84.9 эВ и Au 4f_{5/2} 88.7 эВ обусловлен наличием на поверхности Au⁺ (61.4%); третий дублет Au 4f_{7/2} 85.6 эВ и Au 4f_{5/2} 89.6 эВ может быть отнесен к Au³⁺ (15.0%). Наличие в спектрах ионов Au⁺ и Au³⁺ подтверждает приведенный выше механизм восстановления золота метионином.

На рис. 5 показаны микрофотографии полученных гибридных наночастиц CuFe₂O₄/Au (рис. 5а) и CuO/Au (рис. 5в, д). На поверхности оксидов хорошо заметны имеющие более высокий контраст нанокластеры золота, что подтверждается электронным микрофракционным анализом (рис. 5б, г, е), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (рис. 6а, б) и рентгенофазовым анализом (рис. 7)

Следует отметить, что плотность покрытия частиц CuFe₂O₄ и CuO нанокластерами золота довольно высока и практически одинакова для всех образцов (около 10 кластеров на 400 нм² поверхности оксидной наночастицы), а осаждение золота не влияет на структуру, стехиометрию и морфологию исходных частиц. Размер золотых кластеров на частицах CuO/Au и CuFe₂O₄/Au составил 2.4 ± 0.3 нм и 1.9 ± 0.2 нм соответственно. В работе [39] также получали гибридный материал CuO/Au, однако плотность покрытия поверхности золотом была очень низкой (~1 частица на 10 000 нм²), а размеры наночастиц золота варьировались от 7 до 20 нм. Достигнутая нами высокая плотность покрытия ядер нанокластерами золота, по всей видимости, объясняется положительным значением дзета-потенциала полученных с использованием анионообменного осаждения оксидных ядер (14 ± 2 мВ для CuFe₂O₄, 29 ± 2 мВ для CuO, что обеспечивает высокую степень адсорбции AuCl₄ и соли метионина (рН 12) на поверхности ядер и способствует последующему восстановлению золота.

Полученные наноматериалы обладают значительной удельной поверхностью и низкой стоимостью вследствие небольших размеров кластеров золота на поверхности (~2 нм), что делает их привлекательными для каталитических и биомедицинских применений. Кроме того, свойства полученных наноконкомпозитов можно варьировать в зави-

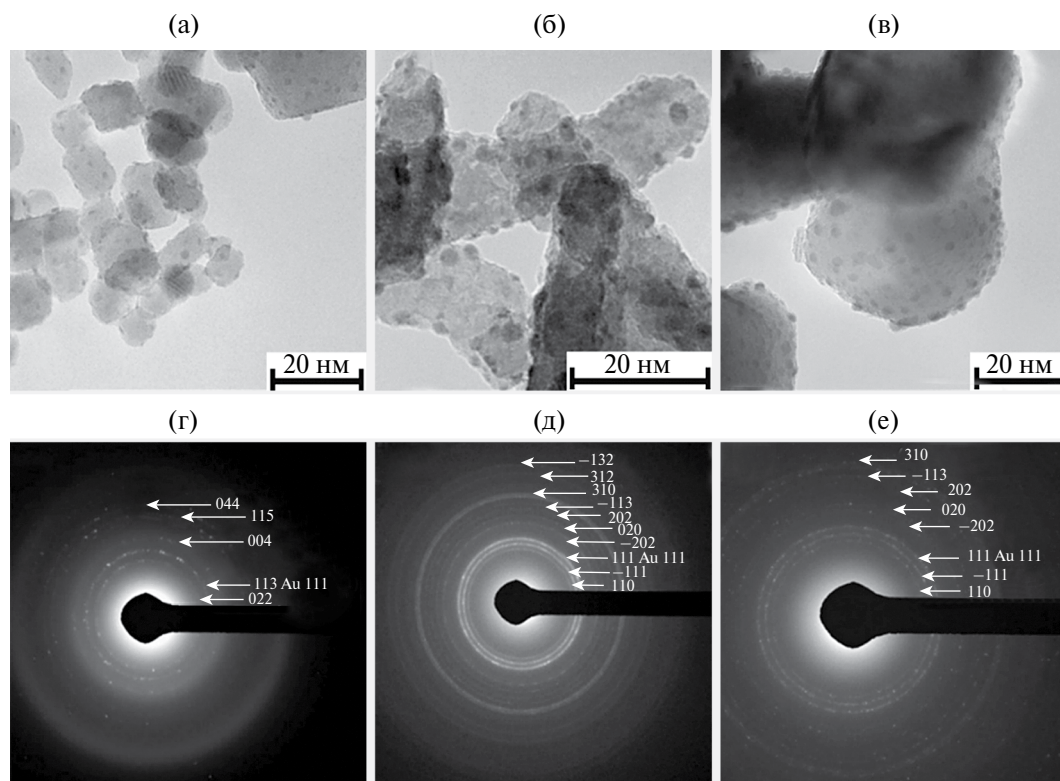


Рис. 5. ПЭМ-изображения (а, в, д) и картины микродифракции электронов (б, г, е) НЧ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (а, б) и CuO/Au без прокаливания CuO (в, г) и после прокаливания CuO (д, е).

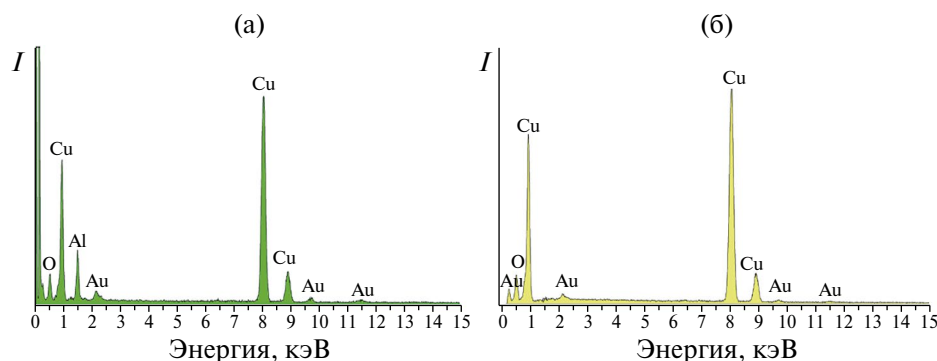


Рис. 6. ЭДРС НЧ CuO/Au без прокаливания CuO (а) и после прокаливания CuO (б).

симости от природы ядра и размера поверхностных кластеров золота. Например, в случае использования магнитных ядер такой катализатор можно легко отделить с помощью внешнего магнитного поля.

Биотестирование гибридных наночастиц $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ и CuO/Au . В связи с возможностью потенциального применения полученных гибридных материалов в биологии и медицине важным вопросом остается проблема их биосовместимости. Размер получаемых наночастиц является существенным фак-

тором, влияющим на токсичность наноматериалов [70]. Частицы меньшего размера обладают большей площадью поверхности, более высокой поверхностной активностью, что может привести к их большей токсичности [71]. Токсичность наночастиц может возрастать с увеличением поверхностного положительного заряда вследствие усиления электростатического взаимодействия с клеткой [72, 73].

В качестве тест-систем в наших экспериментах были использованы микроорганиз-

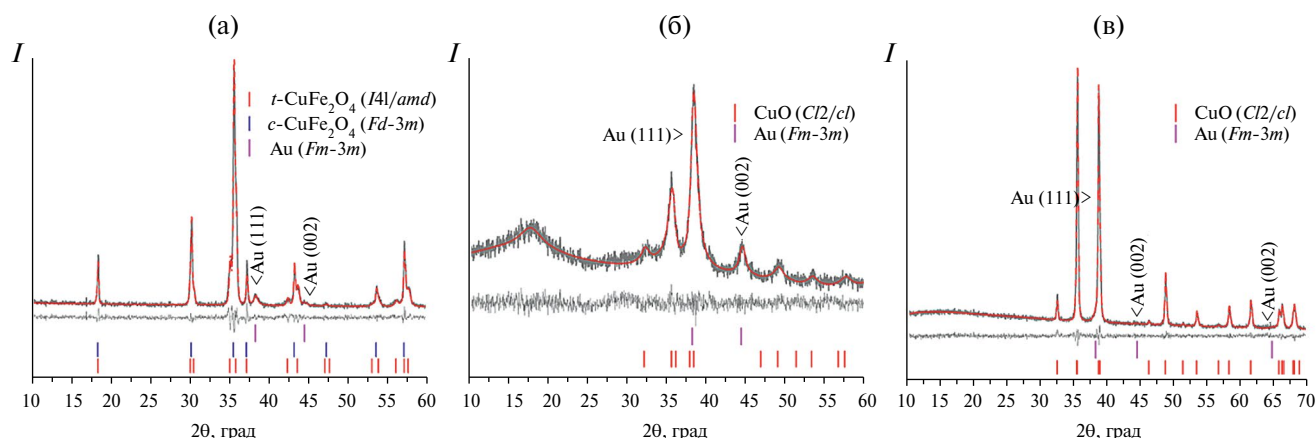


Рис. 7. Рентгенограммы $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (а) и CuO/Au без прокаливания CuO (б), после прокаливания CuO (в), а также результаты уточнения профиля по методу Ритвельда (красные линии) и разностная кривая (светло-серые линии).

мы — *E. coli* и *B. subtilis*. Биосовместимость полученных наночастиц исследовали методом агаровых лунок, снижая концентрацию наночастиц от лунки к лунке в диапазоне 100–12.5 мг/мл.

Результаты диффузионного теста (рис. 8, 9) показали, что наночастицы оксида меди (II) без золота на поверхности проявляют заметный токсический эффект (*B. subtilis*: 100 мг/мл — 11 ± 2 мм, 50 мг/мл — 9 ± 1 мм, 25 мг/мл — 9 ± 1 мм, 12 мг/мл — 5 ± 1 мм; *E. coli*: 100 мг/мл — 11 ± 1 мм, 50 мг/мл — 10 ± 1 мм, 25 мг/мл — 9 ± 1 мм), что связано с их большой площадью поверхности и высокой реакционной способностью. После термической обработки при 400°C их токсичность резко снижается: отсутствие зоны ингибирования роста *E. coli* во всем концентрационном диапазоне и при концентрации ниже 50 мг/мл для *B. subtilis*, что свя-

зано с укрупнением частиц оксида меди (II) после прокаливания, а также снижением их дзета-потенциала до 11 ± 1 мВ. Наночастицы CuFe_2O_4 продемонстрировали ингибирующий эффект как на *E. coli*, так и на *B. subtilis*, что позволяет потенциально использовать наночастицы CuFe_2O_4 в качестве магнитного антибактериального агента. Наночастицы CuFe_2O_4 и CuO обладают выраженным олигодинамическим действием по отношению к *E. coli* и *B. subtilis* вследствие положительного заряда поверхности НЧ (14 ± 2 мВ для CuFe_2O_4 , 29 ± 2 мВ для CuO , 11 ± 1 мВ для CuO после прокаливания). Наночастицы адсорбируются на отрицательно заряженной поверхности бактерий, что приводит к изменению проницаемости цитоплазматической мембраны, нарушению гомеостаза, трофических и генеративных процессов [74, 75]. Снижение токсичности золотосодержащих

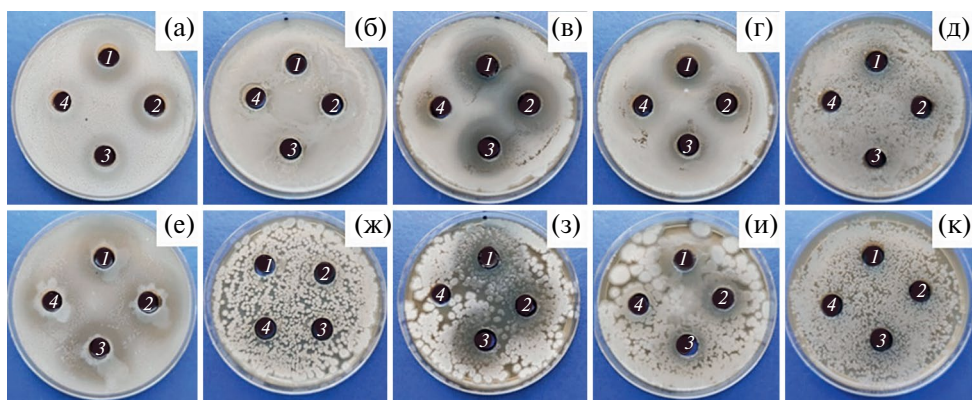


Рис. 8. Зоны ингибирования роста тест-культур *B. subtilis* (а–д) и *E. coli* (е–к) НЧ CuFe_2O_4 (а, е), $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ (б, ж), CuO (в, з), CuO/Au (г, и) и CuO (д, к) после прокаливания: 1 – 100, 2 – 50, 3 – 25, 4 – 12.5 мг/мл.

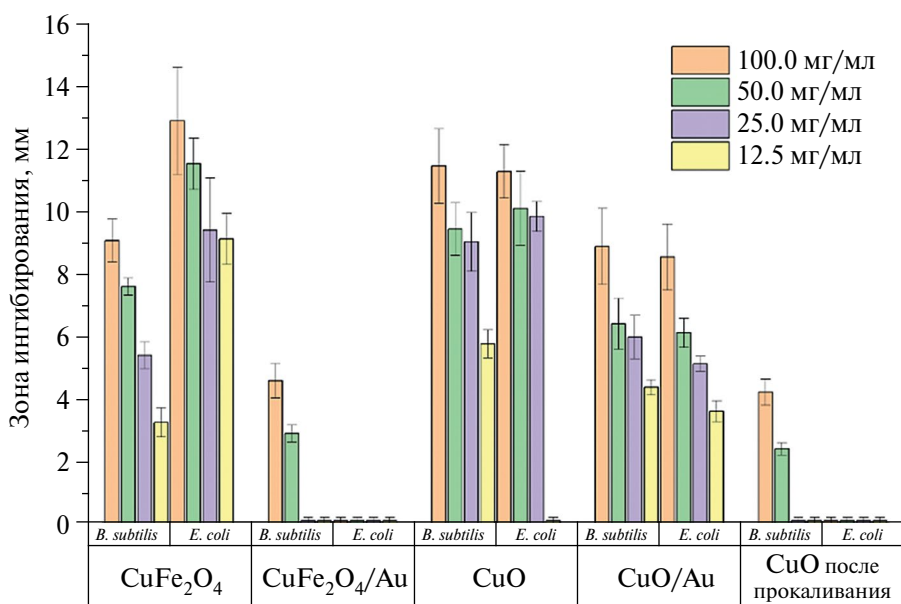


Рис. 9. Антибактериальная активность наночастиц CuFe₂O₄, CuFe₂O₄/Au, CuO, CuO/Au и CuO (после прокаливания) на тест-культурах *B. subtilis* и *E. coli*.

образцов вероятно, объясняется резким снижением дзета-потенциала, вызванным адсорбцией AuCl₄⁻ и восстановлением золота на поверхности наночастиц: 0.7 ± 0.2 мВ для CuFe₂O₄/Au; 5 ± 1 мВ для CuO/Au; 0.5 ± 0.2 мВ CuO_{прокал.}/Au.

Наличие золота на поверхности всех гибридных наночастиц повышает их биосовместимость, на что указывает меньшая зона ингибирования, измеренная после 20 ч инкубации. Это позволяет сделать вывод о потенциальной применимости таких материалов в биомедицине.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подобраны условия получения монофазного феррита меди, содержащего наночастицы с узким распределением по размерам (18.3 ± 0.4 нм), пригодные для использования в качестве магнитных ядер. Предложен метод синтеза оксида меди(II) с использованием сильноосновного анионита АВ-17-8 в ОН-форме, позволяющий без дополнительных стадий отмывки и очистки, а также прокаливании получать однородные по составу и морфологии наночастицы.

Полученные оксидные наночастицы использованы для синтеза гибридных материа-

лов состава CuFe₂O₄/Au и CuO/Au. Установлено, что под действием L-метионина на поверхности феррита и оксида меди (II) формируются нанокластеры золота размером около 2 нм с плотностью покрытия 10 частиц на 400 нм². Все полученные материалы охарактеризованы комплексом физических методов исследования (ПЭМ, ЭДРС, ДРС, РФА, РФЭС).

Исследование биосовместимости синтезированных наноматериалов на тест-организмах *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* показало, что после осаждения золота токсическое действие наночастиц CuFe₂O₄/Au и CuO/Au заметно снижается по сравнению с непокрытыми наночастицами феррита меди и оксида меди(II). Низкая токсичность и подходящие магнитные свойства наночастиц CuFe₂O₄/Au делают их потенциальными кандидатами для применения в магнито-термической терапии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Измерение дзета-потенциалов частиц, запись РФЭ-спектров и отработка методики получения фотокаталитически активных наноконкомпозитов полупроводник-золото проводились в рамках проекта Российского научного фонда № 22-13-00321.

Синтез НЧ феррита и оксида меди, а также их изучение методами ПЭМ и РФА проводилось в рамках реализации проекта гос. задания FWES-2021-0014.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanchez L.M., Alvarez V.A.* Advances in Magnetic Noble Metal/Iron-Based Oxide Hybrid Nanoparticles as Biomedical Devices // *Bioengineering*. 2019. V. 6. P. 75. <https://doi.org/10.3390/bioengineering6030075>
2. *Wang H., Shen J., Li Y., Wei Z., Cao G., Gai Z., Hong K., Banerjee P., Zhou S.* Porous Carbon Protected Magnetite and Silver Hybrid Nanoparticles: Morphological Control, Recyclable Catalysts, and Multicolor Cell Imaging // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 9446–9453. <https://doi.org/10.1021/am4032532>
3. *Lu L., Hao Q., Lei W., Xia X., Liu P., Sun D., Wang X., Yang X.* Well-Combined Magnetically Separable Hybrid Cobalt Ferrite/Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Catalyst with Superior Performance for Oxygen Reduction Reaction // *Small*. 2015. V. 11. P. 5833–5843. <https://doi.org/10.1002/smll.201502322>
4. *Saire-Saire S., Barbosa E.C.M., Garcia D., Andrade L.H., Garcia-Segura S., Camargo P.H.C., Alarcon H.* Green Synthesis of Au Decorated CoFe₂O₄ Nanoparticles for Catalytic Reduction of 4-nitrophenol and Dimethylphenylsilane Oxidation // *RSC Adv*. 2019. V. 9. P. 22116–22123. <https://doi.org/10.1039/C9RA04222A>
5. *Silvestri A., Mondini S., Mareli S., Prifferi V., Faciola L., Ponti A., Ferretti A.M., Poloto L.* Synthesis of Water Dispersible and Catalytically Active Gold-Decorated Cobalt Ferrite Nanoparticles // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 7117–7126. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01266>
6. *Efremova M.V., Nalench Y.A., Myrovali E. et al.* Size-Selected Fe₃O₄–Au Hybrid Nanoparticles for Improved Magnetism-Based Theranostics // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. P. 2684–2699. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.251>
7. *Yoo D., Lee J.H. et al.* Theranostic Magnetic Nanoparticles // *Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44. P. 863–874. <https://doi.org/10.1021/ar200085c>
8. *Reichel V.E., Matuszak J., Bente K. et al.* Magnetite-Arginine Nanoparticles as a Multifunctional Biomedical Tool // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 2014. <https://doi.org/10.3390/nano10102014>
9. *Mohapatra S., Rout S.R., Das R.K. et al.* Highly Hydrophilic Luminescent Magnetic Mesoporous Carbon Nanospheres for Controlled Release of Anticancer Drug and Multimodal Imaging // *Langmuir*. 2016. V. 32. P. 1611–1620. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03898>
10. *Jat S.K., Selvaraj D., Muthiah R. et al.* A Self-Releasing Magnetic Nanomaterial for Sustained Release of Doxorubicin and Its Anticancer Cell Activity // *ChemistrySelect*. 2018. V. 3. P. 13123–13131. <https://doi.org/10.1002/slct.201802766>
11. *Shima, Damodaran P.* Mesoporous Magnetite Nanoclusters as Efficient Nanocarriers for Paclitaxel Delivery // *ChemistrySelect*. 2020. V. 5. P. 9261–9268. <https://doi.org/10.1002/slct.202001102>
12. *Oh Y., Moorthy M.S., Manivasagan P. et al.* Magnetic Hyperthermia And pH-Responsive Effective Drug Delivery to the Sub-Cellular Level of Human Breast Cancer Cells By Modified CoFe₂O₄ Nanoparticles // *Biochimie*. 2017. V. 133. P. 7–19. <https://doi.org/10.1016/j.biochi.2016.11.012>
13. *Mohapatra S., Rout S.R. et al.* Monodisperse Mesoporous Cobalt Ferrite Nanoparticles: Synthesis and Application in Targeted Delivery of Antitumor Drugs // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 9185–9193. <https://doi.org/10.1039/C1JM10732A>
14. *Zhao Z., Huang D., Yin Z. et al.* Magnetite Nanoparticles as Smart Carriers to Manipulate the Cytotoxicity of Anticancer Drugs: Magnetic

- Control and pH-Responsive Release // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 15717–15725. <https://doi.org/10.1039/C2JM31692G>
15. *Ebadi M., Buskaran K., Bullo S. et al.* Synthesis and Cytotoxicity Study of Magnetite Nanoparticles Coated with Polyethylene Glycol and Sorafenib–Zinc/Aluminium Layered Double Hydroxide // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 2716. <https://doi.org/10.3390/polym12112716>
16. *Odio O.F., Lartundo-Rojas L., Santiago-Jacinto P., Martínez R., Reguera E.* Sorption of Gold by Naked and Thiol-Capped Magnetite Nanoparticles: An XPS Approach // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 2776–2791. <https://doi.org/10.1021/jp409653t>
17. *Bui T.Q., Ngo H.T.M., Tran H.T.* Surface-Protective Assistance of Ultrasound in Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles and in Preparation of Mono-Core Magnetite-Silica Nanocomposites // *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. 2018. V. 3. P. 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.07.002>
18. *Nikolić V.N., Vasić M.M., Kisić D.* Observation of c-CuFe₂O₄ Nanoparticles of the Same Crystallite Size in Different Nanocomposite Materials: The Influence of Fe³⁺ Cations // *J. Solid State Chem.* 2019. V. 275. P. 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.04.007>
19. *Ponhan W., Maensiri S.* Fabrication and Magnetic Properties of Electrospun Copper Ferrite (CuFe₂O₄) Nanofibers // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. P. 479–484. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.019>
20. *Xiao Z., Jin S., Wang X. et al.* Preparation, Structure and Catalytic Properties of Magnetically Separable Cu-Fe Catalysts for Glycerol Hydrogenolysis // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 16598. <https://doi.org/10.1039/C2JM32869K>
21. *Teraoka Y., Kagawa S.* Simultaneous Catalytic Removal of NO_x and Diesel Soot Particulates // *Catal. Surv. Jpn.* 1998. V. 2. P. 155–164. <https://doi.org/10.1163/156856700X00246>
22. *Lone S.A., Sanyal P., Das P., Sadhu K.K.* Citrate Stabilized Au-Fe_xO_y Nanocomposites for Variable Exchange Bias, Catalytic Properties and Reversible Interaction with Doxorubicin // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. P. 8237–8245. <https://doi.org/10.1002/slct.201901931>
23. *Félix L.L., Sanz B., Sebastián V. et al.* Gold-Decorated Magnetic Nanoparticles Design for Hyperthermia Applications and as a Potential Platform for Their Surface-Functionalization // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40769-2>
24. *Khan A.U., Ullah S., Yuan Q. et al.* In Situ Fabrication of Au–CoFe₂O₄: An Efficient Catalyst for Soot Oxidation // *Appl. Nanosci.* 2020. V. 10. P. 3901–3910. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01502-y>
25. *Gao Q., Zhao A., Guo H. et al.* Controlled Synthesis of Au–Fe₃O₄ Hybrid Hollow Spheres with Excellent SERS Activity and Catalytic Properties // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. P. 7998–8006. <https://doi.org/10.1039/C4DT00312H>
26. *Xia Q., Ren G., Fu S. et al.* Fabrication of Fe₃O₄@Au Hollow Spheres with Recyclable and Efficient Catalytic Properties // *New J. Chem.* 2015. V. 40. P. 818–824. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02436F>
27. *Meng X., Li B., Ren X. et al.* One-Pot Gradient Solvothermal Synthesis of Au–Fe₃O₄ Hybrid Nanoparticles for Magnetically Recyclable Catalytic Applications // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 10513. <https://doi.org/10.1039/C3TA12141K>
28. *Lei J., Liu Y., Wang X., Hu P., Peng X.* Au/CuO Nanosheets Composite for Glucose Sensor and CO Oxidation // *RSC Advances*. 2015. V. 12. P. 9130–9137. <https://doi.org/10.1039/c4ra12697a>
29. *Wang S., Zheng M., Zhang X., Zhuo M. et al.* Flowerlike CuO/Au Nanoparticle Heterostructures for Nonenzymatic Glucose Detection // *ACS Appl. Nano Mater.* 2021. V. 4. P. 5808–5815. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00607>
30. *Zhang J., Teo J., Chen X. et al.* A Series of NiM (M = Ru, Rh, and Pd) Bimetallic Catalysts for Effective Lignin Hydrogenolysis in Water // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 1574–1583. <https://doi.org/10.1021/cs401199f>
31. *Huang C.Y., Chatterjee A., Liu S.B. et al.* Photoluminescence Properties of a Single Tapered CuO Nanowire // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 256. P. 3688–3692. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.007>
32. *Su Y.K., Shen C.M. et al.* Controlled Synthesis of Highly Ordered CuO Nanowire Arrays by

- Template-Based Sol-Gel Route // *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China*. 2007. V. 17. P. 783–786.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60174-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60174-5)
33. Cao M.H., Hu C.W., Wang Y.H. et al. A Controllable Synthetic Route to Cu, Cu₂O, and CuO Nanotubes and Nanorods // *Chem. Commun.* 2003. V. 15. P. 1884–1885.
<https://doi.org/10.1039/B304505F>
 34. Anandan S., Wen X., Yang S. Room Temperature Growth of CuO Nanorod Arrays on Copper and Their Application as a Cathode in Dye-Sensitized Solar Cells // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 93. P. 35–40.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.002>
 35. Lian Q., Liu H., Zheng X., Li X., Zhang F., Gao J. Enhanced Peroxidase-Like Activity of CuO/Pt Nanoflowers for Colorimetric and Ultrasensitive Hg²⁺ Detection in Water Sample // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 483. P. 551–561.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.337>
 36. Arya S., Mahajan P., Singh A., Kour R. Comparative Study of CuO, CuO@Ag and CuO@Ag:La Nanoparticles for Their Photosensing Properties // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. P. 116313.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab49ab>
 37. Steinhauer S., Zhao J., Singh V. et al. Thermal Oxidation of Size-Selected Pd Nanoparticles Supported on CuO Nanowires: The Role of the CuO–Pd Interface // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 6153–6160.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02242>
 38. Guo X., Diao P., Xu D. et al. CuO/Pd Composite Photocathodes for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. V. 39. P. 7686–7696.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.084>
 39. Zhang X., Yang Y., Que W., Du Y. Synthesis of High Quality CuO Nanoflakes and CuO–Au Nanohybrids for Superior Visible Light Photocatalytic Behavior // *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 81607–81613.
<https://doi.org/10.1039/C6RA12281G>
 40. Saikova S., Pavlikov A., Karpov D. et al. Copper Ferrite Nanoparticles Synthesized Using Anion-Exchange Resin: Influence of Synthesis Parameters on the Cubic Phase Stability // *Materials*. 2023. V. 16. P. 2318.
<https://doi.org/10.3390/ma16062318>
 41. Saikova S.V., Trofimova T.V., Pavlikov A.Y., Samoilo A.S. Effect of Polysaccharide Additions on the Anion-Exchange Deposition of Cobalt Ferrite Nanoparticles // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 3. P. 291–298.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620030110>
 42. Ivantsov R., Evsevskaya N., Saikova S. et al. Synthesis and Characterization of Dy₃Fe₅O₁₂ Nanoparticles Fabricated with the Anion Resin Exchange Precipitation Method // *Mater. Sci. Eng. B*. 2017. V. 226. P. 171–176.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.016>
 43. Evsevskaya N., Pikurova E., Saikova S.V., Nemtsev I.V. Effect of the Deposition Conditions on the Anion Resin Exchange Precipitation of Indium(III) Hydroxide // *ACS Omega*. 2020. V. 5. P. 4542–4547.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03877>
 44. Trofimova T.V., Saikova S.V., Panteleeva M.V., Pashkov G.L., Bondarenko G.N. Anion-Exchange Synthesis of Copper Ferrite Powders // *Glass Ceram.* 2018. V. 75. P. 74–79.
<https://doi.org/10.1007/s10717-018-0032-7>
 45. Saikova S.V., Kirshneva E.A., Panteleeva M.V., Pikurova E.V., Evsevskaya N.P. Production of Gadolinium Iron Garnet by Anion Resin Exchange Precipitation // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 10. P. 1191–1198.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619100127>
 46. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2018. 198 с.
 47. Finch G.I., Sinha A.P.B., Sinha K.P. Crystal Distortion in Ferrite-Manganites // *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1957. V. 242. P. 28–35.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0151>
 48. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Maschenko M.S., Sangaa D., Simkin V.G. Structural Phase Transition in CuFe₂O₄ Spinel // *Crystallogr. Rep.* 2013. V. 58. P. 710–717.
<https://doi.org/10.1134/S1063774513040044>
 49. Павликов А.Ю., Сайкова С.В., Самойло А.С., Карпов Д.В., Новикова С.А. Синтез наночастиц оксида меди(II) методом анионо-обменного осаждения и получение стабильных гидрозолей на их основе // *Журн.*

- неорган. химии. 2024. № 2. С. 245–257.
https://doi.org/10.31857/S0044457X24020121
50. *Cudennec Y., Lecerf A.* The Transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , Revisited // *Solid State Sci.* 2003. V. 5. P. 1471.
https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.009
 51. *Singh D.P., Ojha A.K., Srivastava O.N.* Synthesis of Different $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and CuO (Nanowires, Rectangles, Seed-, Belt-, and Sheetlike) Nanostructures by Simple Wet Chemical Route // *J. Mater. Chem. C.* 2009. V. 113. P. 3409.
https://doi.org/10.1021/jp804832g
 52. *Vaseem M., Hong A.R., Kim R.T. et al.* Copper Oxide Quantum Dot Ink for Inkjet-Driven Digitally Controlled High Mobility Field Effect Transistors // *J. Mater. Chem. C.* 2013. V. 1. P. 2112.
https://doi.org/10.1039/C3TC00869J
 53. *Xie L., Qian W., Yang S., Sun J., Gong T.* A Facile and Green Synthetic Route for Preparation of Heterostructure $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Nanocomposites // *MATEC Web Conf. EDP Sci.* 2017. V. 88. P. 02001.
https://doi.org/10.1051/mateconf/20178802001
 54. *Li Z.H., Bai J.H., Zhang X. et al.* Facile Synthesis of Au Nanoparticle-Coated Fe_3O_4 Magnetic Composite Nanospheres and Their Application in SERS Detection of Malachite Green // *Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2020. V. 241. P. 118532.
https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118532
 55. *Liu X., Yang X., Li K. et al.* $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Sers Tags-Based Lateral Flow Assay for Simultaneous Detection of Serum Amyloid A and C-Reactive Protein in Unprocessed Blood Sample // *Sens. Actuators B: Chem.* 2020. V. 320. P. 128350.
https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128350
 56. *Chen Y., Zhang Y., Kou Q. et al.* Enhanced Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol Driven by $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Magnetic Nanocomposite Interface Engineering: from Facile Preparation to Recyclable Application // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. P. 353.
https://doi.org/10.3390/nano8050353
 57. *Kheradmand E., Poursalehi R., Delavari H.* Optical and Magnetic Properties of Iron-Enriched $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Magnetoplasmonic Nanostructures // *Appl. Nanosci.* 2020. V. 10. P. 1083–1094.
https://doi.org/10.1007/s13204-019-01246-4
 58. *Huang W.C., Tsai P.J., Chen Y.C.* Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Nanoeggs as Photothermal Agents for Selective Killing of Nosocomial and Antibiotic-Resistant Bacteria // *Small.* 2009. V. 5. P. 51–56.
https://doi.org/10.1002/smll.200801042
 59. *Ghorbani M., Mahmoodzadeh F., Nezhad-Mokhtari P., Hamishehkar H.* A Novel Polymeric Micelle-Decorated $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ Core–Shell Nanoparticle For pH and Reduction-Responsive Intracellular Co-Delivery of Doxorubicin and 6-Mercaptopurine // *New J. Chem.* 2018. V. 42. P. 18038–18049.
https://doi.org/10.1039/C8NJ03310B
 60. *Mikalauskaitė A., Kondrotas R., Niaura G., Jagminas A.* Gold-Coated Cobalt Ferrite Nanoparticles via Methionine-Induced Reduction // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 17398–17407.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03528
 61. *Jagminas A., Mažeika K., Kondrotas R. et al.* Functionalization of Cobalt Ferrite Nanoparticles by a Vitamin C-Assisted Covering with Gold // *Nanomater. Nanotechnol.* 2014. V. 4. P. 11.
https://doi.org/10.5772/584
 62. *Zeng J., Gong M., Wang D. et al.* Direct Synthesis of Water-Dispersible Magnetic/Plasmonic Heteronanostructures for Multimodality Biomedical Imaging // *Nano Lett.* 2019. V. 19. P. 3011–3018.
https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00171
 63. *Saikova S., Pavlikov A., Trofimova T. et al.* Hybrid Nanoparticles Based on Cobalt Ferrite and Gold: Preparation and Characterization // *Metals.* 2021. V. 11. P. 705.
https://doi.org/10.3390/met11050705
 64. *Saykova D., Saikova S., Mikhlin, Y., Panteleeva M., Ivantsov R., Belova E.* Synthesis and Characterization of Core–Shell Magnetic Nanoparticles $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Au}$ // *Metals.* 2020. V. 10. P. 1075.
https://doi.org/10.3390/met10081075
 65. *Сайкова С.В., Немкова Д.И., Пикурова Е.В., Самойло А.С.* Применение анионообменного осаждения для получения нанопорошка феррита никеля, модифицированного плазмонными частицами // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 8. С. 1011–1020.
https://doi.org/10.31857/S0044457X23600160
 66. *Kim G., Weiss S.J., Levine R.L.* Methionine Oxidation and Reduction in Proteins // *Biochim. Biophys. Acta.* 2014. V. 1840. P. 901–905.
https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2013.04.038
 67. *Glišić B.Đ., Djuran M.I., Stanić Z.D. et al.* Oxidation of Methionine Residue in Gly-Met Dipeptide Induced by $[\text{Au}(\text{En})\text{Cl}_2]^+$ and Influence of

- the Chelated Ligand on the Rate of this Redox Process // *Gold Bull.* 2014. V. 47. P. 33–40.
<https://doi.org/10.1007/s13404-013-0108-7>
68. *Vujačić A.V., Savić J.Z., Sovilj S.P. et al.* Mechanism of Complex Formation Between $[\text{AuCl}_4]^-$ and L-Methionine // *Polyhedron.* 2009. V. 28. № 3. P. 539–599.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.11.045>
69. *Natile G., Bordignon E., Cattalini L.* Chloroauric Acid as Oxidant Stereospecific Oxidation of Methionine to Methionine Sulfoxide // *Inorg. Chem.* 1976. V. 15. № 1. P. 246–248.
<https://doi.org/10.1021/ic50155a054>
70. *Miao C., Jia P., Luo C. et al.* The Size-Dependent in vivo Toxicity of Amorphous Silica Nanoparticles: A Systematic Review // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2024. V. 271. P. 115910.
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115910>
71. *Dong X., Wu Z., Li X., Xiao L., Yang M. et al.* The Size-dependent Cytotoxicity of Amorphous Silica Nanoparticles: A Systematic Review of in vitro Studies // *Int. J. Nanomed.* 2020. V. 15. P. 9089–9113.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S276105>
72. *Huang Y.-W., Cambre M., Lee H.-J.* The Toxicity of Nanoparticles Depends on Multiple Molecular and Physicochemical Mechanisms // *Int. J. Mol. Sci.* 2017. V. 18. P. 2702.
<https://doi.org/10.3390/ijms18122702>
73. *Baek M., Kim M.K., Cho H.J. et al.* Factors Influencing the Cytotoxicity of Zinc Oxide Nanoparticles: Particle Size and Surface Charge // *J. Phys. Conf. Ser.* 2011. V. 304. P. 012044.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012044>
74. *Salleh A., Naomi R., Utami N.D., Mohammad A.W., Mahmoudi E., Mustafa N., Fauzi M.B.* The Potential of Silver Nanoparticles for Antiviral and Antibacterial Applications: A Mechanism of Action // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. P. 1566.
<https://doi.org/10.3390/nano10081566>
75. *Kędziora A., Speruda M., Krzyżewska E., Rybka J., Łukowiak A., Bugla-Płoskońska G.* Similarities and Differences between Silver Ions and Silver in Nanoforms as Antibacterial Agents // *Int. J. Mol. Sci.* 2018. V. 19. P. 444.
<https://doi.org/10.3390/ijms19020444>

УДК 666.1.001.5

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СТЕКЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ ОБЛАСТЕЙ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2024 г. С. С. Федотов^{1, *}, Ю. В. Михайлов¹, А. С. Липатьев¹, Р. Р. Сайфутяров²,
Т. О. Липатьева¹, П. И. Иванов¹, И. С. Глебов¹, В. Н. Сигаев¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125480 Россия

²НИЦ “Курчатовский институт”, Россия, 123182, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*e-mail: fedotov.s.s@muctr.ru

Поступила в редакцию 13.05.2024 г.

После доработки 24.06.2024 г.

Принята к публикации 25.06.2024 г.

Нанопористое стекло является перспективным материалом для применений в интегральной оптике и архивной оптической памяти. Под действием фемтосекундных лазерных импульсов в пористых стеклах возможно формирование микроструктур, проявляющих двулучепреломление формы, фазовый сдвиг и ориентация медленной оси которого зависят от условий записи. В данной работе проведена серия термических обработок нанопористого стекла в интервале температур 700–775°C для получения образцов с различными размером и удельным объемом пор с целью дальнейшего лазерного модифицирования их структуры. Показано, что с ростом температуры термообработки происходят уменьшение фазового сдвига задержки и сужение диапазона энергии фемтосекундных лазерных импульсов, в котором возможно формирование двулучепреломляющих микрообластей. Сопоставление величины фазового сдвига и параметров пористой структуры позволило выявить критическое влияние удельного объема пор на возможность записи локального двулучепреломления формы. Предложен режим термообработки, позволяющий, при сохранении возможности формирования двулучепреломляющих структур, защитить пористое стекло от влияния адсорбции загрязняющих веществ из окружающей среды, что расширит область применения нанопористых стекол, структурированных фемтосекундным лазерным пучком.

Ключевые слова: нанопористое стекло, двулучепреломление формы, фемтосекундное лазерное модифицирование, температурная обработка

DOI: 10.31857/S0002337X24070109, EDN: LQUICN

ВВЕДЕНИЕ

Лазерное формирование двулучепреломляющих областей является одним из ярких примеров структурных трансформаций в объеме стекла под действием ультракоротких импульсов и имеет большое прикладное значение. Во-первых, благодаря использованию лазерных импульсов фемтосекундной длительности возможно пространственно-селективное наноструктурирование стекла с субмикронной точностью. Во-вторых, параметры двулучепреломления,

такие как фазовый сдвиг и азимут медленной оси, зависят от условий формирования данных структур, а именно от параметров лазерного излучения (энергии, количества и длительности импульсов). Это обстоятельство позволяет создавать фазовые элементы со сложным профилем двулучепреломления, которые могут быть использованы в качестве конвертеров поляризации [1], а также реализовывать подходы для записи информации, кодируя биты информации в значении фазового сдвига и азимута медленной оси [2, 3].

Известно несколько типов модификаций, обладающих двулучепреломлением формы. Прежде всего это так называемые нанорешетки, или структуры типа II [4]. Данный вид структуры представляет собой периодически чередующиеся плоскости толщиной в несколько десятков нанометров, содержащие дефекты и нанопоры. Основными параметрами структуры, определяющими фазовый сдвиг и азимут медленной оси, в данном случае являются период нанорешетки, разница в показателях преломления между слоями материала нанорешетки, а также ориентация нанорешетки. Установлено, что формирование нанорешеток возможно во многих материалах: как в стеклах [4–7], так и в кристаллах, причем, в отличие от стекол для кристаллов, например алюмоиттриевого граната, наноплоскости представляют собой аморфизированный материал [8]. Наряду с нанорешетками среди лазерно-индуцированных двулучепреломляющих структур известны субмикронные полости с эллиптическим сечением [9, 10]. В этом случае параметры двулучепреломления будут определяться ориентацией полости, а также соотношением большой и малой осей эллипса. К еще одному типу структур, обладающих двулучепреломлением формы, относятся структуры типа X [11], представляющие собой области с хаотично расположенными вытянутыми нанопорами.

Наиболее изученным материалом с точки зрения формирования двулучепреломления лазерным пучком является кварцевое стекло. Однако количество импульсов, необходимое для создания двулучепреломляющей структуры в кварцевом стекле, является достаточно большим, как правило, более 20, что накладывает ограничения на скорость создания фазовых пластин или записи информации. В этой связи более перспективным материалом видится нанопористое стекло (НПС), в котором формирование анизотропных полостей происходит уже после 2–3 лазерных импульсов [3, 9]. НПС получают в результате кислотного травления натриевоборосиликатного стекла с наведенной термообработкой ликвационной структурой. При этом химически нестойкая натриевообратная фаза вымывается из стек-

ла под действием кислоты, оставляя сеть наноразмерных каналов, заполненных глобулами вторичного кремнезема. Сопоставляя количество импульсов, необходимое для формирования двулучепреломления в кварцевом стекле и в НПС, можно прийти к выводу, что именно наличие наноразмерных пор является фактором, ускоряющим данный процесс. Однако актуальным остается вопрос, как зависит скорость формирования двулучепреломляющих структур от параметров пористой структуры.

Первым приближением в ответе на данный вопрос явилась работа [12], в которой проводилось лазерное модифицирование кварцевого стекла и НПС, а также аэрогеля. Было показано, что с уменьшением размера пор от 20 до 2.5 нм происходит расширение диапазона энергии импульса, в котором можно сформировать двулучепреломляющую структуру, однако минимальное количество импульсов остается постоянным — 2–3 лазерных импульса на точку. Возможность формирования двулучепреломляющих структур в НПС с размером пор менее 2.5 нм не была изучена, поэтому на текущий момент остается неизвестной пороговая величина размера пор, при которой невозможно сформировать такую структуру под действием 2–3 лазерных импульсов.

Цель работы — исследование влияния параметров пористой структуры на возможность формирования двулучепреломляющих структур в объеме высококремнеземистого НПС. Термообработка НПС при различных температурах позволила плавно регулировать размер пор в НПС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного натриевоборосиликатного стекла было выбрано стекло марки ДВ-1, производимое Лыткаринским заводом. Для наведения ликвационной структуры данное стекло подвергалось термообработке в муфельной печи при температуре 530°C в течение 96 ч. Кислотное травление стекла после ликвации проводилось в 3Н растворе серной кислоты в автоклаве при температуре 150°C в течение 9 ч. Протрав-

ленные образцы далее промывались в дистиллированной воде.

Для получения образцов НПС с различным размером пор была проведена серия термообработок при температурах 700, 725, 730, 735, 740, 745, 750 и 775°C (далее – НПС-700, НПС-725 и т.д.). Образцы НПС помещали в муфельную печь при комнатной температуре, далее температуру в печи увеличивали со скоростью 700°C/ч. По достижении заданной температуры проводилась выдержка 1 ч, затем образцы извлекались из печи и остывали на воздухе. Характеризация пористой структуры синтезированных образцов проводилась методом адсорбции–десорбции азота на анализаторе Micrometrics ASAP 2020 MP.

Для лазерного модифицирования использовался фемтосекундный регенеративный усилитель Pharos SP (Light Conversion Ltd.). Эксперименты проводились при следующих параметрах лазерного излучения: длина волны 1030 нм, частота следования 200 кГц, длительность импульсов 180 фс. Энергия импульсов варьировалась от 20 до 120 нДж, а количество импульсов на пятно – от 1 до 10. Образец, представлявший собой плоскопараллельную полированную пластину, устанавливали на трехкоординатный прецизионный позиционер Aerotech (ABL1000). Лазерное излучение фокусировали объективом с числовой апертурой 0.65 (Olympus 50x) на глубину от 50 до 550 мкм.

Записанные массивы структур были исследованы с помощью системы количественного микроанализа двулучепреломления Abrio (Cri Inc.), интегрируемой в оптический поляризационный микроскоп Olympus BX61.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Визуальный осмотр показал наличие опалесценции в образцах, термообработанных вплоть до температуры 750°C, что является косвенным свидетельством пористой структуры. Термообработка при 775°C приводит к полному схлопыванию пор. Характер полученных изотерм адсорбции–десорбции азота, типичный вид которых приведен на рис. 1а, указывает на наличие полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации [13], а также на бутылкообразную форму пор. Такая пора может быть описана как комбинация сферической и цилиндрической пор. Для пор такой формы адсорбционная ветвь изотермы позволяет оценить диаметр полости (сферы), а десорбционная – диаметр горла (цилиндра) [13]. На рис. 1б приведены температурные зависимости удельного объема пор, а на рис. 1в – диаметров внутренней полости и горловины пор для исходного НПС, а также образцов НПС-700, НПС-730, НПС-740. В табл. 1 представлены данные о среднем диаметре пор полости и горла, а также удельном объеме пор для исследованных образцов.

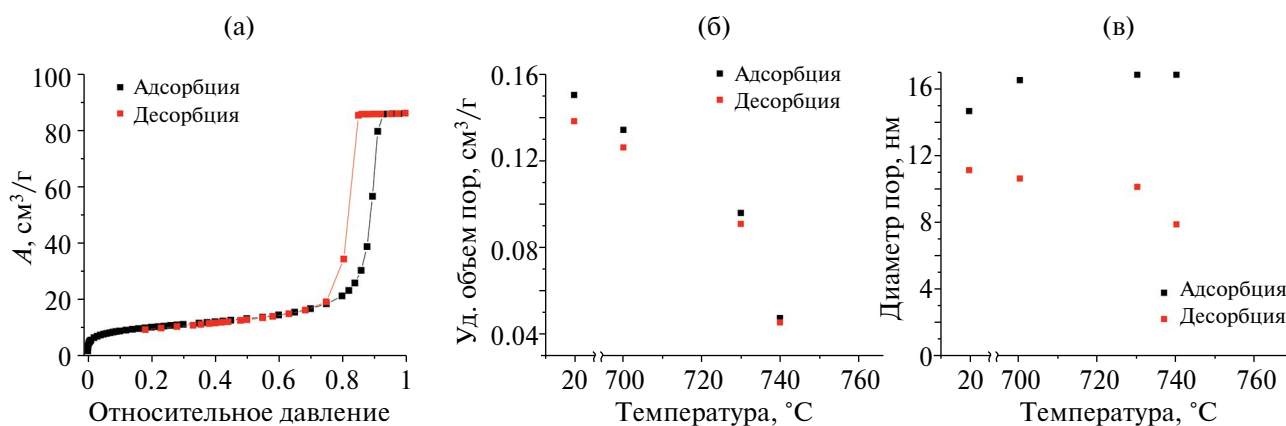


Рис. 1. Результаты исследования НПС методом абсорбции азота: а – типичный вид изотермы адсорбции (НПС-700), б – зависимость удельного объема пор от температуры термообработки НПС, в – зависимость диаметра пор от температуры термообработки.

Таблица 1. Диаметр и удельный объем пор по данным адсорбции—десорбции азота в НПС, прошедших термическую обработку

$t, ^\circ\text{C}$	Диаметр пор, нм		Удельный объем пор, см ³ /г	
	адсорб-ция	десорб-ция	адсорб-ция	десорб-ция
20	14.7	11.1	0.138	0.150
700	16.5	10.6	0.126	0.134
730	16.8	10.1	0.091	0.096
740	16.8	7.9	0.046	0.048

С ростом температуры термообработки наблюдается уменьшение удельного объема пор, связанное с общей усадкой образца, что находится в полном согласии с данными [14]. С ростом температуры происходит некоторое увеличение диаметра полости пор при одновременном уменьшении диаметра горла пор. В работах [15, 16] такое явление связывалось с процессами уменьшения мелких пор. Дальнейшее увеличение температуры термообработки приводит, по всей видимости, к полному схлопыванию мелких пор и формированию материала с закрытой пористостью. Это подтверждается тем, что, во-первых, образцы НПС-745 и НПС-750 обладают опалесценцией, то есть содержат рассеивающие свет включения, а во-вторых, тем, что измерение удельного объема и диаметра пор методом адсорбции—десорбции азота оказалось невозможным по причине их малой удельной поверхности. Образцы НПС-745 и НПС-750 при погружении в воду не пропитывались ею, что косвенно подтверждает формирование закрытой пористой структуры.

Необходимо отметить, что формирование двулучепреломляющих структур при воздействии малым количеством лазерных импульсов (до 10) оказалось возможным как в образцах НПС, прошедших термообработку вплоть до 740 $^\circ\text{C}$, так и в образцах НПС-745 и НПС-750, что свидетельствует о сохранении пористой структуры в объеме этих стекол. А в образце НПС-775 сформировать двулучепреломляющие структуры в изученном диапазоне параметров лазерного излучения уже не удалось.

На рис. 2а представлены псевдоцветовые карты зависимости фазового сдвига двулучепреломления от условий лазерного модифицирования. Выделенные области соответствуют областям формирования двулучепреломляющих структур с направлением медленной оси, зависящим от поляризации лазерного излучения. Из представленных карт видно, что с увеличением температуры термообработки происходит снижение величины фазового сдвига. Так, для исходного НПС и НПС-700 максимальный фазовый сдвиг может достигать 70 нм после воздействия десяти лазерных импульсов. Дальнейший рост температуры термообработки приводит к монотонному снижению фазового сдвига. Для образца НПС-750 фазовый сдвиг не превышает 5 нм.

Сравнительные зависимости фазового сдвига двулучепреломляющих структур, записанных тремя импульсами в стеклах с различной температурой термообработки, представлены на рис. 2б. Важно отметить, что в образце НПС-745 фазовый сдвиг лазерно-индуцированных структур находится на уровне 10–15 нм, что позволяет достаточно уверенно его детектировать. Это является важным результатом, так как одним из недостатков использования НПС в качестве оптических элементов или носителей информации является сквозная пористость, приводящая к адсорбции различных загрязняющих веществ из окружающей атмосферы, что отрицательно влияет на оптические свойства НПС. В данной работе впервые установлено, что термообработка приводит к формированию изолированных пор, и это решает проблему адсорбции веществ из окружающей среды. При этом возможность прямой лазерной записи в образцах термообработанного НПС оптических элементов на основе двулучепреломления сохраняется.

Наряду с уменьшением фазового сдвига с ростом температуры термообработки наблюдается сужение диапазона энергии импульсов, в котором формируются двулучепреломляющие структуры. Также необходимо отметить, что для НПС-750 минимальное количество импульсов для

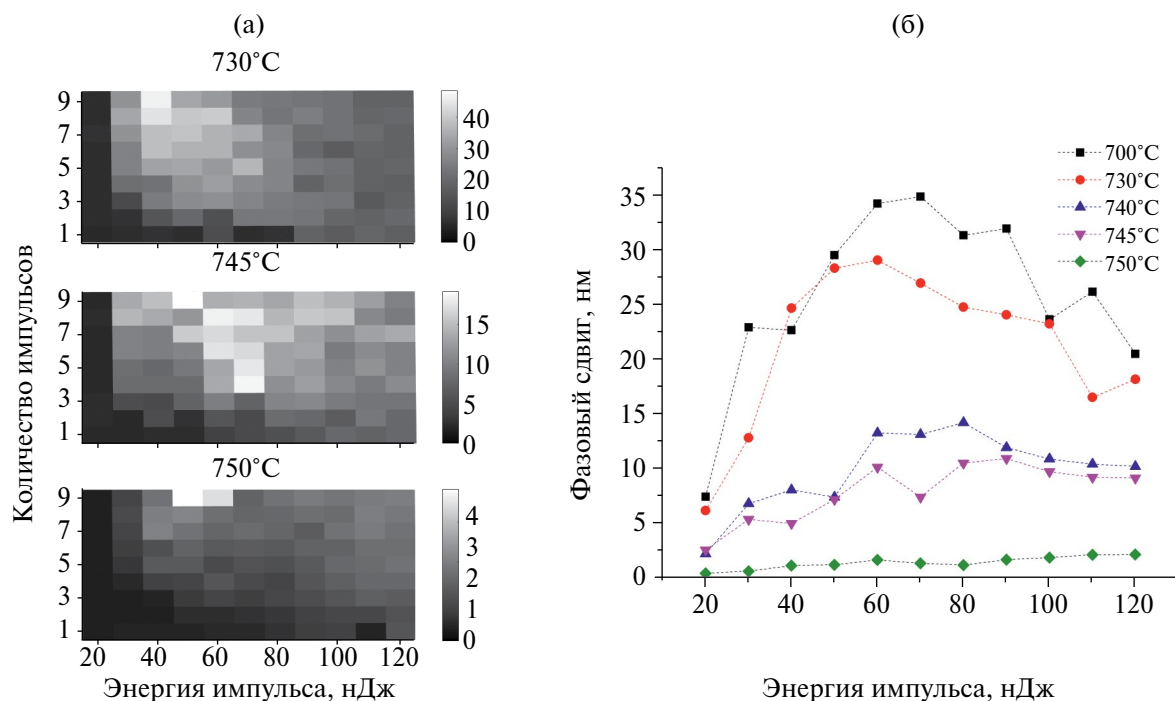


Рис. 2. Результаты количественного анализа двулучепреломления лазерно-индуцированных структур, записанных в объеме НПС, прошедшего различную температурную обработку: а — псевдоцветовые карты зависимости фазового сдвига в объеме НПС от энергии и количества импульсов; б — зависимости фазового сдвига от энергии импульсов двулучепреломляющих структур, сформированных тремя лазерными импульсами.

формирования поляризационно-контролируемого двулучепреломления возрастает.

Так как длительность выдержки при заданной температуре составляла 1 ч, можно предположить, что усадка и спекание происходят неравномерно, то есть поверхностные слои прогреваются быстрее и, соответственно, дольше находятся в условиях температурного воздействия. Поэтому по глубине образца может возникать градиент размера пор. Для проверки данного предположения были записаны массивы точек при тех же режимах лазерного воздействия, что и ранее, на различной глубине в интервале 50–500 мкм со сдвигом между слоями 100 мкм. Для каждого записываемого слоя корректировалась сферическая аберрация с помощью специального кольца, которым оснащен объектив, фокусирующий лазерный пучок. На рис. 3 представлена зависимость фазового сдвига двулучепреломления точечных структур, записанных на различной глубине, для образцов НПС-700, НПС-730, НПС-740 и НПС-745. Можно отметить

уменьшение фазового сдвига с увеличением глубины записи. Поскольку проводилась коррекция сферических аберраций, уменьшение фазового сдвига можно объяснить рассеянием лазерного излучения образцом НПС. Снижение фазового сдвига проявляет

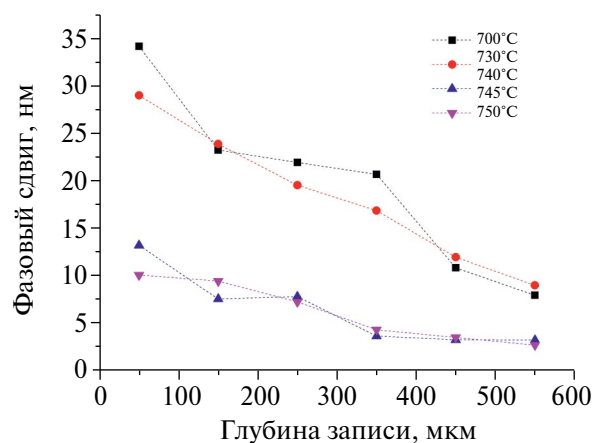


Рис. 3. Зависимости фазового сдвига двулучепреломляющих структур, сформированных тремя импульсами с энергией 60 нДж, от глубины записи в объеме НПС, прошедших различную температурную обработку.

практически линейный характер, что можно рассматривать как свидетельство отсутствия градиента размера пор, так как при его наличии зависимость скорее всего была бы немонотонной в силу конкурирующего влияния размера пор на силу двулучепреломления и рассеяния записывающего лазерного пучка.

Полученные результаты не соответствуют данным работы [12], в которой было показано, что с уменьшением диаметра пор до 2.5 нм происходит, во-первых, расширение интервала энергии импульсов, в котором возможно формирование двулучепреломляющих структур, а во-вторых, увеличение фазовой задержки практически в 3 раза при уменьшении диаметра пор от 14 до 2.5 нм. При этом, согласно данным, полученным в настоящей работе, происходят сужение диапазона энергии импульсов, в пределах которого возможно формирование двулучепреломляющих микрообластей, а также уменьшение величины фазового сдвига. По всей видимости, на формирование двулучепреломляющих структур и их оптические свойства влияют не только размер, но и удельный объем пор, в первом приближении пропорциональный их удельной поверхности. Особенно ярко это проявляется при сравнении результатов лазерного модифицирования образцов НПС-700 и НПС-730. Как видно из табл. 1, размеры пор в данных образцах практически одинаковы. При этом уровень фазовой задержки в НПС-730 в среднем ниже на 20–30%. По данным адсорбции, единственное существенное различие образцов НПС-700 и НПС-730 состоит в удельном объеме пор, который в НПС-730 ниже на 28%. При дальнейшем увеличении температуры термообработки уменьшение удельного объема пор происходит быстрее, чем уменьшение их диаметра. Отсюда следует, что удельный объем пор в большей степени, чем размер пор, коррелирует с величиной фазового сдвига. С другой стороны, в работе [12] данные об удельном объеме или удельной поверхности пор не приведены и влияние данных параметров на возможность лазерной записи двулучепреломляющих структур не анализировалось. Это, вероятно, было обусловлено тем,

что для исследования влияния размера пор на формирование двулучепреломляющих структур использовалось НПС с изолированными порами, полученное методом золь–гель, и оценка пористости образцов в этом случае была затруднена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние параметров пористости НПС на формирование в его объеме двулучепреломляющих структур фемтосекундным лазерным пучком. Показано, что для образования двулучепреломляющих микроструктур величина удельного объема пор более существенна, чем их средний размер.

Установлена максимальная температура (750°C) термообработки НПС, при которой еще сохраняется возможность формирования двулучепреломляющих структур, и при этом фазовый сдвиг лежит в пределах до 5 нм. С практической точки зрения более значимо небольшое снижение температуры термообработки. Так, при 745°C в образцах сохраняется возможность формирования двулучепреломляющих структур с фазовым сдвигом до 15–20 нм. Это обеспечивает уверенное детектирование сигнала двулучепреломления и в то же время в НПС формируется структура с изолированными порами, возникновение которой решает проблему минимизации адсорбции примесей из окружающей атмосферы и позволяет сохранять оптические свойства НПС.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования методом адсорбции азота выполнены с использованием научного оборудования ЦКП им. Д. И. Менделеева.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 22-79-10231), <https://rscf.ru/project/22-79-10231/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beresna M., Gecevicius M., Kazansky P.G., Ger-tus T.* Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. № 20. P. 201101.
2. *Zhang J., Gecevicius M., Beresna M., Kazansky P.G.* Seemingly unlimited data storage in nanostructured glass // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. № 3. P. 033901.
3. *Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Lotarev S.V., Vasetsky A.M., Stepko A.A., Shakhgildyan G.Yu., Piyanzina K.I., Glebov I.S., Sigaev V.N.* Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses // *Appl. Opt.* 2018. V. 57. P. 978–982. <https://doi.org/10.1364/AO.57.000978>
4. *Shimotsuma Y., Kazansky P.G., Qiu J., Hirao K.* Self-assembled nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 247405 1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.247405>
5. *Lotarev S.V., Fedotov S.S., Kurina A.I., Lipatiev A.S., Sigaev V.N.* Ultrafast laser-induced nanogratings in sodium germinate glasses // *Opt. Lett.* 2019. V. 44. № 7. P. 1564–1567. <https://doi.org/10.1364/OL.44.001564>
6. *Asai T., Shimotsuma Y., Kurita T., Murata A., Kubota S., Sakakura M., Miura K., Brisset F., Poumellec B., Lancry M.* Systematic control of structural changes in GeO_2 glass induced by femtosecond laser direct writing // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 5. P. 1471–1477. <https://doi.org/10.1111/jace.13482>
7. *Liao Y., Ni J., Qiao L., Huang M., Bellouard Y., Sugioka K., Cheng Y.* High-fidelity visualisation of formation of volume nanogratings in porous glass by femtosecond laser irradiation // *Optica.* 2015. V. 2. № 4. P. 329–334. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.2.000329>
8. *Lipateva T.O., Lipatiev A.S., Karateev I.V., Okhrimchuk A.G., Fedotov S.S., Lotarev S.V., Alagashev G.K., Sigaev V.N.* Direct laser writing in YAG single crystal: Evolution from amorphization to nanograting formation and phase transformation // *J. Alloys Compd.* 2023. V. 942. P. 169081. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169081>
9. *Fedotov S.S., Lipatiev A.S., Presniakov M.Yu., Shakhgildyan G.Yu., Okhrimchuk A.G., Lotarev S.V., Sigaev V.N.* Laser-induced cavities with a controllable shape in nanoporous glass // *Opt. Lett.* 2020. V. 45. № 19. P. 5424–5427. <https://doi.org/10.1364/OL.398090>
10. *Lei Y., Sakakura M., Wang L., Yu Y., Wang H., Shayeganrad G., Kazansky P.G.* High speed ultrafast laser anisotropic nanostructuring by energy deposition control via near-field enhancement // *Optica.* 2021. V. 8. № 11. P. 1365–1371. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.433765>
11. *Sakakura M., Lei Y., Wang L., Yu Y., Kazansky P.G.* Ultralow-loss geometric phase and polarization shaping by ultrafast laser writing in silica glass // *Light Sci. Appl.* 2020. V. 9. P. 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-0250-y>
12. *Cerkauskaite A., Drevinskas R., Rybaltovskii A.O., Kazansky P.G.* Ultrafast laser-induced birefringence in various porosity silica glasses: from fused silica to aerogel // *Opt. Express.* 2017. V. 25. № 7. P. 8011–8021. <https://doi.org/10.1364/OE.25.008011>
13. *Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.* Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. 132 с.
14. *Мешковский И.К., Белоцерковский Г.М., Плаченов Т.Г.* Исследование изменений пористой структуры и газопроницаемости тел из пористого стекла // *ЖПХ.* 1970. Т. 63. № 1. С. 87–92.
15. *Антропова Т.В.* Физико-химические процессы создания пористых стекол и высококремнеземистых материалов на основе ликвидующих щелочноборосиликатных систем: Дис. докт. хим. наук. Санкт-Петербург. 2005. 588 с.
16. *Андреев Н.С., Еришова Т.И.* Изучение спекания пористых стекол методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1967. Т. 3. № 10. С. 1898–1902.

УДК 537.226

СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛЯРНОГО СОСТОЯНИЯ KNO_3 В КОМПОЗИТАХ $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$

© 2024 г. А. В. Павлов¹, Е. В. Стукова^{1, *}, С. В. Барышников²

¹Амурский государственный университет, Игнатьевское ш., 21, Благовещенск, Амурская обл., 675028 Россия

²Благовещенский государственный педагогический университет, Россия,
ул. Ленина, 104, Благовещенск, Амурская обл., 675004 Россия

*e-mail: lenast@bk.ru

Поступила в редакцию 21.04.2024 г.

После доработки 15.08.2024 г.

Принята к публикации 08.09.2024 г.

Приводятся результаты диэлектрических исследований сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ с целью выявления влияния оксида церия на стабильность полярного состояния нитрата калия. Показано, что увеличение доли CeO_2 до $0.25 < x < 0.35$ в составе композита $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ приводит к временной стабилизации сегнетоэлектрического состояния. Основным механизмом взаимодействия оксидов металлов с нитратами является образование двойного электрического слоя на границе раздела частиц за счет различных энергий адсорбции отрицательных и положительных ионов.

Ключевые слова: композит, сегнетоэлектрик, диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация

DOI: 10.31857/S0002337X24070118, EDN: LQSKTY

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические кристаллические материалы, у которых возникает в установленном интервале температур самопроизвольная спонтанная поляризация, называются сегнетоэлектриками. Для сегнетоэлектриков поляризация изменяется под влиянием различных факторов: температуры, деформации, приложенного электрического поля. Благодаря своим физическим свойствам сегнетоэлектрики широко применяются в различных областях электроники как конденсаторы и ячейки памяти, преобразователи и исполнительные механизмы. Сегнетоэлектрические материалы используются для создания элементов энергонезависимой памяти (Ferroelectric Random Access Memory – FRAM) [1].

Нитрат калия (KNO_3) известен как сегнетоэлектрик, обладающий прямоугольной петлей гистерезиса. Однако спонтанная по-

ляризация у нитрата калия существует только в температурном интервале 397–373 К и обнаруживается только в процессе охлаждения. Это обстоятельство делает невозможным его применение в устройствах памяти. Таким образом, возникает актуальная задача поиска таких условий, благодаря которым полярное состояние в KNO_3 останется стабильным до температуры порядка 280 К. В ряде работ [2–5] сообщалось о расширении температурной области существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия методом создания композитных материалов и твердых растворов. Так, в [2] описывается расширение температурного интервала существования сегнетоэлектрического состояния для композитов на основе нитрата калия с внедренными частицами титаната бария, расширение области существования сегнетоэлектрического состояния описывается также в [3] для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{KNbO}_3)_x$. В то же время в [6]

обнаружено, что добавление нитрата цезия к нитрату калия приводит к сужению температурного интервала сегнетоэлектрического состояния. В [7] были исследованы диэлектрические свойства композитов на основе нитрата калия с внедрением частиц нитрата рубидия и приведены температурные зависимости амплитуды третьей гармоники, диэлектрической проницаемости и сигнала дифференциального термического анализа для разных составов. Обнаружено, что при увеличении доли RbNO_3 в композите возникают дополнительные фазовые переходы, а также наблюдается расширение области существования сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия. Результаты исследований температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники сегнетоэлектрического композита $[\text{KNO}_3]_{1-x}/[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]_x$ с x от 0.02 до 0.20 об. долей в сравнении с чистым KNO_3 представлены в [8]. Показано, что добавление $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ приводит к расширению сегнетоэлектрической фазы нитрата калия при охлаждении до комнатной температуры. Сегнетоэлектрическая фаза нитрата калия в $(\text{KNO}_3)_{0.98}/(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2)_{0.02}$ может возникать не только при охлаждении, но и при нагревании.

Для нанокompозита на основе пористой керамики титаната бария BaTiO_3 с внедренным нитратом калия KNO_3 обнаружена стабилизация сегнетоэлектрического состояния при комнатной температуре [9]. Стабилизация полярной фазы KNO_3 объясняется наличием значительных электрических полей в порах керамики.

Цель настоящей работы — диэлектрические исследования сегнетоэлектрических композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ для выявления влияния оксида церия на стабильность полярного состояния нитрата калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристалл нитрата калия при комнатной температуре обладает ромбической структурой, которую принято обозначать фазой II [10]. При нагревании KNO_3 около $T_1 = 401\text{ К}$ происходит фазовый переход в фазу I с тригональной структурой. Если кристалл был

прогрет выше $T = 450\text{ К}$, то при охлаждении в районе $T_2 = 397\text{ К}$ он переходит не в фазу II, а в промежуточную фазу III, которая является сегнетоэлектрической с тригональной симметрией и спонтанной поляризацией вдоль оси c . И лишь при температуре T_3 происходит возврат в фазу II. Температурный интервал существования сегнетоэлектрического состояния составляет $T_2 - T_3 \approx 24\text{ К}$. При дальнейших циклах нагрев—охлаждение этот интервал может расширяться за счет понижения температуры перехода между фазами III и II на несколько градусов [11]. Величина спонтанной поляризации при температуре 393 К составляет $8\text{--}10\text{ мКл/см}^2$ [12].

Оксид церия CeO_2 имеет кубическую решетку с относительно большим межатомным расстоянием ($a = 5.411\text{ Å}$), что облегчает кислородную диффузию в его кристаллической структуре, является диэлектриком с запрещенной зоной $3\text{--}3.6\text{ эВ}$ и диэлектрической проницаемостью $\epsilon' = 23\text{--}28$ [13]. При высоких температурах за счет вакансий по кислороду оксид церия обладает ионной проводимостью.

Для создания композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ использовались химически чистые KNO_3 и CeO_2 (x — об. доли). В настоящей работе использовались порошки нитрата калия и оксида церия со средним размером частиц $1\text{--}3\text{ мкм}$. Смеси порошков KNO_3 и CeO_2 , взятые в необходимых пропорциях, тщательно перемешивались и использовались для получения композитов. Образцы в форме цилиндра с диаметром 10 и высотой 1.5 мм получали прессованием при давлении 800 МПа.

Комплексная диэлектрическая проницаемость измерялась при помощи цифрового измерителя иммитанса E7-25, работающего в частотном диапазоне $20\text{--}10^6\text{ Гц}$ с рабочим напряжением 0.7 В. На образцы композита наносилась в качестве электродов In-Ga паста. Измерение температуры проводилось с точностью 0.1 К при помощи электронного термометра ТС-6621, оснащенного хромель-алюмелевой термопарой. Исследования проводились в интервале от комнатной температуры до 450 К в режиме “нагрев

с последующим охлаждением” со скоростью 1 К/мин. Наличие сегнетоэлектрического состояния в нитрате калия регистрировалось методом нелинейной диэлектрической спектроскопии при подаче на образец электрического поля с частотой 2 кГц и напряженностью ~ 30 В/мм. Сигнал снимался с резистора, включенного последовательно с образцом, и подавался на цифровой анализатор спектра. В процессе эксперимента записывались значения амплитуды третьей гармоники ($\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_{\omega}$), которая пропорциональна величине спонтанной поляризации [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Как показали исследования зависимостей диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники ($\gamma_{3\omega} = U_{3\omega}/U_{\omega}$) от температуры сегнетоэлектрическая фаза в нитрате калия возникает в процессе охлаждения при температуре 395 К и существует вплоть до 377 К (рис. 1).

Для композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ с разным содержанием CeO_2 были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента третьей гармоники. Зависимости $\epsilon'(x)$ и $\gamma_{3\omega}(x)$ в полярной фазе (при температуре 388 К) показаны на рис. 2. Из графиков следует, что увеличение доли оксида

церия в композите приводит к увеличению эффективной диэлектрической проницаемости и расширению температурного интервала, в границах которого наблюдается полярное состояние KNO_3 в композите, по сравнению с чистым нитратом калия (см. рис. 1).

Из графика следует, что зависимости $\epsilon'(x)$ и $\gamma_{3\omega}(x)$ имеют максимумы в районе $x \approx 0.03$ – 0.05 . При $x > 0.45$ коэффициент третьей гармоники уменьшается до значений $\gamma_{3\omega} < 0.01$, что может свидетельствовать о значительном уменьшении спонтанной поляризации [15]. В интервале $0.25 < x < 0.35$ возникновение полярного состояния наблюдается как при нагревании, так и при охлаждении образца (рис. 3). Для образца с $x \approx 0.03$ сегнетоэлектрическое состояние при нагреве сохраняется в течение суток после последнего прогрева. На вставке к рис. 3 показана зависимость максимальных значений амплитуды третьей гармоники при нагревании от времени выдержки. Для образца с $x \geq 0.4$ сегнетоэлектрическое состояние наблюдается только при охлаждении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные результаты исследования диэлектрических свойств композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ сводятся к следующему. Увеличение доли CeO_2 до $0.25 < x < 0.35$ в со-

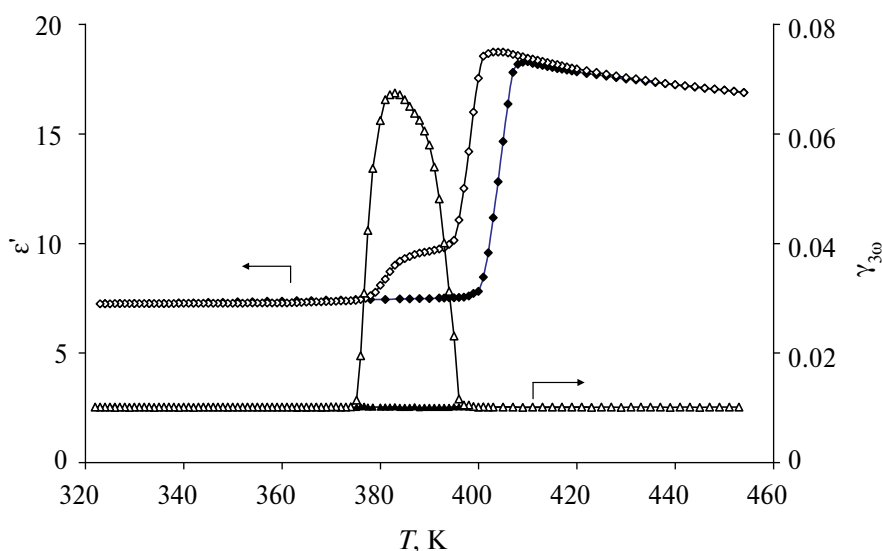


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ KNO_3 (темные точки — нагрев, светлые — охлаждение).

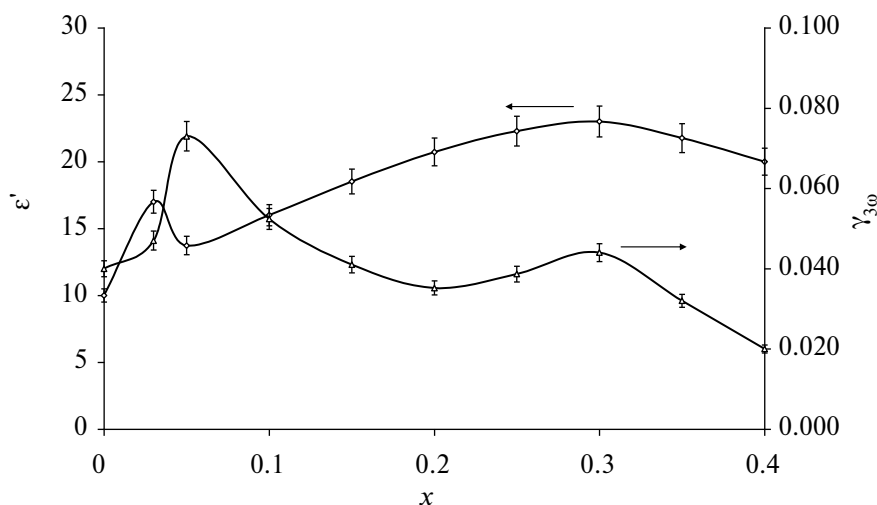


Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' и коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}$ в полярной фазе от состава $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ при температуре 388 K.

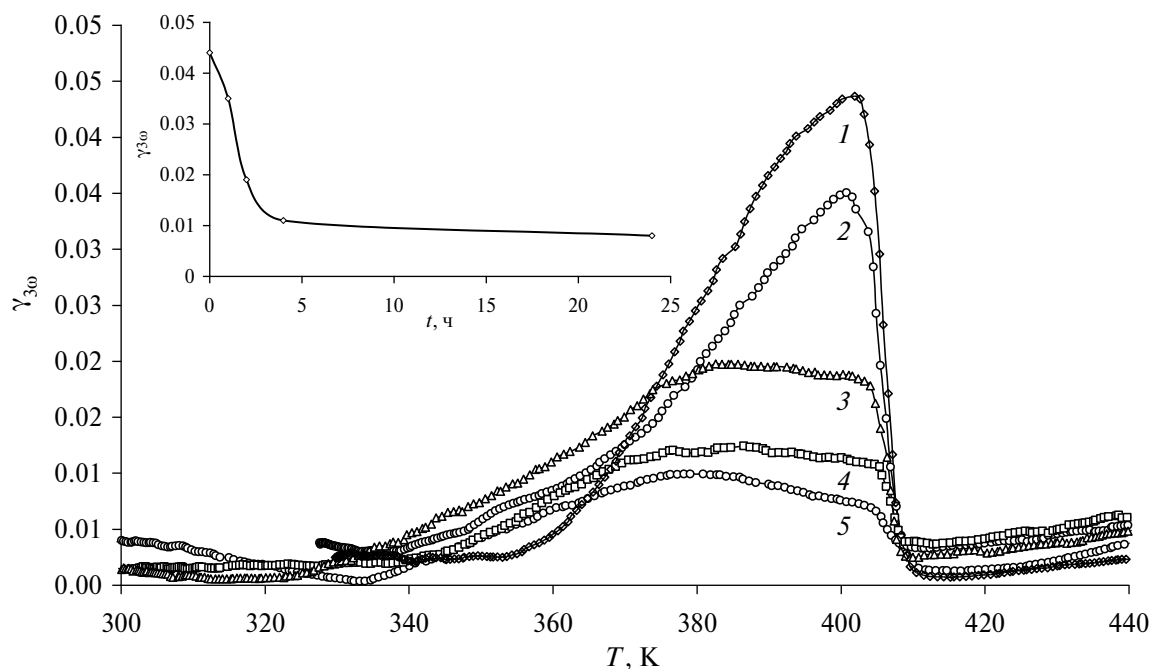


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента третьей гармоники $\gamma_{3\omega}(T)$ для $(\text{KNO}_3)_{0.7}/(\text{CeO}_2)_{0.3}$ при нагреве: 1 – сразу после охлаждения, 2 – через 1 ч, 3 – через 2 ч, 4 – через 4 ч, 5 – через 24 ч; на вставке – временная зависимость максимальных значений $\gamma_{3\omega}$.

ставе композита приводит к стабилизации сегнетоэлектрического состояния на срок до 24 ч. Как показано в [5, 6], основной механизм взаимодействия оксидов металлов с нитратами (KNO_3 , CsNO_3 , RbNO_3) заключается в образовании двойного электрического слоя на границе раздела частиц за счет различных энергий адсорбции отрицательных и положительных ионов. Величина возникающей на границах частиц композита

разности потенциалов $\Delta\phi$ может достигать десятков милливольт. При $\Delta\phi = 10\text{--}30$ мВ на частицу размером 3 мкм действует поле порядка 10^3 В/см, что может обеспечить устойчивость сегнетоэлектрического состояния в частицах нитрата калия. Неравномерное распределение частиц в композите и изменение доли CeO_2 может привести к образованию двух фаз (II и III) между температурами T_2 и T_3 , соотношение между которыми

будет изменяться, что приведет к уменьшению эффективной спонтанной поляризации. В частности, сосуществование фаз II и III для нитрата калия, внедренного в пористые пленки Al_2O_3 и углеродные нанотрубки, наблюдалось в [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование влияния содержания оксида церия на температурные зависимости диэлектрических свойств композитов $(\text{KNO}_3)_{1-x}/(\text{CeO}_2)_x$ показывает, что увеличение доли CeO_2 приводит к расширению области существования сегнетоэлектрической фазы нитрата калия, а также к возникновению полярной фазы при нагревании и уменьшению коэффициента третьей гармоники. Зависимость коэффициента третьей гармоники от содержания оксида церия носит немонотонный характер, достигая пика при $x = 0.05$, что, вероятно, связано с заполнением промежутков между частицами KNO_3 частицами CeO_2 .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Scott J.F.* Ferroelectric Memories // Springer Series in Advanced Microelectronics. 2000. V. 3. 248 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04307-3>
2. *Стукова Е.В., Барышников С.В.* Стабилизация сегнетоэлектрической фазы в композитах $(\text{KNO}_3)_{1-x} - (\text{BaTiO}_3)_x$ // Перспективные материалы. 2011. № 2. С. 28–33.
3. *Shimada S., Aoki T.* Stabilization of the Ferroelectric γ -Phase of KNO_3 by Doping with Na^+ , Determined by the Acoustic Emission Method // Chem. Lett. 1996. V. 25. № 5. P. 393–394. <https://doi.org/10.1246/cl.1996.393>
4. *Liang C.C.* Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 10. P. 1289–1292. <https://doi.org/10.1149/1.240324>
5. *Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Skobelev I.V.* Composite Solid Electrolytes $\text{MeNO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K}$) // Solid State Ionics. 1996. V. 86–88. P. 577–580. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00208-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00208-1)
6. *Uvarov N.F., Vaněk P.* Stabilization of New Phases in Ion-Conducting Nanocomposites // J. Mater. Synth. Process. 2000. V. 8. P. 319–326. <https://doi.org/10.1023/A:1011346528527>
7. *Milinskiy A.Yu., Baryshnikov S.V., Zeeva A.A.* Dielectric Properties of Ferroelectric Composite $(\text{KNO}_3)_{(1-x)}/(\text{RbNO}_3)_x$ // St. Petersburg State Polytechn. Univ. J. Phys. Math. 2023. V. 16. № 1.1. P. 38–42. <https://doi.org/10.18721/JPM.161.106>
8. *Барышников С.В., Милинский А.Ю., Стукова Е.В., Зеева А.А.* Стабилизация сегнетоэлектрической фазы нитрата калия в композите $[\text{KNO}_3]_{1-x}/[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]_x$ // Изв. вузов. Физика. 2023. Т. 66. № 12. С. 22–29. <https://doi.org/10.17223/00213411/66/12/3>
9. *Барышников С.В., Милинский А.Ю.* Стабилизация полярной фазы нитрата калия, внедренного в нанопористую матрицу титаната бария // Физика твердого тела. 2024. Т. 66. № 5. С. 747–751. <https://doi.org/10.61011/FTT.2024.05.58080.98>
10. *Chen A., Chernow F.* Nature of Ferroelectricity in KNO_3 // Phys. Rev. 1967. V. 154. № 2. P. 493–505. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.493>
11. *Nimmo J.K., Lucas B.W.* The Crystal Structures of γ - and β - KNO_3 and the $\alpha \leftarrow \gamma \leftarrow \beta$ Phase Transformations // Acta Crystallogr., Sect. B. 1976. V. 32. № 7. P. 1968–1971. <https://doi.org/10.1107/S0567740876006894>
12. *Deshpande V.V., Karkhanavala M.D., Rao U.R.K.* Phase Transitions in Potassium Nitrate // J. Therm. Anal. Calorim. 1974. V. 6. P. 613–621. <https://doi.org/10.1007/BF01911781>
13. *Balakrishnan G., Panda A.K., Raghavan C.M., Singh A., Prabhakar M.N., Mohandas E., Kuppusami P., Jung il Song.* Microstructure, Optical and Dielectric Properties of Cerium Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 16548–16553. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02031-3>
14. *Ikeda S., Kominami H., Koyama K., Wada Ya.* Nonlinear Dielectric Constant and Ferroelectric-

- to-Paraelectric Phase Transition in Copolymers of Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene // *J. Appl. Phys.* 1987. V. 62. № 8. P. 3339–3342. <https://doi.org/10.1063/1.339294>
15. *Miga S., Dec J., Kleemann W.* Computer-controlled Susceptometer for Investigating the Linear and Nonlinear Dielectric Response // *Rev. Sci. Instrum.* 2007. V. 78. № 3. P. 033902. <https://doi.org/10.1063/1.2712792>
16. *Alekseeva O.A., Naberezhnov A.A., Stukova E.V., Franz A., Baryshnikov S.V.* Temperature Range Broadening of the Ferroelectric Phase in KNO_3 Nanoparticles Embedded in the Pores of the Nanoporous Al_2O_3 Matrix // *Ferroelectrics*. 2021. V. 574. № 1. P. 8–15. <https://doi.org/10.1080/00150193.2021.1888043>
17. *Milinskiy A.Yu., Baryshnikov S.V., Charnaya E.V., Chernechkin I.A., Uskova N.I.* Coexistence of Ferroelectric and Paraelectric KNO_3 Phases in Carbon Nanotubes // *Ferroelectrics*. 2023. V. 604. № 1. P. 14–21. <https://doi.org/10.1080/00150193.2023.2168975>

УДК 669.45.018.8.24/884

ВЛИЯНИЕ ЛАНТАНА НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ ТИПА ДЮРАЛЮМИНИЙ

© 2024 г. И. Н. Ганиев^{1, *}, С. С. Савдуллоева¹, С. У. Худойбердизода^{2, **}

¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,
пр. С. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан

²Таджикский национальный университет, пр. Рудаки, 17, Душанбе, 734025 Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

**e-mail: saidmir010992@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 07.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

В работе приведены результаты исследования удельной теплоемкости алюминиевого сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном в режиме охлаждения в диапазоне 300–800 К. Получены полиномы, описывающие скорости охлаждения указанного сплава с лантаном и эталона. По экспериментально найденным скоростям охлаждения сплавов и эталона, зная их массы, были установлены полиномы температурной зависимости теплоемкости, которые описываются четырехчленным уравнением. Используя интегралы удельной теплоемкости, установили полиномы температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов. Полученные зависимости показывают, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается, при этом от содержания лантана в сплаве наблюдается обратная зависимость.

Ключевые слова: алюминиевый сплав $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий, лантан, теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса

DOI: 10.31857/S0002337X24070125, EDN: LQRFGO

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые деформируемые сплавы являются основными конструкционными материалами в самолетостроении, а также широко используются в других отраслях промышленности. Новые области применения сплавов требуют создания высокопрочных, коррозионностойких, хорошо сваривающихся алюминиевых сплавов и усовершенствования технологических процессов их обработки [1–5].

Теплофизические и механические свойства сплавов на основе алюминия, такие как теплоемкость, линейное расширение, плотность, теплопроводность, температуропроводность, являются важнейшими физиче-

скими характеристиками, определяющими поведения этих материалов при различных внешних воздействиях. К сожалению, имеющиеся данные даже для компонентов этих сплавов носят разрозненный и часто противоречивый характер. Так, практически нет систематизированных результатов, необходимых для увязывания термодинамических величин с удельной теплоемкостью, плотностью и коэффициентом температуропроводности [6, 7].

Исследование теплофизических и термодинамических свойств сплавов алюминия в зависимости от температуры представляет актуальную научную проблему, имеющую большую практическую значимость [7].

Сплавы системы Al–Mg–Li–Zr, несмотря на ряд технологических трудностей, в частности в связи с сильной окисляемостью лития при плавке, являются перспективными материалами в авиастроении. Эти сплавы по сравнению с традиционными алюминиевыми довольно дорогие, поэтому их применяют только в тех конструкциях, где необходимо снижение массы. Для повышения коррозионных и механических свойств в алюминиевые сплавы вводят добавки различных металлов. Одной из важнейших характеристик алюминиевых сплавов является теплоемкость [8].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния добавки лантана на теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обычно теплоемкость измеряют на установке ИТС-400, предназначенной для исследования температурной зависимости удельной теплоемкости. Нами исследование теплоемкости проводилось в режиме охлаждения образцов на установке, схема которой представлена на рис. 1. Данный прибор основан на применении динамического С-калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером [9, 10].

Установка состоит из следующих узлов: электропечь (3) смонтирована на стой-

ке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 и диаметром 16 мм с высверленными с одного конца каналами, в которые вставлены термопары. Концы термопар подведены к цифровым многоканальным термометрам (7–9) которые подсоединены к компьютеру (10). Включается электропечь (3) через автотрансформатор (1), нужная температура устанавливается с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра отмечается значение начальной температуры. После нагрева образца и эталона в электропечи до нужной температуры они одновременно извлекаются из электропечи. С этого момента фиксируется снижение температуры через фиксированное время 10 с до $T < 308 \text{ K}$.

Теплоемкость исследуемых образцов определяли по формуле

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \frac{m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}, \quad (1)$$

где $m_1 = \rho_1 \cdot V_1$ и $m_2 = \rho_2 \cdot V_2$ – массы эталона и измеряемых образцов, $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1$ и $\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ – скорости их охлаждения.

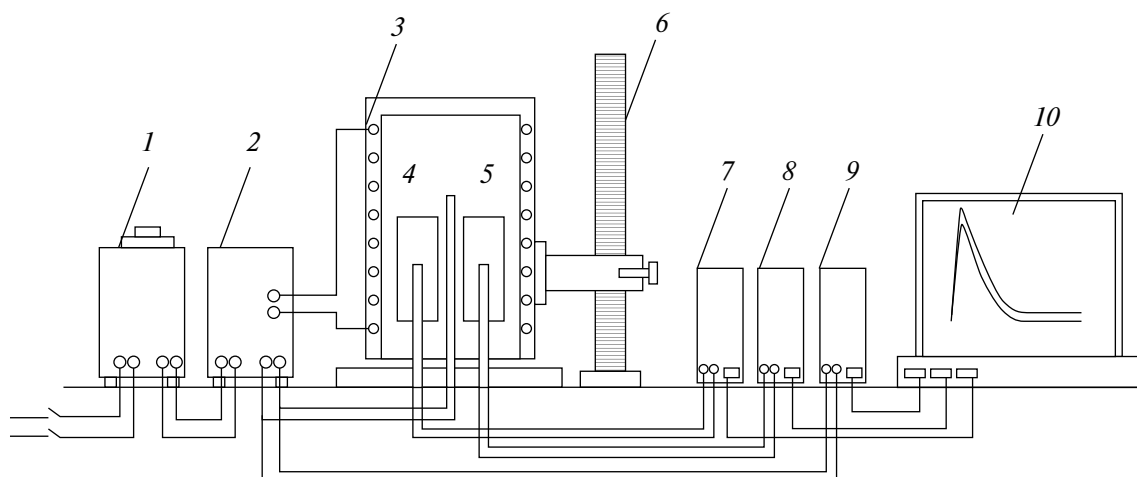


Рис. 1. Схема установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме охлаждения.

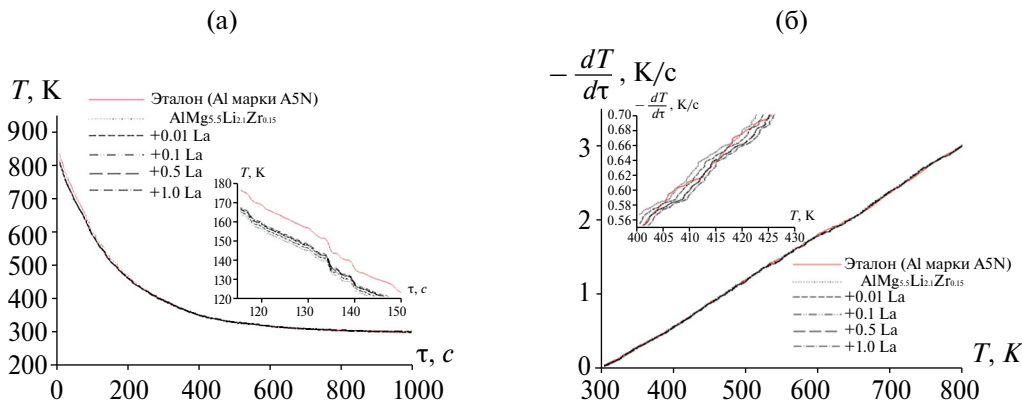


Рис. 2. Зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для сплава AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15} типа дюралюминий с лантаном и эталона.

Исследование теплоемкости и изменения термодинамических функций сплава AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15} с лантаном проводили по методике, описанной в работах [11–15]. Сплавы для исследования получали из алюминия марки А5N (ГОСТ 21631-76), магния металлического (ГОСТ 804-93), лития металлического (ГОСТ 8775.0-87), циркония металлического (ГОСТ 25278.10-82) и лантана металлического (ГОСТ 23862.5-79). В шахтной лабораторной печи типа СШОЛ предварительно синтезировали лигатуры алюминия с 2.0 мас.% циркония и с 2 мас.% лантана. Шихтовку сплавов проводили с учетом угара магния, лития и лантана. В графитовой изложнице из полученных сплавов отливали цилиндрические образцы диаметром 16, длиной 30 мм. Для изучения влияния добавки лантана на теплофизические свойства сплава AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15} были получены серии сплавов с содержанием лантана в диапазоне 0.01–1.0 мас.%. Химический со-

став синтезированных сплавов определяли в Центральной заводской лаборатории ГУП ТалКо, контролируя массы шихты и полученных сплавов. Исследованиям подвергали сплавы, масса которых отличалась от массы шихты не более чем на 2 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения скорости охлаждения строили кривые охлаждения исследуемых образцов в неподвижном воздухе (рис. 2а). Шаг измерения температуры составлял 0.1К. Относительная ошибка измерения теплоемкости в интервале от 40 до 400°С составляла ±1%, а выше 400°С – ±2.5%. В нашем случае погрешность не превышала 1%. Вся обработка результатов проводилась в программе MS Excel, графики строились с помощью программы Sigma Plot 10.0. Коэффициент корреляции был не менее 99.9.

Таблица 1. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (3) для сплава AlMg_{5.5}Li_{2.1}Zr_{0.15} типа дюралюминий, легированного лантаном, и эталона (Al марки А5N)

Содержание лантана в сплаве, мас.%	a, K	$b \times 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \times 10^{-5}, c^{-1}$	$ab, K/c$	$pk \times 10^{-2}, c^{-1}$
0.0	517.44	6.13	322.88	4.33	3.17	1.40
0.01	517.45	6.13	329.68	4.24	3.17	1.40
0.1	517.43	6.13	330.68	4.23	3.17	1.40
0.5	517.46	6.13	330.88	4.22	3.17	1.40
1.0	517.47	6.13	331.98	4.21	3.17	1.40
Эталон	540.11	6.12	325.18	5.42	3.31	1.76

Таблица 2. Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (4) для сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном и эталона (Al марки А5N)

Содержание лантана в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг К)	b , Дж/(кг К ²)	$c \times 10^{-3}$, Дж/(кг К ³)	$d \times 10^{-6}$, Дж/(кг К ⁴)	Коэффициент корреляции R^2
0.0	673.80	1.43	8.12	8.67	0.999
0.01	673.66	1.43	8.11	8.66	0.999
0.1	673.20	1.43	8.02	8.60	0.999
0.5	671.16	1.42	7.61	8.32	0.999
1.0	668.61	1.42	7.10	7.98	0.999
Эталон	690.34	1.01	7.00	9.13	1.000

Кривые охлаждения полученных сплавов (рис. 2а) описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2)$$

где a , b , p , k – постоянные для данного образца, τ – время охлаждения.

Дифференцируя (2) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3)$$

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3) для исследованных образцов приведены в табл. 1. Зависимости скорости охлаждения от температуры сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном представлены на рис. 2б.

Далее по рассчитанным скоростям охлаждения сплавов по уравнению (1) была вычислена удельная теплоемкость сплава

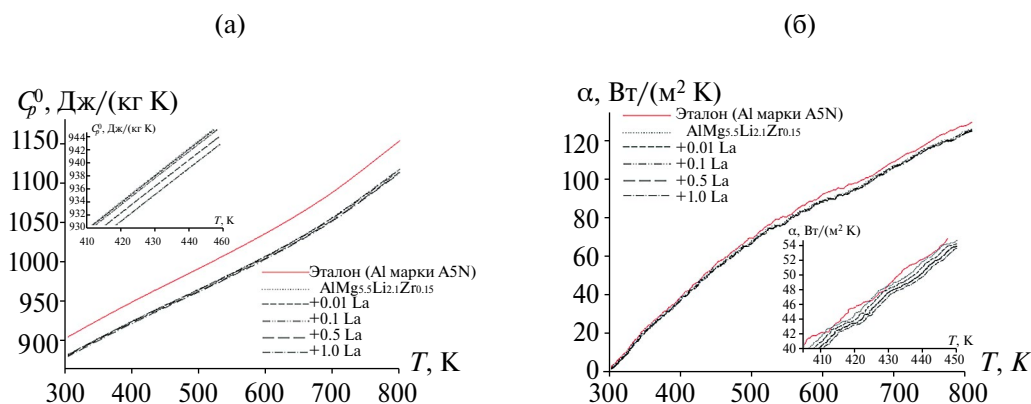
$\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном. Получено следующее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости сплава и эталона (Al марки А5N):

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (4)$$

Значения коэффициентов уравнения (4) для сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном представлены в табл. 2.

Результаты расчета температурной зависимости теплоемкости для сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном по формулам (1) и (4) через 100К представлены на рис. 3а. Как видно, с ростом температуры теплоемкость сплавов растет, а с увеличением содержания лантана уменьшается.

С использованием рассчитанных значений теплоемкости и экспериментально полученных величин скоростей охлаждения образцов был вычислен коэффициент теп-

**Рис 3.** Температурные зависимости теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном и эталона.

лоотдачи $\alpha(T)$ сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном по формуле

$$\alpha = \frac{C_p^0 \cdot m \cdot \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}, \tag{5}$$

где T и T_0 – температуры образца и окружающей среды, S и m – площадь поверхности и масса образца соответственно.

На рис. 3б приведены результаты расчета коэффициента теплоотдачи сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном в зависимости от температуры. Коэффициент теплоотдачи с ростом температуры увеличивается, а при повышении содержания лантана уменьшается.

Для расчета температурной зависимости изменения энтальпии, энтропии и энергии

Гиббса сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном по уравнениям (6)–(8) были использованы интегралы удельной теплоемкости по уравнению (4):

$$\begin{aligned} [H^0(T) - H^0(T_0)] &= a(T - T_0) + \\ &+ \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4), \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} [S^0(T) - S^0(T_0)] &= a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \\ &+ \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3), \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} [G^0(T) - G^0(T_0)] &= [H^0(T) - \\ &- H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \end{aligned} \tag{8}$$

где $T_0 = 298.15\text{K}$.

Таблица 3. Температурная зависимость изменения термодинамических функций сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном и эталона (Al марки А5N)

Содержание лантана в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)], \text{кДж/кг}$				
	400 K	500 K	600 K	700 K	800 K
0.0	101.2272	205.6808	314.5881	428.1025	547.0900
0.01	101.2102	205.6464	314.5354	428.0309	546.9983
0.1	101.1436	205.5107	314.3271	427.7462	546.6330
0.5	100.8468	204.9056	313.3974	426.4749	545.0001
1.0	100.4724	204.1416	312.2233	424.8688	542.9374
Эталон	94.3869	191.4710	292.8481	398.9913	510.9213
$[S^0(T) - S^0(T_0)], \text{кДж/(кг K)}$					
0.0	0.2916	0.5245	0.7229	0.8978	1.0566
0.01	0.2916	0.5244	0.7228	0.8977	1.0564
0.1	0.2914	0.5241	0.7223	0.8971	1.0557
0.5	0.2905	0.5225	0.7202	0.8944	1.0526
1.0	0.2895	0.5206	0.7175	0.8911	1.0486
Эталон	0.2719	0.4884	0.6731	0.8366	0.9860
$[G^0(T) - G^0(T_0)], \text{кДж/кг}$					
0.0	−15.4389	−56.5971	−119.209	−200.415	−298.251
0.01	−15.4363	−56.5876	−119.189	−200.381	−298.201
0.1	−15.4262	−56.5503	−119.111	−200.249	−298.004
0.5	−15.3809	−56.3842	−118.76	−199.658	−297.123
1.0	−15.3239	−56.1747	−118.318	−198.912	−296.010
Эталон	−14.4125	−52.7590	−111.054	−186.69	−277.922

* $T_0 = 298.15\text{ K}$.

Результаты расчета изменения термодинамических функций сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ с лантаном представлены в табл. 3. Видно, что рост температуры способствует увеличению энтальпии и энтропии сплавов, а энергия Гиббса при этом уменьшается. С повышением содержания лантана наблюдается уменьшение энтальпии и энтропии сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$. Указанные изменения теплофизических свойств и термодинамических функций объясняются ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ при легировании лантаном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены полиномы температурной зависимости теплоемкости и изменения термодинамических функций (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) для сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ типа дюралюминий с лантаном, которые описывают их с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.999$.

Результаты исследования теплоемкости и изменения термодинамических функций сплава $\text{AlMg}_{5.5}\text{Li}_{2.1}\text{Zr}_{0.15}$ показывают, что легирующий компонент в изученном концентрационном интервале 0.01–1.0 мас.% уменьшает теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпию и энтропию исходного сплава. При этом значение энергии Гиббса сплавов растет. Рост температуры способствует увеличению теплоемкости, коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии сплавов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алиева С.Г., Алтман М.Б., Амбарцумян С.М. Промышленные алюминиевые сплавы. М.: Металлургия, 1984. 527 с.
2. Фридляндер И.Н. Высокопрочные деформируемые алюминиевые сплавы. М.: Оборонгиз, 1960. 291 с. EDN: RSFSAV
3. Филатов Ю.А. Сплавы системы Al–Mg–Sc как особая группа деформируемых алюминидных сплавов // Технология легких сплавов. 2014. № 2. С. 34–41. ISSN: 0321-4664
4. Исмаилов Н.Ш., Ибрагимов Х.А. Разработка малолегированного алюминиевого сплава для электротехнических изделий // Успехи современной науки. 2017. Т. 1. № 6. С. 236–240. ISSN: 2412-6608
5. Гуреева М.А., Овчинников В.В., Манаков И.Н. Металловедение: макро- и микроструктуры литейных алюминиевых сплавов: учебное пособие для вузов / 2-е изд., перераб. и доп. М.: Юрайт, 2024. 254 с. ISBN 978-5-534-10223-9.
6. Багницкий В.Е. Обратные связи в физических явлениях. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. 196 с.
7. Бодряков В.Ю. О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: молибден // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 6. С. 863–868. <https://doi.org/10.7868/S004036441404005X>
8. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Замулин И.С., Редель Л.В., Байдышев В.С. Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, C, Pb, Au // Физика металлов и металловедение. 2015. Т. 116. № 6. С. 602–607. <https://doi.org/10.7868/S0015323015040051>
9. Менлиев Ш., Гуллыева А., Спиридонов А. Определение теплоемкости металлов методами нагрева и охлаждения // Сб. науч. тр. студентов. Элиста. 2020. С. 119–121. EDN: JFYBRY
10. Nizomov Z., Saidov R.Kh., Akramov M.B., Avetisyan Z.I., Mirzoev F.M. Thermal properties of Zn_5Al and Zn_{55}Al alloys with II a group elements // Key Eng. Mater. 2022. V. 909. P. 76–84. <https://doi.org/10.4028/p-81t2vt>
11. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Эшов Б.Б., Якубов У.Ш. Влияние меди на теплоемкость и изменения термодинамических функций свинца // Теплофизика высоких температур. 2021. Т. 59. № 1. С. 55–61. <https://doi.org/10.31857/S0040364421010099>
12. Ганиев И.Н., Рахматуллоева Г.М., Зокиров Ф.Ш., Эшов Б.Б., Аминова Н.А., Худойбердизода С.У. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций алюминиевого проводникового сплава $\text{AlTi}_{0.1}$ с натрием // Вестн. Кузбасско-

- го гос. техн. ун-та. 2024. № 1 (161). С. 34–42. <https://doi.org/10.26730/1999-4125-2024-1-34-42>
13. Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Худойбердизода С.У., Ниезов О.Х., Отаджонов С.Э. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций сплавов системы Pb–Cu // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2024. № 2. С. 29–36. ISSN: 0234-8241
14. Ганиев И.Н., Рахимов М.Р., Отаджонов С.Э., Исмоилова М.Х., Худойбердизода С.У. Влияние лития на температурную зависимость теплоемкости и изменение термодинамических функций сплава АК1 на основе особо чистого алюминия // Вопросы материаловедения. 2023. № 4 (116). С. 42–49. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-116-4-42-49>
15. Ганиев И.Н., Ниезов О.Х., Худойбердизода С.У., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмянистого сплава SSu3 с барием // Теплофизика высоких температур. 2024. Т. 62. № 2. С. 187–193. <https://doi.org/10.31857/S0040364424020046>

УДК 546.07.77.271

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПЕНТАБОРИДА ДИМОЛИБДЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМОРФНОГО БОРА С МОЛИБДЕНОМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2024 г. А. А. Винокуров¹, Н. Н. Дремова¹, А. В. Иванов¹, С. П. Шилкин^{1, *}

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г.

После доработки 04.07.2024 г.

Принята к публикации 05.07.2024 г.

Разработана новая методика синтеза наноразмерного пентаборида димолибдена взаимодействием активированных в аргоне механохимическим способом порошка молибдена с аморфным бором, взятых в мольном соотношении 2 : 5, в ионных расплавах солей различного состава при температурах 750, 800 и 850 °С в атмосфере водорода. Методами рентгенофазового, рентгеноспектрального, синхронного термического и элементного анализов, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, измерения удельной поверхности показано, что применение ионных расплавов позволяет получать однофазные, близкие к сферическим частицы Mo_2B_5 со средним диаметром ~30 нм только при времени взаимодействия не менее 28 ч. Частицы кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 0.3007\text{--}0.3015$ нм, $c = 2.090\text{--}2.095$ нм.

Ключевые слова: пентаборид димолибдена, наночастица, аморфный бор, молибден, водород, механохимическая активация, ионный расплав, реактор-автоклав

DOI: 10.31857/S0002337X24070135, EDN: LQPIZT

ВВЕДЕНИЕ

Бориды переходных металлов и композиты на их основе, включая бориды молибдена, обладают высокими температурами плавления, твердостью, прочностью, износоустойчивостью, химической и коррозионной стойкостью, в силу чего рассматриваются как перспективные материалы для нужд различных областей промышленности [1–7].

На диаграмме состояния системы $\text{Mo}\text{--}\text{B}$ обнаружены шесть фаз: Mo_2B , Mo_3B_2 , $\alpha\text{--MoB}$, $\beta\text{--MoB}$, MoB_2 , Mo_2B_5 . Самой стабильной из них является кристаллический пентаборид димолибдена (Mo_2B_5) с дефектной структурой и областью гомогенности 70–71.4 ат.% бора [1, 5, 8, 9]. Литературные данные свидетельствуют о сложностях получения индиви-

дуальных боридов молибдена — как правило, получается их смесь (например [10, 11]).

Так, компактный или микрокристаллический однофазный пентаборид димолибдена может быть получен только при температурах выше 1000 °С: например, взаимодействием MoO_3 , карбида бора и углерода (в виде сажи) в вакууме при 1200–1300 °С или порошков молибдена и бора в атмосфере водорода при 1500–1800 °С. Известны также способы его получения при нагревании в атмосфере водорода смеси молибдена с оксидом и карбидом бора при температуре 2000 °С или методом СВЧ [1, 12, 13]. Аппаратурное оформление указанных методик простое, но температуры получения боридов молибдена очень высокие.

Нанокристаллические тугоплавкие материалы по сравнению с компактными или микрокристаллическими аналогами обладают более высоким уровнем физико-химических, механических и других свойств [3]. В связи с этим актуальными становятся исследования по разработке новых эффективных методик получения однофазных наноразмерных боридов молибдена.

В литературе имеются крайне скудные сведения о способах получения однофазного Mo_2B_5 в высокодисперсном или наноразмерном состоянии. В отличие от боридов IV–V групп, однофазный Mo_2B_5 не может быть получен из элементов классическим механохимическим способом (шаровая планетарная мельница, скорость вращения 650 об./мин, шары из карбида вольфрама диаметром 20 мм, шаровая загрузка 7.5–20, время обработки 10–40 ч в атмосфере аргона). Для получения однофазных боридов молибдена необходим дополнительный отжиг образцов в вакууме при 1000–1400°C [14, 15]. Методика простая, однако при длительной механохимической обработке конечный продукт загрязняется материалом шаров и камеры мельницы. В работе [16] сообщается, что биполярная электрохимическая обработка микрокристаллического Mo_2B_5 , помещенного в электрохимическую ячейку с 0.5 М водным раствором Na_2SO_4 при напряжении 3 В на время 1800 с, уменьшает размер частиц микрокристаллического Mo_2B_5 до нанометрового диапазона. Механизм этого явления неясен и не изучен. Методом высокотемпературного электрохимического синтеза в смеси ионных расплавов NaCl , Na_3AlF_6 , MoO_3 , B_2O_3 при 1223 К и напряжении 4.0 В также может быть получен высокодисперсный Mo_2B_5 вместе с другими боридами молибдена [17]. Размер частиц боридов в оригинальной работе не указан.

Все существующие методики синтеза боридов переходных металлов, включая и промышленные, энергозатратны (температура их получения 1000°C и выше).

Целью настоящей работы является создание новой методики получения однофазного наноразмерного Mo_2B_5 , основанной на

явлении “бестокового” переноса бора на металл в ионных расплавах при температурах ниже 1000°C [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реагенты. В работе использовали промышленные порошки аморфного бора марки Б 99А (чистотой 99.8 мас.%) и молибдена марки МПЧ (чистотой 99.7 мас.%), хлориды и бромиды натрия и калия квалификации “х.ч.”, аргон высокой чистоты – 99.998%. Бромиды и хлориды натрия, калия и их смеси непосредственно перед синтезом вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 300°C. Безводный тетраборнокислый натрий получали обезвоживанием товарного $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х.ч.” в вакууме 0.13 Па при 350°C. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов TiFe и LaNi_5 [20, 21].

Методы анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного Mo_2B_5 проводили на дифрактометре PANalytical AERIS. Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов 2θ 20°–110° с шагом съемки 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Для расчета размера кристаллитов – областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали метод вторых моментов.

Термическую стабильность Mo_2B_5 исследовали методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx и масс-спектрометре QVS 403 C Aeolos при линейном нагреве навески образца со скоростью 10°C/мин в потоке аргона высокой чистоты при температурах от 20 до 1000°C.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный анализ пентаборида димolibдена осуществляли на комплексе приборов, состоящем из автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA X-sight.

Электронно-микроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует. Рентгеноспектральный анализ осуществляли при ускоряющем напряжении 8 кВ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа PNOIBOS 150 MCD.

Удельную поверхность образцов Mo_2B_5 находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме 1.33×10^{-3} Па при 100°C и рассчитывали по методу БЭТ. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной 19.5×10^{-20} м² [22]. Относительная погрешность определения не превышала 10%. Из данных измерения удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ проводили оценку размера частиц Mo_2B_5 в предположении их сферической формы по формуле $d_x = 6/(\gamma \times S_{\text{уд}})$, где d_x — диаметр частиц, γ — рентгеновская плотность Mo_2B_5 , равная 7.45 г/см³.

Содержание водорода и кислорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Elementar Vario EL cube. Содержание хлорид- и бромид-ионов, бора и молибдена определяли по стандартным аналитическим методикам, а также рентгеноспектральным методом.

Методика эксперимента. Порошки молибдена и аморфного бора в мольном отношении 2 : 5 активировали в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 (шары из ZrO_2 диаметром 10 мм, шаровая загрузка 1 : 10, скорость вращения 400 об./мин, время обработки 20 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полученную смесь порошков Mo (4.79 г) и B (1.35 г) вместе с навесками KCl, KBr, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 50 мол.% NaCl—50 мол.% KCl (по 19.0 г) загружали в кварцевую ампулу, которую помещали в реактор-автоклав из нержавеющей стали с внутренним диаметром 30 мм и длиной 200 мм. Реактор вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па, заполняли

водородом под давлением 0.2—1.5 МПа и проводили изотермический отжиг, режимы которого приведены в табл. 1. Температуру синтеза в интервале $750\text{--}850^\circ\text{C}$ по аналогии с [19] выбирали исходя из температур плавления ионных расплавов — она должна быть несколько выше температур их плавления. В настоящей работе при проведении реакции взаимодействия молибдена с бором в ионных расплавах в качестве активной защитной среды применялся водород. Повышенное давление водорода в реакторе должно исключить возможный контакт расплава с воздухом. После охлаждения реактора до комнатной температуры водород сбрасывался, и реактор заполнялся аргоном. После вскрытия реактора полученный спек измельчали механическим способом в агатовой ступке, а затем обрабатывали охлажденной до 4°C дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 50°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выделенный из реакционной смеси после отмывки от солей серый порошок, по результатам химического и рентгеноспектрального анализов, имел валовый состав $\text{Mo}_2\text{B}_{4.990\text{--}4.995}\text{O}_{0.007\text{--}0.01}$. Следов водорода, бромид- и хлорид-ионов в нем не обнаружено. РФА выделенного продукта (рис. 1) свидетельствует об однофазности порошка Mo_2B_5 и необходимости времени взаимодействия не менее 28 ч для всех используемых расплавов (табл. 1). При меньшей длительности взаимодействия (20 и 24 ч) в составе порошка наряду с основной фазой Mo_2B_5 присутствует Mo.

Пентаборид димолибдена кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной ячейки (табл. 1), близкими к данным дифракционной базы ICDD (PDF—2, card # 06—0228). Обнаруженное незначительное количество кислорода в порошке Mo_2B_5 , по данным РФЭС, находится в поверхностных слоях наночастиц в виде оксида бора или борной кислоты ($\text{B}1s$ — 193.4 эВ) и триоксида молибдена ($\text{Mo } 3d_{5/2}$ — 235.7 эВ); для Mo_2B_5 : $\text{B}1s$ — 188.5 эВ, $\text{Mo } 3d_{5/2}$ — 228.6 эВ. Эти значения согласо-

Таблица 1. Результаты и условия взаимодействия предварительно активированной смеси порошков молибдена и аморфного бора в различных ионных расплавах

Ионный расплав	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Давление водорода, МПа	Химический состав продуктов реакции	Фазовый состав продуктов реакции	Периоды кристаллической решетки, нм	
						<i>a</i>	<i>c</i>
KBr	750	20	1.5	Mo ₂ B _{4.989} O _{0.01}	Mo + Mo ₂ B ₅	0.3145 0.3015	— 2.095
		24	1.5	Mo ₂ B _{4.989} O _{0.01}	Mo + Mo ₂ B ₅	0.3144 0.3014	— 2.094
		28	1.5	Mo ₂ B _{4.990} O _{0.01}	Mo ₂ B ₅	0.3010	2.093
			1	Mo ₂ B _{4.987} O _{0.008}	Mo ₂ B ₅	0.3012	2.090
			0.2	Mo ₂ B _{4.987} O _{0.008}	Mo ₂ B ₅	0.3008	2.091
50 мол.% NaCl— 50 мол.% KCl	750	20	1	Mo ₂ B _{4.985} O _{0.012}	Mo + Mo ₂ B ₅	0.3146 0.3006	— 2.092
		4	0.2	Mo ₂ B _{4.991} O _{0.009}	Mo + Mo ₂ B ₅	0.3148 0.3014	— 2.095
		28	0.5	Mo ₂ B _{4.994} O _{0.007}	Mo ₂ B ₅	0.3009	2.092
		32	0.2	Mo ₂ B _{4.995} O _{0.01}	Mo ₂ B ₅	0.3013	2.094
KCl	800	28	0.2	Mo ₂ B _{4.995} O _{0.008}	Mo ₂ B ₅	0.3011	2.091
	850	32	0.2	Mo ₂ B _{4.993} O _{0.009}	Mo ₂ B ₅	0.3007	2.093
Na ₂ B ₄ O ₇	800	28	0.2	Mo ₂ B _{4.990} O _{0.007}	Mo ₂ B ₅	0.3013	2.092

ются с данными [23–25] для B₂O₃ (H₃BO₃), MoO₃ и Mo₂B₅.

При нагревании в атмосфере аргона полученный наноразмерный пентаборид димолибдена термически стабилен до 1000°С и не испытывает фазовых превращений, связанных с выделением либо поглощением тепла или с изменением массы.

Давление водорода в рассмотренных пределах (0.2–1.5 МПа) не влияет на фазовый и химический составы полученного пентаборида димолибдена. На рис. 2 представлена характерная микрофотография наночастиц Mo₂B₅. По данным СЭМ, форма частиц пентаборида димолибдена близка к сферической, что характерно для соединений, полученных в результате прохождения химической реакции. Частицы в значительной степени агломерированы. Оценки эквивалентного диаметра частиц Mo₂B₅,

полученные из данных СЭМ и из результатов измерений удельной поверхности, дают близкие значения средних размеров частиц. В табл. 2 сопоставлены средние диаметры частиц Mo₅B₂, оцененные из данных электронно-микроскопических исследований, профильного анализа дифрактограмм, а также по результатам измерения удельной поверхности. Как следует из представленных данных, химический состав и природа ионного расплава не влияют на размер и форму частиц Mo₂B₅: во всех рассмотренных случаях он близок к 30 нм. Размер ОКР Mo₂B₅ оказался в два раза ниже — ~13–16 нм, т.е. частицы порошка Mo₂B₅ состоят из нескольких кристаллитов.

Таким образом, наблюдаемое явление переноса В на Мо в ионных расплавах KCl, KBr, Na₂B₄O₇ и 50 мол.% NaCl–50 мол.% KCl, согласно данным [18, 19], можно объяс-

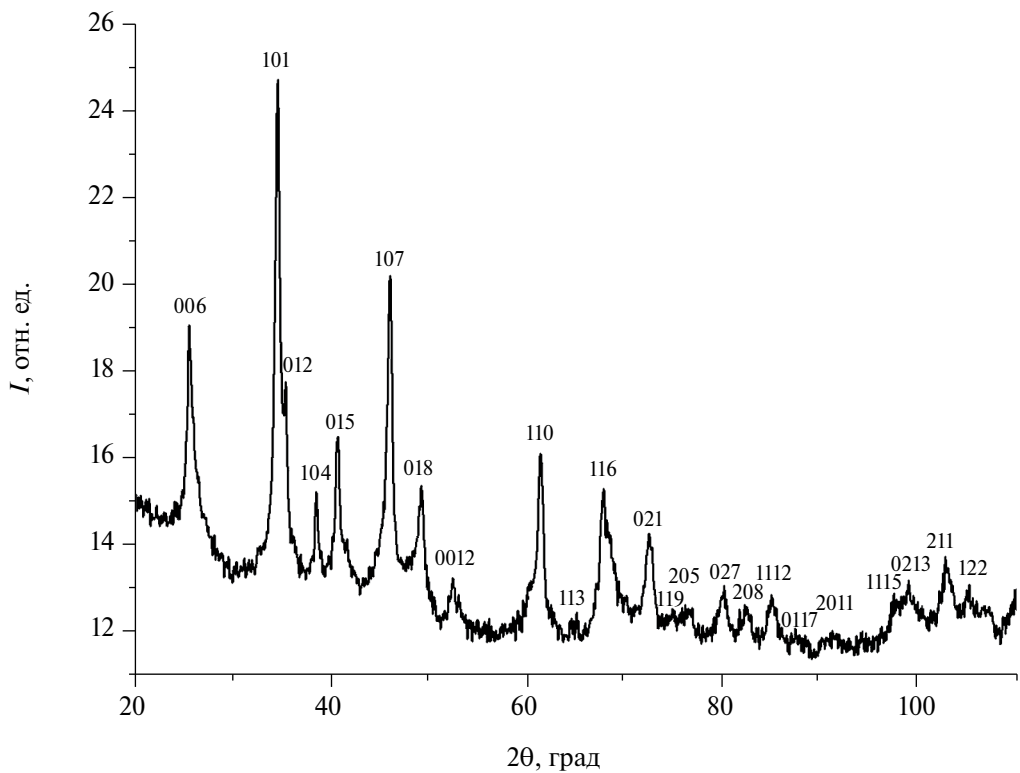
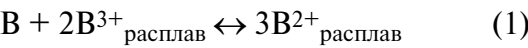


Рис. 1. Дифрактограмма наночастиц Mo₂B₅, полученных в ионном расплаве KBr.

нить образованием ионов низшей валентности B²⁺ по схеме



и затем их взаимодействием с Mo с образованием Mo₂B₅ по схеме

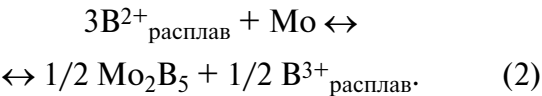


Таблица 2. Средний диаметр частиц, полученных при взаимодействии Mo и B в мольном соотношении 2 : 5 при температурах 750–850°С, давлении водорода 0.2–1.5 МПа и времени взаимодействия 28 ч в различных ионных расплавах

Ионный расплав	Средний диаметр частиц, оцененный из данных СЭМ, нм	ОКР D_{hkl} , нм	Средний диаметр частиц, оцененный из $S_{уд}$, нм
KBr	~32	~15	~30 ($S_{уд} = 27 \text{ м}^2/\text{г}$)
50 мол.% NaCl– 50 мол.% KCl	~30	~14	~32 ($S_{уд} = 25 \text{ м}^2/\text{г}$)
KCl	~28	~13	~31 ($S_{уд} = 26 \text{ м}^2/\text{г}$)
Na ₂ B ₄ O ₇	~33	~16	~34 ($S_{уд} = 24 \text{ м}^2/\text{г}$)

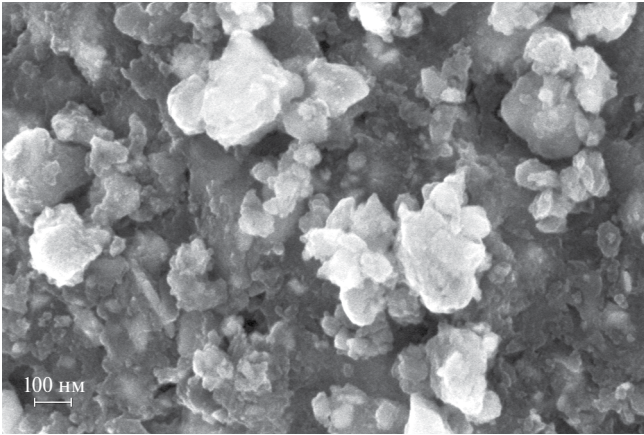


Рис. 2. Электронная микрофотография наночастиц Mo₂B₅, полученных в ионном расплаве KBr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемая методика синтеза пентаборида димолибдена по сравнению с рассмотренными выше способами получения, например механохимическим и прямым взаимодействием молибдена и бора, сочетает в себе их преимущества и лишена большинства их недостатков. Кратковременная активация смеси порошков молибдена и бора в планетарной шаровой мельнице и применение ионных расплавов KCl, KBr, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 50 мол.% NaCl–50 мол.% KCl в качестве среды для синтеза Mo_2B_5 из порошков Mo и B в атмосфере водорода позволяют снизить температуру синтеза и получать однофазный пентаборид димолибдена с наночастицами, близкими к сферическим, со средним диаметром ~30 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках темы Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер 124013000692-4) с использованием оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Металлургия, 1991. 368 с.
2. Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065. <https://doi.org/10.1021/cr400020d>
3. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2016. 107 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25331-2>
4. Jothi P.R., Zhang Y., Scheifers J.P., Park H., Fokwa B.P.T. Molybdenum Diboride Nanoparticles as a highly Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction // *Sustainable Energy Fuels*. 2017. V. 1. P. 1928–1934. <https://doi.org/10.1039/c7se00397h>
5. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
6. Yamauchi A., Yoshimi K., Kurokawa K., Hanada S. Synthesis of Mo–Si–B *In Situ* Composites by Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 434–435. P. 420–423. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.218>
7. Kuznetsov S.A., Rebrov E.V., Mies Martijn J.M., de Croon Mart H.J.M., Jaap Schouten Jaap C. Synthesis of Protective Mo–Si–B Coatings in Molten Salts and Their Oxidation Behavior in an Air–Water Mixture // *Surface Coat. Technol.* 2006. V. 201. P. 971–978. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.01.003>
8. Портной К.И., Ромашов В.М. Бинарные диаграммы состояния ряда элементов с бором // *Порошковая металлургия*. 1972. № 5. С. 48–56.
9. Портной К.И., Левинский Ю.В., Ромашов В.М., Мордвин О.А., Левинская М.Х. Диаграмма состояния системы молибден–бор // *Изв. АН СССР. Металлы*. 1967. № 4. С. 171–178.
10. Li Y., Fan Y., Chen Y. A Novel Route to Nanosized Molybdenum Boride and Carbide and/or Metallic Molybdenum by Thermo-Synthesis Method from MoO_3 , KBH_4 , and CCl_4 // *J. Solid State Chem.* 2003. V. 170. P. 135–141.
11. Camurlu H.E. Preparation of Single Phase Molybdenum Boride. // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 5431–5436. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.083>
12. Klesnar H., Aselage T.L., Morosin B., Kwei G.H., Lawson A.G. The Diboride Compounds of Molybdenum: MoB_{2-x} and $\text{Mo}_2\text{B}_{5-y}$ // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 241. P. 180–186.
13. Горшков В.А., Сачкова Н.В., Хоменко Н.Ю. Получение литого Mo_2B_5 методом СВС-металлургии // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 11. С. 1256–1262. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18120059>
14. Kudaka K., Iizumi K., Sasaki T., Okada S. Mechanochemical Synthesis of MoB_2 and Mo_2B_5 // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 315. P. 104–107.
15. Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мацера В.Е., Васильковская М.А.,

- Уварова И.В.* Особенности формирования диборидов переходных металлов IV–VI в процессе механохимического синтеза // Порошковая металлургия. 2014. № 9/10. С. 24–32.
16. *Wang Y., Mayorga-Martinez C.C., Chia X., Sofer, Latiff N.M., Pumera M.* Bipolar Electrochemistry as a Simple Synthetic Route toward Nanoscale Transition of Mo_2B_5 and W_2B_5 for Enhanced Hydrogen Evolution Reaction // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 14. P. 12148–12159. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01251>
17. *Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I.* High-Temperature Electrochemical Synthesis of Carbides, Silicides and Borides of VI-Group Metals in Ionic Melts // *J. Appl. Electrochem.* 2002. V. 32. P. 573–579.
18. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
19. *Винокуров А.А., Ковалев Д.Ю., Нигматулина Г.Р., Коробов И.И., Дремова Н.Н., Калинин Г.В., Иванов А.В., Шилкин С.П.* Образование наночастиц диборида тантала при взаимодействии аморфного бора с танталом в ионных расплавах // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 6. С. 597–602. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23060052>
20. *Фокин В.Н., Троицкая С.Л., Фокина Э.Э., Румынская З.А., Шилкин С.П.* О взаимодействии гидрида титана с кислородом // *Журн. общ. химии.* 1992. Т. 62. Вып. 8. С. 1719–1725.
21. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // *Журн. общ. химии.* 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249–1252.
22. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
23. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* / Eds. Wagner C.D. et al. Minnesota: Eden Prairie, 1979. 192 p.
24. *Baltrusaitis J., Mendoza-Sanchez B., Fernandez V., Veenstra R., Dukstiene N., Roberts A., Fairley N.* Generalized Molybdenum Oxide Surface Chemical State XPS Determination Via Informed Amorphous Sample Model // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 326. P. 151–161. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.077>
25. *Алешин В.Г., Харламов А.Н., Чудинов М.Г.* Изучение поверхностного состояния тугоплавких соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. № 4. С. 672–676.

УДК 667.622.1

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

© 2024 г. Л. Г. Герасимова*, Ю. В. Кузьмич, Е. С. Щукина, Н. А. Яковлева

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

**e-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

Поступила в редакцию 25.01.2024 г.

После доработки 18.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

Приведены результаты исследований по полезному использованию одного из техногенных отходов поликомпонентного минерального состава, который получается при обогащении апатит-нефелиновых руд. Методом высокоэнергетической обработки минеральной смеси в планетарной шаровой мельнице получен тонкодисперсный порошок. При этом изучен процесс диспергирования минеральных компонентов смеси в зависимости от основных параметров процесса: скорости вращения барабана, отношения массы шаров и порошка, продолжительности измельчения. Показано, что в “жестких” условиях измельчения разрушение хрупких частиц минералов сфена и эгирина замедляется благодаря пластичности частиц минералов апатита и нефелина, что снижает эффективность высокоэнергетической обработки, направленной на повышение дисперсности и удельной поверхности частиц измельченного материала. Отмечено, что в процессе диспергирования происходят не только снижение размера минеральных частиц, но и изменение оптических свойств за счет аморфизации их поверхности. Это позволяет использовать механически активированный порошок в качестве прекурсора при получении цветных атмосферостойких пигментных наполнителей для строительных и лакокрасочных материалов взамен дорогостоящих синтетических аналогов.

Ключевые слова: техногенный отход, минеральная смесь, измельчение, диспергирование, поверхностная аморфизация, размер кристаллитов, тонкодисперсный пигментный наполнитель

DOI: 10.31857/S0002337X24070141, EDN: LQMUUU

ВВЕДЕНИЕ

Сухое механическое измельчение в мельницах различного типа — сложный процесс, контролируемый множеством параметров. В определенных условиях измельчение сопровождается уменьшением размера частиц, механической активацией твердой фазы, ионизацией и аморфизацией их поверхности, а иногда и твердофазным взаимодействием между компонентами, входящими в ее состав [1, 2]. В перечень параметров, от которых зависит эффективность работы измельчителей, входят: тип и конструкция используемого оборудования, скорость вра-

щения барабана мельницы, характеристика мелющей среды, коэффициент заполнения рабочего объема мельничного контейнера, соотношение масс шаров и измельчаемого материала, рабочая атмосфера в объеме мельничного сосуда и др. Значительное влияние на процесс измельчения оказывают состав и свойства исходного материала.

Процесс измельчения, в частности в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах, основан на деформации частиц материала. При этом растет число дислокаций, вакансий, дефектов упаковки и увеличивается количество границ зерен; все это

Таблица 1. Твердость и плотность компонентов минеральной смеси

Компонент	сфен CaTiSiO_5	эгирин $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	нефелин $\text{KNa}_2[\text{AlSiO}_4]_4$
Твердость	6.0	6.5	5.0	5.0
Плотность, г/см ³	3.40–3.54	3.5–3.54	3.14–3.21	2.55–2.66

в свою очередь приводит к ускорению взаимной диффузии в случае обработки смесей, состоящих из различных компонентов. Диффузия усиливается из-за утоньшения компонентов — как следствие, сокращения диффузионных расстояний и увеличения площади контактной поверхности частиц [3].

В обзоре [4] рассмотрены механизмы измельчения хрупких материалов. Один из вариантов механизма включает следующую последовательность происходящих при этом процессов: смешение компонентов, поверхностное плавление в результате удара частиц с образованием твердого раствора. Высказано также предположение, что повышение температуры при ударе может вызвать не только точечное плавление на поверхности частиц, но и усиление деформации. Оба эти механизма возможны при реализации процесса измельчения в пластично-хрупких системах [5]. По мнению многих авторов, измельчение в высокоэнергетических планетарных мельницах хрупких материалов может сопровождаться образованием твердых растворов, аморфных соединений [6]. Таким образом, этот способ измельчения материала является наиболее универсальным, экономически и экологически выгодным процессом, который можно использовать для синтеза материалов [5, 7]. Однако процесс этот сложно регулировать из-за взаимосвязи влияющих на него параметров. Дополнительные трудности в изучении процесса измельчения связаны с использованием поликомпонентных систем [8, 9].

Цель работы — выбор и оптимизация параметров процесса измельчения смеси минералов с различными физическими свойствами для последующего использования измельченного материала в качестве эффективного наполнителя строительных и лакокрасочных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В составе комплексных Хибинских апатит-нефелиновых руд (АНР) помимо основных компонентов содержится около 3% минерала сфена (титаносиликата кальция — CaTiSiO_5) [10, 11]. В настоящее время по ряду причин комплексная переработка АНР не осуществляется. Поэтому после нефелиновой флотации твердый отход в виде минеральной смеси отправляется в отвал [12].

Для проведения исследований авторы в качестве исходного объекта использовали этот техногенный отход. Минеральная смесь представляет собой порошок серо-коричневого цвета (рис. 1), в состав которого входят следующие основные минеральные компоненты, мас. %: сфен — 57.5, эгирин — 25, апатит — 8.0, нефелин — 9.5, а также примеси титаномагнетита, полевых шпатов. Состав смеси по основным оксидам, мас. %: TiO_2 — 28.5, CaO — 17.37, SiO_2 — 30.07, P_2O_5 — 3.86, Al_2O_3 — 2.77, Fe_2O_3 — 3.2. В табл. 1 приведены показатели твердости (по Моосу) и плотности основных компонентов минеральной смеси [13].

Перед началом экспериментов порошок тщательно перемешивали в смесителе типа

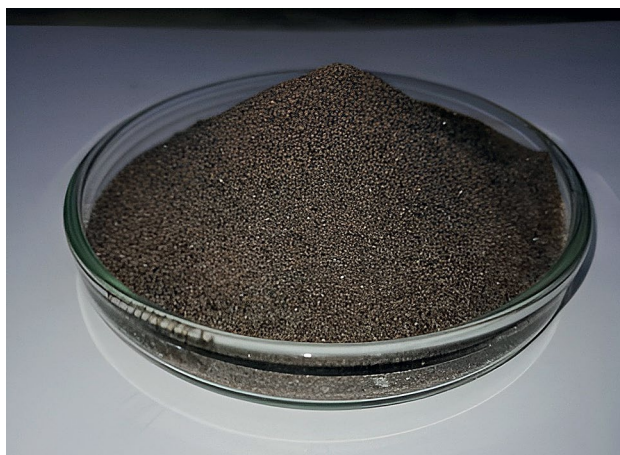


Рис. 1. Техногенный отход — минеральная смесь.

“пьяная бочка”, после чего навеску порошка загружали в мельничные сосуды из хромированной закаленной стали объемом 45 мл вместе с шарами диаметром 10 мм. Соотношение массы шаров и порошка (Ш : П) изменяли в пределах: 5–20 : 1. Эксперименты выполняли в планетарной шаровой мельнице Fritsch GmbH Pulverisette-7 (рис. 2) при скоростях вращения барабана 300, 500 и 700 об./мин для каждого из вариантов Ш : П. Для каждой комбинации отношения Ш : П и скорости вращения барабана использовали три варианта продолжительности высокоэнергетического шарового измельчения: 30, 60 и 90 мин. Для предотвращения перегрева мельничных сосудов в ходе измельчения смеси через каждые 30 мин процесс обработки прерывали с целью охлаждения мелющей среды и измельчаемого материала. По завершению обработки сосуды вскрывали и материал выгружали.

Измельченный материал подвергали фазовому анализу с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Mini-Flex-600 с CuK_α -излучением. Параметры

съемки: режим сканирования – 1D (Скан); скорость – 5 град/мин; ширина сканирования – 0.01° ; ось сканирования – $\theta/2\theta$; диапазон сканирования – 6° – 90° . Площадь удельной поверхности определяли с помощью анализатора Flowsorb II 2300. Морфологию частиц до и после высокоэнергетической обработки изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM LEO-420.

Измельченную в оптимальных условиях минеральную смесь использовали для получения цветного наполнителя строительных и лакокрасочных материалов. При этом учитывали тот факт, что при механическом воздействии происходят диспергирование частиц, разрыхление их поверхностного слоя. В связи с этим они могут необратимо адсорбировать неорганические и органические вещества, в частности красители [14]. Окрашивание порошка проводили в процессе измельчения, добавляя краситель в количестве 5 мас.% в минеральную смесь через 30 мин после начала процесса. Свойства полученного при этом пигментного наполнителя определяли по методикам, приведенным в монографии [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фракционный состав исходной минеральной смеси определяли с помощью ситового вибрационного грохота Fritsch GmbH Analysette 18. Результаты ситового анализа в виде гистограммы распределения частиц смеси по размерам приведены на рис. 3.



Рис. 2. Планетарная шаровая мельница Fritsch GmbH Pulverisette-7.

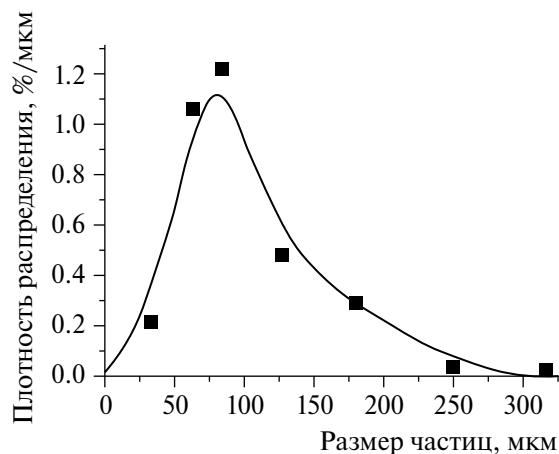


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам.

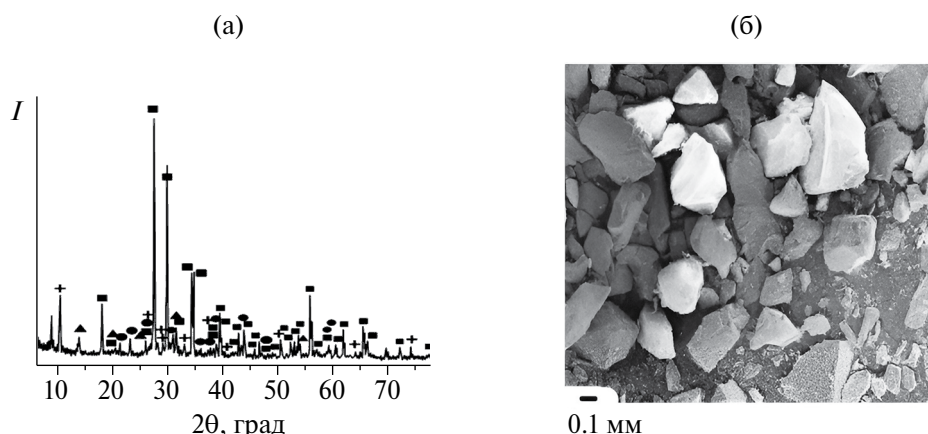


Рис. 4. Характеристика исходной минеральной смеси: а — дифрактограмма (■ — сфен, + — эгирин, ● — нефелин, ▲ — апатит); б — РЭМ-изображение частиц.

Основная масса исходной смеси (около 70%) представлена фракцией частиц размером 100–250 мкм, примерно 20% — частицы менее 70 мкм.

На рис. 4 приведены дифрактограмма и РЭМ-изображение частиц исходной минеральной смеси.

По данным РЭМ, исследуемый образец состоит из частиц с размером от 20 до 200 мкм, которые имеют ярко выраженный осколочный вид. Минералы сфен и эгирин имеют достаточно близкие значения твердости 6–6.5, а твердость минералов апатита и нефелина 5. В связи с этим в режиме вы-

сокоэнергетической обработки поверхностные изменения частиц “мягких” минералов, в частности аморфизация их поверхности, будут протекать интенсивнее, чем у частиц “твердых” минералов [16]. С уменьшением размера такие частицы могут вести себя как пластичные, что препятствует дальнейшему уменьшению их размера [17].

Наши последующие исследования связаны с изучением влияния рабочих параметров измельчения на фазовый и дисперсный составы образующихся при этом порошков.

На рис. 5, 6 представлены дифрактограммы образцов, полученных в различных усло-

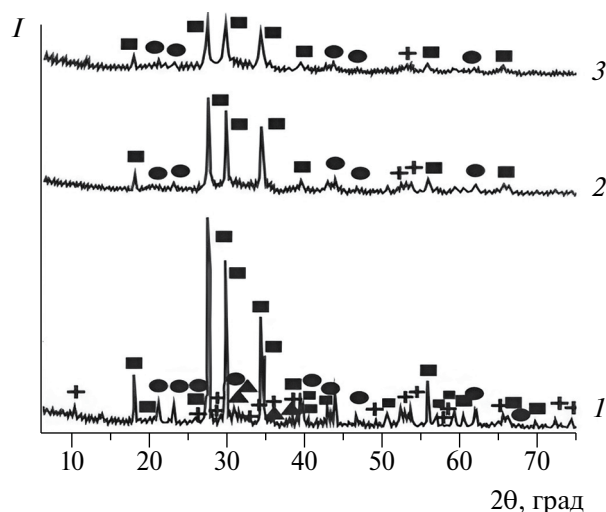


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов измельчения, полученных при различных скоростях вращения: 1 — 300, 2 — 500, 3 — 700 об./мин; отношение масс Ш : П = 10 : 1, время измельчения — 60 мин (■ — сфен, + — эгирин, ● — нефелин, ▲ — апатит).

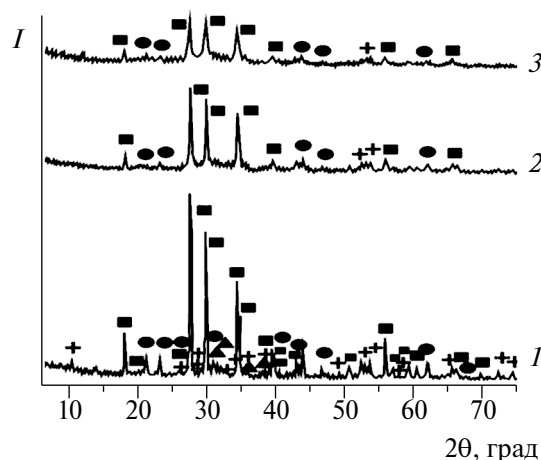


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов измельчения, полученных при различных отношениях масс Ш : П: 1 — 5 : 1, 2 — 10 : 1, 3 — 15 : 1; время измельчения — 90 мин, скорость вращения — 700 об./мин (■ — сфен, + — эгирин, ● — нефелин, ▲ — апатит).

виях механической обработки в шаровой планетарной мельнице.

Основываясь на результатах дифракционного анализа, можно констатировать, что по мере увеличения подводимой энергии к обрабатываемому материалу (скорости вращения барабана и отношения Ш : П) наблюдается уменьшение интенсивности пиков фаз, входящих в состав исследуемых образцов. Это обусловлено уменьшением размера частиц и изменением их морфологии вследствие аморфизации поверхности, а также возможностью проникновения частиц мягких минералов, в частности апатита и нефелина, в трещины и поры твердых минералов, образующиеся в процессе измельчения в результате разрушения кристаллических сростков и вследствие разогрева поверхности. Если на дифрактограммах сфен из-за массового преобладания определяется во всех образцах, то пиков эгирина и нефелина становится меньше, а пики апатита практически исчезают. По сравнению с дифрактограммой исходной смеси во всех случаях происходят снижение интенсивности и увеличение уширения всех наблюдаемых рефлексов вследствие изменения морфологии частиц исследуемого порошка. Из-за поликомпонентного исходного состава исследуемого материала и значительного морфологического изменения поверхности его частиц данные дифрактограмм можно трактовать лишь ориентировочно.

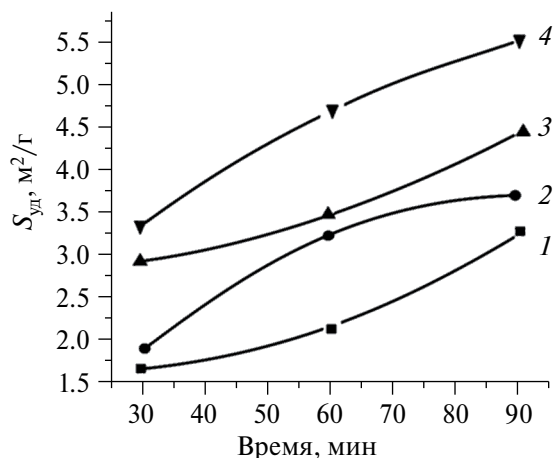


Рис. 7. Изменение удельной поверхности измельченного продукта в зависимости от отношения масс Ш : П: 1 – 5 : 1, 2 – 10 : 1, 3 – 15 : 1, 4 – 20 : 1, а также времени обработки; скорость вращения барабана – 300 об./мин.

Делая вывод по результатам РФА, можно расположить параметры в следующей последовательности по степени влияния на процесс измельчения: скорость вращения барабана > массовое отношение Ш : П > время измельчения.

Для обоснования процесса диспергирования частиц минеральной смеси использовали величину удельной поверхности образцов, полученных измельчением при различной механической нагрузке (по скорости вращения барабана и отношению масс Ш : П). Зависимости изображены на рис. 7, 8.

Отмечено, что при скорости вращения барабана 300 об./мин удельная поверхность монотонно возрастает с увеличением времени измельчения. Причем ее величина выше, если измельчение происходит при большей массе шаров. При скорости 700 об./мин увеличение отношения Ш : П от 5 : 1 до 20 : 1 сопровождается резким снижением удельной поверхности после 30 мин измельчения. Уменьшение удельной поверхности при снижении массы шаров начинается после 45–50 мин измельчения. Это обусловлено тем, что в “жестких” условиях механического воздействия на частицы минеральной смеси наблюдается процесс консолидации образующихся мелких частиц в плотные агломераты с низкой пористостью и, соответственно, с маленькой удельной поверхностью.

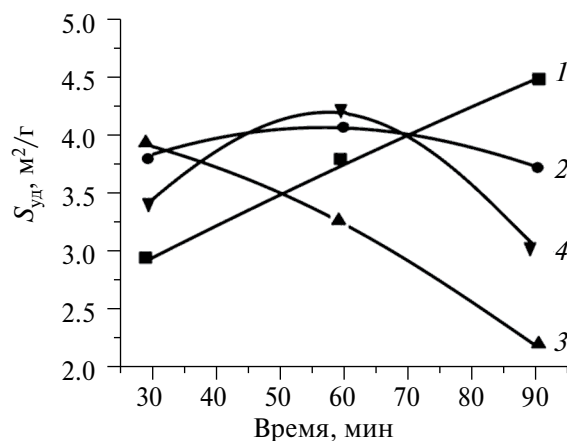


Рис. 8. Изменение удельной поверхности измельченного продукта в зависимости от отношения масс Ш : П и времени обработки, скорость вращения барабана – 700 об./мин; 1–4 – см. подп. к рис. 7.

Более наглядно результаты исследований в поликомпонентной твердофазной системе в условиях измельчения изображены в виде диаграмм. В частности, в прямоугольной системе координат, где ось

абсцисс — время (мин), а ось ординат — массовое отношение Ш : П, изображены проекции изолиний одного из показателей свойств порошка — удельной поверхности (рис. 9 и 10).

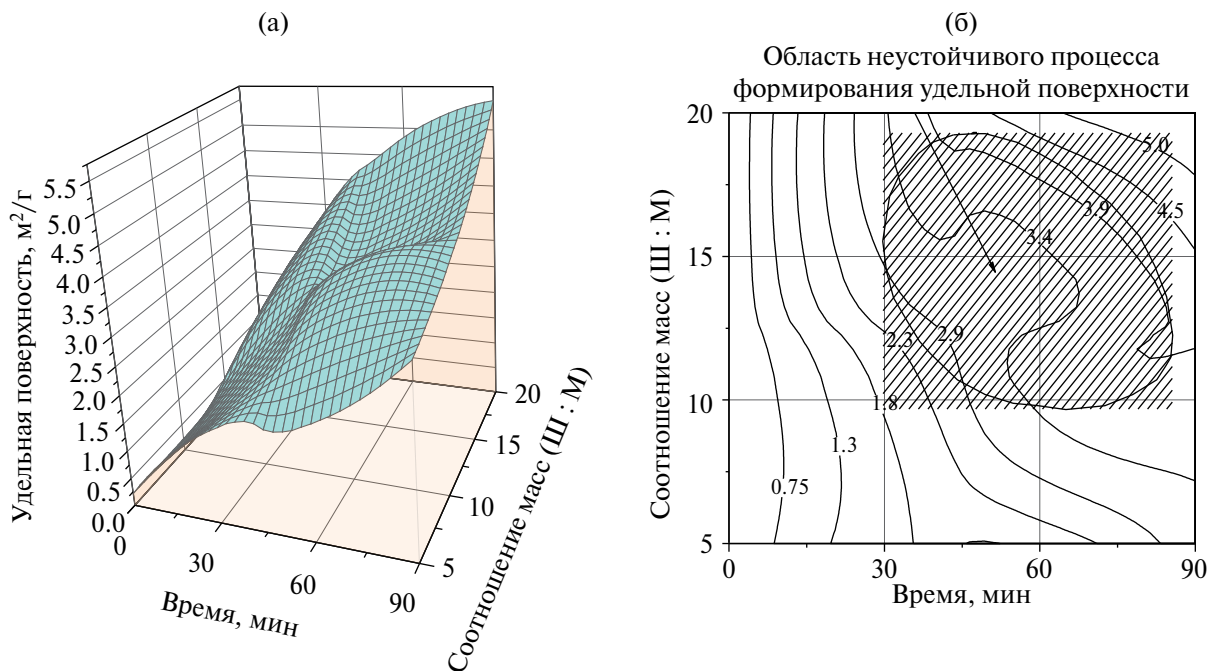


Рис. 9. Изменение удельной поверхности измельченной смеси при скорости вращения 300 об./мин в зависимости от соотношения Ш : П и времени измельчения.

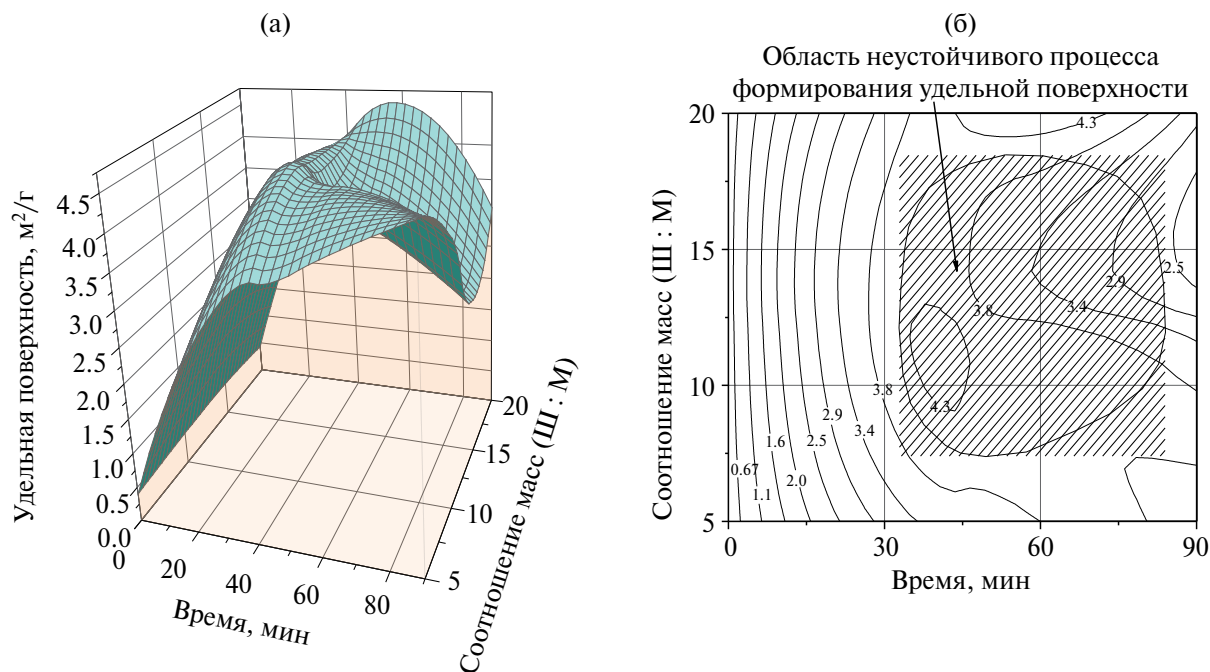


Рис. 10. Изменение удельной поверхности измельченной смеси при скорости вращения 700 об./мин в зависимости от соотношения Ш : П и времени измельчения.

Выделенная область (заштрихована) на рис. 9 соответствует условиям измельчения минеральной смеси — 300 об./мин и 30–80 мин, не обеспечивающим формирование поверхности частиц твердой фазы со стабильной величиной удельной поверхности. Повышение энергетического воздействия на частицы за счет повышения скорости вращения барабана до 700 об./мин сопровождается понижением удельной поверхности за счет слипания частиц и их дезактивацией за счет образования агломератов.

Следует отметить, что при измельчении, особенно при повышенной скорости вращения барабана мельницы, возможно загрязнение материала за счет “натира” со стенок мельничного стакана. Однако заметного изменения цвета получаемого порошка не отмечено. Это можно объяснить тем, что объект исследования имеет значительный темный оттенок и процесс измельчения протекает в окислительной среде.

На рис. 11, 12 в виде РЭМ-изображений представлена морфология образцов, полученных с помощью планетарной мельницы в различных условиях измельчения. При скорости вращения 300 об./мин, соотношении Ш : П = 5 : 1 и продолжительности измельчения 60 мин (рис. 11) происходят заметные морфологические изменения частиц, уменьшение их размера до 1–3 мкм и осветление поверхности. При этом отмечена их склонность к образованию рыхлых

агломератов. По мере увеличения подводимой энергии к измельчаемому материалу (рис. 12) наблюдается образование преимущественно плотных агломератов размером около 1 мкм. Величина удельной поверхности при этом понижается.

Для проведения оценочного расчета размеров кристаллитов (ОКР) был использован экстраполяционный метод Вильямсона–Холла [18], суть которого заключается в построении зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos\theta]/\lambda$ принятых к расчету рефлексов (hkl) от значения вектора рассеяния $\epsilon = (2\sin\theta)/\lambda$. В предположении, что суммарное уширение определяется размерным и деформационным уширением, были проведены необходимые вычисления. В работе [19] подробно описана последовательность расчетных процедур по определению среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$, руководствуясь которыми вычислены размеры кристаллитов сфена как объекта смеси, превосходящего по массе другие компоненты, по рефлексам 21-1, 32-2, 43-3 на всех рентгеновских дифрактограммах. На рис. 13 показан пример построения зависимости приведенного уширения ($\beta^*(2\theta)$) от вектора рассеяния (ϵ), а на рис. 14 представлены результаты вычисления зависимости размера кристаллитов (ОКР) сфена от времени измельчения и скорости вращения.

По мере увеличения подводимой энергии к материалу смеси происходит уменьше-

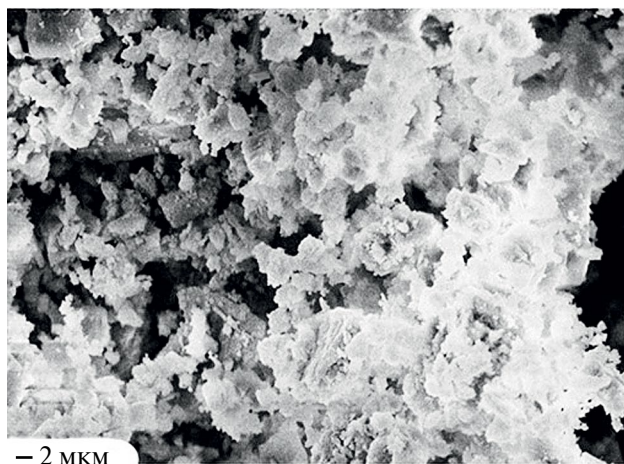


Рис. 11. РЭМ-изображение образца, измельченного при скорости вращения 300 об./мин; соотношение Ш : П = 5 : 1, время измельчения — 60 мин.

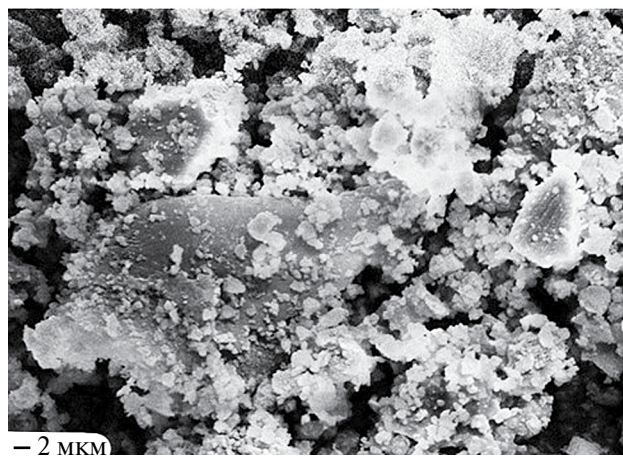


Рис. 12. РЭМ-изображение образца, измельченного при скорости вращения 700 об./мин; соотношение Ш : П = 5 : 1, время измельчения — 60 мин.

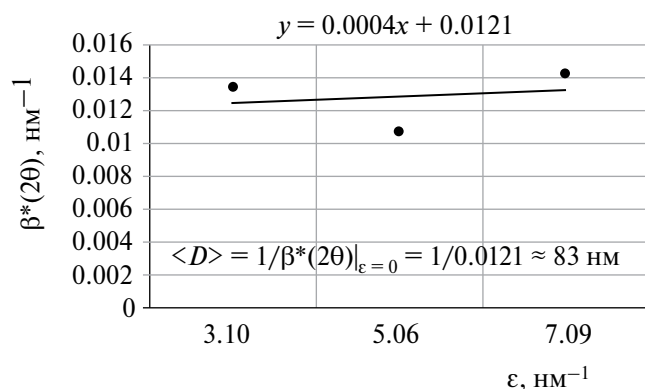


Рис. 13. Оценка размера кристаллитов $\langle D \rangle$ исходного сфена по экстраполяционному уравнению на основе зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ рефлексов от величины вектора рассеяния.

ние интенсивности рефлексов и их уширение. Размер кристаллитов сфена монотонно уменьшается, при этом на степень уменьшения размера оказывает влияние величина подведенной энергии, которая определяется скоростью вращения, временем измельчения и соотношением массы шаров к массе обрабатываемого материала.

Полученные измельченные минеральные порошки предполагалось использовать в качестве атмосферостойких пигментных наполнителей для строительных или лакокрасочных материалов, которые должны обладать достаточной поверхностной активностью при размере частиц до 1 мкм для обеспечения хороших показателей по адгезии с органическими и неорганическими ингредиентами получаемых продуктов. Поэтому из всей серии экспериментов были выбраны условия обработки минеральной смеси, обеспечивающие достижение перечисленных характеристик: отношение масс Ш : П = 10 : 1, скорость вращения барабана — 300–400 об./мин, время измельчения — не более 60 мин. В указанных условиях наработана партия продукта (рис. 15(а)) и цветные модификации (рис. 15(б) и 15(в)) на ее основе. Для цветового модифицирования выбраны промышленные минеральные пигменты: железоокисный красный марки R130, содержание Fe_2O_3 — 98 мас.% и триоксид хрома, содержание Cr_2O_3 — 98 мас.%, расход

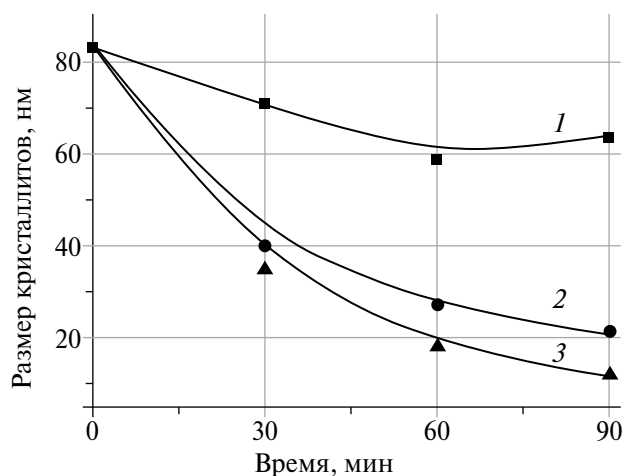


Рис. 14. Зависимости размера кристаллитов (ОКР) сфена от продолжительности измельчения при отношении масс Ш : П = 20 : 1 и скорости вращения: 1 — 300, 2 — 500, 3 — 700 об./мин.

которых составлял 5 мас.% по отношению к массе измельченного продукта. Модификатор вводили в состав минеральной смеси в процессе ее измельчения примерно через 30 мин после начала процесса. Разработанный способ получения пигментного наполнителя запатентован [20].

Свойства пигментных наполнителей соответствуют следующим показателям: pH водной вытяжки — 7.1–7.9, содержание ВРС (водорастворимые соединения) — 0.3–1.2 мас.%, укрывистость — 82–97 г/м², маслосъемность — 18–25 г/100 г порошка.

С использованием опытных образцов цветного пигментного наполнителя приготовлены водно-дисперсионные фасадные краски, обладающие хорошими малярно-техническими характеристиками, близкими к ГОСТ 28196-89 (марка краски ВД-КЧ-183), которые используют для наружной

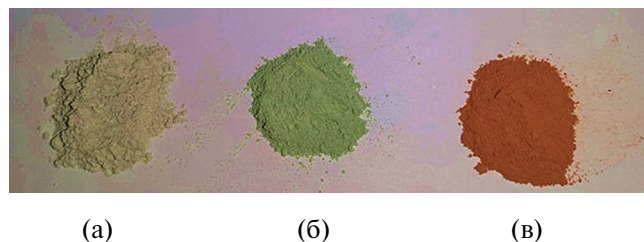


Рис. 15. Цвет пигментных наполнителей, полученных из измельченной минеральной смеси: а — исходный, б — с добавкой Cr_2O_3 , в — с добавкой Fe_2O_3 (расход цветных модификаторов — 5 мас.%).



Рис. 16. Вид фасадной краски на бетонной поверхности.

окраски зданий и сооружений, в том числе и бетонных (рис. 16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что эффективность диспергирования частиц смеси, состоящей из минералов с различной твердостью, в процессе ее высокоэнергетической обработки в шаровой планетарной мельнице зависит от параметров измельчения в следующей последовательности: скорость вращения барабана $>$ отношение $\text{Ш} : \text{П} >$ время измельчения.

На основании анализа данных по удельной поверхности образцов, полученных измельчением при различной механической нагрузке, не удается однозначно описать процесс диспергирования частиц минеральной смеси. Отмечено, что при скорости вращения 300 об./мин и соотношении $\text{Ш} : \text{П} = 5 : 1$ происходят интенсивное разрушение первичных кристаллических агрегатов (сростков) и заметная морфологическая трансформация поверхности частиц, за счет чего образуются рыхлые агломераты. При механической нагрузке 700 об./мин механизм диспергирования направлен на образование индивидуальных частиц в виде агломератов. Это является причиной снижения удельной поверхности.

С использованием метода Вильямсона–Холла проведен оценочный расчет размера кристаллитов (ОКР) сфена, преобладающего в исходной минеральной смеси, и показана динамика его изменения в зависимости от интенсивности подводимой энергии.

Разработаны условия твердофазного способа переработки минеральной смеси, являющейся техногенным отходом обогащения АНР, с получением минерального

пигментного наполнителя. Предложены параметры эффективного проведения процесса диспергирования частиц: скорость вращения барабана не более 300–400 об./мин, отношение масс $\text{Ш} : \text{П} = 5–10 : 1$, время измельчения – 60 мин.

Модифицированием цветными пигментами механоактивированного минерального продукта получены опытные образцы пигментного наполнителя и приготовлены водно-дисперсионные краски со свойствами на уровне традиционных атмосферостойких марок, предназначенных для использования в суровых климатических условиях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gilman J.J.* Mechanochemistry // *Science*. 1996. V. 274. P. 65.
<https://doi.org/10.1126/science.274.5284.65>
2. *Boldyrev V.V.* Mechanical Activation of Solids and Its Application to Technology // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 83. P. 821–829.
3. *Koch C.C.* The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition: A Review // *Nanostruct. Mater.* 1993. V. 2. № 2. P. 109–129.
[https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90016-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90016-5)
4. *Davis R.M., McDermott B.T., Koch C.C.* Mechanical Alloying of Brittle Materials // *Metall. Trans. A*. 1988. V. 19. P. 2867–2874.
<https://doi.org/10.1007/bf02647712>
5. *McDermott B.T., Koch C.C.* Preparation of Beta Brass by Mechanical Alloying of Elemental Copper and Zinc // *Scr. Metall.* 1986. V. 20. № 5. P. 669–672.
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90487-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90487-4)
6. *Sánchez J.L., Navarro E., Rodríguez-Granado F. et al.* Multiphase Materials Based on the $\text{Fe}_{73.9}\text{Si}_{15.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{6.6}$ Alloy Obtained by Dry and Wet High-energy Ball Milling Processes // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 864. P. 158136.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158136>

7. *Zhang D.L.* Processing of Advanced Materials Using High-energy Mechanical Milling // *Prog. Mater. Sci.* 2004. V. 49. P. 537–560.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00034](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00034)
8. *Suryanarayana C.* Mechanical Alloying and Milling // *Prog. Mater. Sci.* 2001. V. 46. № 1–2. P. 1–184.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
9. *Зырянов В.В.* Механохимический синтез сложных оксидов // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 2. С. 107–137.
<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n02ABEH003709>
10. *Плешаков Ю.В., Алексеев А.И., Брыляков Ю.Е., Николаев А.И.* Технология комплексного обогащения апатито-нефелиновых руд // *Обогащение руд.* 2004. № 2. С. 15–17.
11. *Брыляков Ю.Е.* Перспективы комплексного использования апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений // *Обогащение руд.* 2005. № 3. С. 28–31.
12. *Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.* Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials // *Materials.* 2022. V. 15(5). P. 1922.
<https://doi.org/10.3390/ma15051922>
13. *Кривуля С.В., Соловьев В.О., Терещенко В.А., Фык И.М., Щербина В.Г.* Справочник по геологии. Харьков: Колорит, 2013. 328 с.
14. *Gerasimova. L.G., Shchukina E.S., Kiselev Yu.G.* Preparation of Functional Materials from Raw Materials with a Low Amount of Titanium // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 5. P. 908–914.
<https://doi.org/10.1134/S0040579522310025>
15. *Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н.* Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2011. 237 с.
16. *Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П.* Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции // *Коллоидный журн..* 2012. Т. 74. № 6. С. 710–720.
17. *Gerasimova L.G., Kuzmich Yu.V., Yakovleva N.A., Shchukina E.S.* Grinding the Components of a Mineral Mixture in a High-energy Planetary Ball Mill // *VI Int. Conf. “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”.* Novosibirsk. 2022. P. 175.
18. *Гусев А.И., Курлов А.С.* Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
19. *Williamson G.K., Hall W.H.* X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram // *Acta Metall.* 1953. V. 1. № 1. P. 22–31.
20. *Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Кузьмич Ю.В.* Способ переработки пенного продукта апатито-нефелиновой флотации. Пат. РФ № 2809816. ФИЦ КНЦ РАН. №2023111036/05; заявл. 27.04.2023, опубл. 19.12.2023, Бюл. № 35.