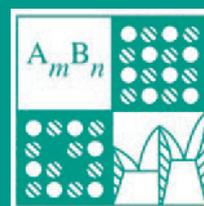


Том 60, Номер 8

ISSN 0002-337X  
Август 2024



# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАУКА

— 1727 —

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 8, 2024

Влияние термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердого раствора $\text{Vi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ <i>n</i> -типа проводимости, полученного методом экструзии <i>В. А. Юрьев, А. Г. Чуйко, Ю. Е. Калинин, А. А. Гребенников, М. А. Каширин</i>	909
Исследование карбида титана, полученного из титансодержащего концентрата в комбинированной плазменной установке с СВЧ-воздействием <i>Д. И. Балахонов, С. В. Николенко, Л. А. Коневцов</i>	920
Сравнение пористой структуры кальциетермических и магниетермических порошков ниобия и тантала <i>В. М. Орлов, М. В. Крыжанов</i>	933
Бионеорганический катализатор для аэробного окисления углеводов <i>Э. Б. Зейналов, Э. Р. Гусейнов, С. К. Шарифова, А. Б. Гусейнов, Ф. А. Абдуллаева, Э. И. Сулейманова</i>	946
Стохастическое моделирование кинетики гидратации $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ <i>С. В. Арасланкин, О. В. Нипрук</i>	953
Синтез гетероструктур $\text{AlGaInSbP/InP}(100)$ из раствора-расплава методом зонной перекристаллизации градиентом температуры и их свойства <i>Л. С. Лунин, М. Л. Лунина, А. В. Донская</i>	963
Раствор-расплавная кристаллизация, термическая стабильность и люминесцентные свойства кристаллов $\text{RAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ ( $\text{R} = \text{La-Nd}$ ) <i>В. В. Мальцев, Е. В. Копорулина, Е. А. Волкова, А. Е. Афанасьев, Н. С. Упорова, А. И. Жилева</i>	974
Стандартные энтальпии образования сложных оксидов $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ и $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ <i>О. А. Замятин, Д. А. Лексаков, З. К. Носов, И. Г. Федотова, М. В. Краснов, Е. М. Титова, А. А. Сибиркин</i>	990
Создание тонких пленок $\text{YFeO}_3$ , допированного $\text{Sr}^{2+}$ , обладающих газочувствительными свойствами <i>В. Ф. Кострюков, А. С. Паршина, И. Я. Миттова</i>	1000

Длины связей и энергии An 4f-электронов в AnO <sub>2</sub> (An = Cf–Lr)	
<i>Ю. А. Тетерин, А. Е. Путков, А. Ю. Тетерин, М. В. Рыжков, К. И. Маслаков, К. Е. Иванов, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров</i>	1010
Изготовление керамики V <sub>4</sub> C/ZrV <sub>2</sub> методом карбидоборного восстановления	
<i>Т. С. Гудыма, Р. Р. Хабиров, Ю. Л. Крутский, Н. Ю. Черкасова, А. Г. Анисимов, А. О. Семенов</i>	1016
Механические свойства керамики на основе нитрида кремния со спекающей добавкой Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
<i>Н. К. Георгиу, Е. С. Жукова, А. И. Жмурин, А. И. Ганичев, М. Г. Лисаченко, М. Ю. Русин</i>	1026

---

---

УДК 669-13; 546.87/86/03

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ $n$ -ТИПА ПРОВОДИМОСТИ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

© 2024 г. В. А. Юрьев<sup>1, 2, \*</sup>, А. Г. Чуйко<sup>1</sup>, Ю. Е. Калинин<sup>2</sup>,  
А. А. Гребенников<sup>2</sup>, М. А. Каширин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО “РИФ”, ул. Дорожная, 17/2, Воронеж, 394062 Россия

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия

\*e-mail: vlad.yriev@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.06.2024 г.

После доработки 23.08.2024 г.

Принята к публикации 26.08.2024 г.

В работе проведено сравнение механических и термоэлектрических параметров сплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного зонной перекристаллизацией и экструзией. Исследовано влияние термической обработки на предел прочности и термоэлектрическую добротность твердого раствора  $n$ -типа проводимости, полученного методом экструзии. Измерены термоэлектрические параметры: коэффициент Зеебека, удельная электропроводность и теплопроводность при комнатной температуре и в интервале температур 300–430 К. Рассчитан коэффициент термоэлектрической добротности  $ZT$ . Максимальное значение  $ZT = 1.0 \pm 0.1$  при 340 К зафиксировано для образцов, полученных зонной перекристаллизацией, в то время как максимальная величина  $ZT = 0.90 \pm 0.1$  установлена для образцов, полученных экструзией. Термическая обработка в вакуумном термостате при температуре 573 К в течение 24 ч образцов, полученных экструзией, привела к росту максимальных значений  $ZT$  до  $0.96 \pm 0.1$  и предела прочности  $\sigma_b$  до 165 МПа.

**Ключевые слова:** термоэлектричество, экструзия, твердые растворы, добротность, термическая обработка, предел прочности

DOI: 10.31857/S0002337X24080018, EDN: LOYLKO

### ВВЕДЕНИЕ

Охлаждение особо нагруженных элементов в микроэлектронике играет ключевую роль при проектировании и производстве теплонагруженных электронных плат. Основным устройством для сброса тепла служат радиаторы, но в местах, где их применение технологически невозможно, используют термоэлектрические модули охлаждения (ТЭМО). Само преобразование электрической энергии в тепловую происходит на спаях ветвей из твердых растворов  $\text{Bi-Sb-Te}$  ( $p$ -типа проводимости) и  $\text{Bi-Te-Se}$  ( $n$ -типа проводимости) [1–3].

Для использования ТЭМО в микроэлектронике максимум добротности термоэлектрического материала должен быть вблизи интервала 300–380 К, а сам материал должен также обладать высокой механической прочностью [4, 5]. Использование технологии экструзии позволяет получить хорошо текстурированные термоэлектрические материалы с низким удельным электрическим сопротивлением и высокой механической прочностью, которая существенно превышает прочность образцов, полученных зонной плавкой [6–8]. Эффективность охлаждения зависит от термоэлектрической

добротности материалов ветвей *p*- и *n*-типа проводимости, которая определяется как [9]

$$ZT = (\alpha^2 \sigma / k) T, \quad (1)$$

где  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $k$ ,  $T$  – коэффициент Зеебека, удельные электропроводность, теплопроводность и температура соответственно. Для получения достаточно высоких значений  $ZT$  использовалась концепция полупроводниковых твердых растворов, выдвинутая А.Ф. Йоффе еще в 1950 году [10]. Материалы, полученные экструзией, имеют структурную разориентацию зерен, снижающую термоэлектрическую добротность  $ZT$ . Эффективным методом ее повышения является последующая термическая обработка [11], которая дает положительный эффект на твердых растворах  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  *p*-типа проводимости [12].

Особое значение имеет изучение влияния термической обработки на предел прочности экструдированного материала, представляющий фундаментальную характеристику, которая определяет потенциал практического использования материала [12–14]. Основные механические свойства (пластичность и прочность) металлов и полупроводников определяются взаимодействием точечных дефектов, прежде всего примесных атомов, с дислокациями и границами зерен [15, 16]. Так, в результате такого взаимодействия с дислокациями атомы примеси группируются вблизи дислокаций, образуя так называемые атмосферы Коттрелла, и определяют механические свойства материала [17, 18]. Пересыщение материала деформационными вакансиями может существенно влиять на характеристики оборванных дислокационных границ, формирующихся в процессе аккомодационной пластической деформации в окрестности стыковых дисклинаций [19]. Термическая обработка дислокационного материала с примесями обычно сопровождается рассеиванием атмосфер Коттрелла, снижением предела прочности и увеличением пластичности материала [20]. В то же время специальная термическая обработка ультрамелкозернистого (УМЗ) алюминия, структурированного методом интенсивной

пластической деформации, позволила достигнуть одновременного увеличения предела прочности (до 30%) и предела текучести (до 50%) [20]. Авторы связывают полученные результаты с существованием особого механизма упрочнения в УМЗ-структуре, ключевую роль в котором, наиболее вероятно, играют неравновесные большеугловые границы зерен.

Отметим, что в металлических поликристаллических материалах доминирующим механизмом взаимодействия дислокации с точечными дефектами является упругое взаимодействие [21]. В исследуемом полупроводниковом сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  помимо упругого взаимодействия существует электрическое (кулоновское) [22]. Поскольку термическая обработка дислокационных металлов с примесями, как правило, сопровождается снижением предела прочности, исследование влияния термообработки на механические свойства полупроводника *n*-типа позволит определить доминирующий вклад взаимодействия дислокаций с точечными дефектами, что представляет задачу фундаментального научного характера.

Цель работы – сравнение термоэлектрических и механических свойств твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  *n*-типа проводимости, полученного методом экструзии и зонной перекристаллизацией, а также исследование влияния термической обработки на механическую прочность и термоэлектрическую добротность экструдированного твердого раствора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследован твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  *n*-типа проводимости, полученный методом экструзии и вертикальной зонной перекристаллизацией. В качестве исходных компонентов использовали висмут Ви-00, селен ОСЧ 15-2, теллур специальной чистоты марки Т-У. Синтез проводили сплавлением исходных компонентов в вакуумированных ( $\sim 3.5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.) и герметизированных кварцевых ампулах в муфельных качающихся печах при температуре 1023 К.

Полученные слитки измельчали в вихревой мельнице и просеивали через сита.

Фракция порошка, используемого в данной работе, составляла  $0.064 < x < 1$  мм. Брикетирование проводили при давлении 200 МПа. Экструзия термоэлектрических сплавов проводилась при температуре 673–718 К, скорости движения плунжера пресса 0.05–0.07 мм/с и давлении не более 750 МПа.

Для зонной перекристаллизации полученные слитки дробили, засыпали в кварцевые ампулы с покрытием из пиролитического углерода и сплавляли. Процесс проводили при температуре 1053 К и скорости движения расплавленной зоны 0.007 мм/с.

Для изучения влияния условий получения и последующей термической обработки на термоэлектрические и механические свойства термоэлектрических сплавов было изготовлено несколько образцов по вышеприведенным методикам. Экструдированные слитки разрезали на станке электроэрозионной резки перпендикулярно оси экструзии на экспериментальные образцы для проведения механических испытаний, а термоэлектрические параметры измеряли вдоль оси экструзии. Термическую обработку проводили в вакуумном термостате при температуре 573 К в течение 24 ч.

Аттестацию синтезированных образцов проводили методом дифракции рентгеновских лучей на приборе Bruker D2 Phaser ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) и растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ проводили с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 с базой данных ICDD PDF Release 2012 [23]. Коэффициент Зеебека определяли методом горячего зонда, электрическую проводимость – четырехзондовым методом на установке Netzsch SBA 458, теплопроводность – методом вспышки на Netzsch LFA467 [24].

Испытания на сжатие проводили на установке Instron 5982 в ЦКП имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета.

Напряжение при сжатии рассчитывали по формуле [25]

$$\sigma_{\text{сж}} = P/F, \quad (2)$$

где  $P$  – прикладываемая нагрузка, Н;  $F$  – средняя площадь поперечного сечения,  $\text{мм}^2$ .

Относительную деформацию при сжатии определяли по формуле:

$$\varepsilon = [(h_0 - h)/h_0] \times 100 \%, \quad (3)$$

где  $h$  – текущая высота образца при деформации, мм;  $h_0$  – начальная высота образца до испытания, мм.

Для определения концентрации носителей заряда полученных образцов использовали методику измерения эффекта Холла на установке ЕСОPIA 5500 в постоянном магнитном поле с напряженностью 0.5 Тл [26]. Измерения проводили на образцах квадратной формы со стороной 8 мм с предварительно напаянными методом ультразвуковой пайки контактами из индия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма образца, полученного экструзией, представлена на рис. 1, она подтверждает наличие фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , что соответствует заданной стехиометрии.

На рис. 2 представлены оптические микрофотографии шлифа (а, б) и сколов (в, г). На микрофотографиях твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$   $n$ -типа проводимости, полученного зонной перекристаллизацией, после травления (рис. 2а) явно просматривается слоистая структура. Плоскости спайности направлены вдоль оси выращивания и повернуты на некоторый угол относительно друг друга. В образцах, полученных экструзией (рис. 2б), также наблюдается слоистая структура, направленная вдоль оси вытяжки, в комбинации с мелкими кристаллитами. Размер слоистого зерна составил не более 5 мкм. Микрофотографии сколов образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (рис. 2в) и экструзией (рис. 2г), существенно различаются как по морфологии, так и по размеру зерна. Экструдированные образцы обладают более

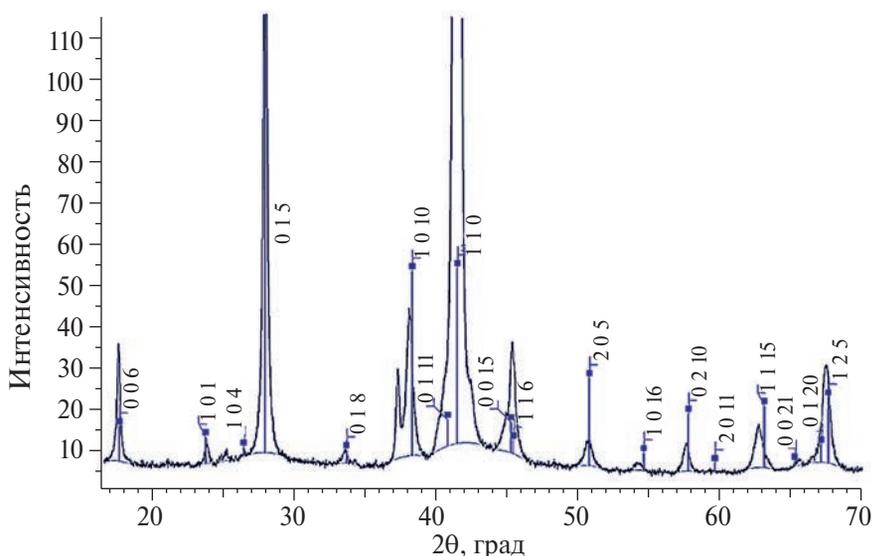


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ .

мелкозернистой структурой и высокой степенью упаковки.

Термическая обработка при температуре 573 К в течение 24 ч твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного экструзией, приводит к небольшому росту зерен, но столь малое время отжига позволяет сохранить мелкие зерна в совокупности с крупными (рис. 3).

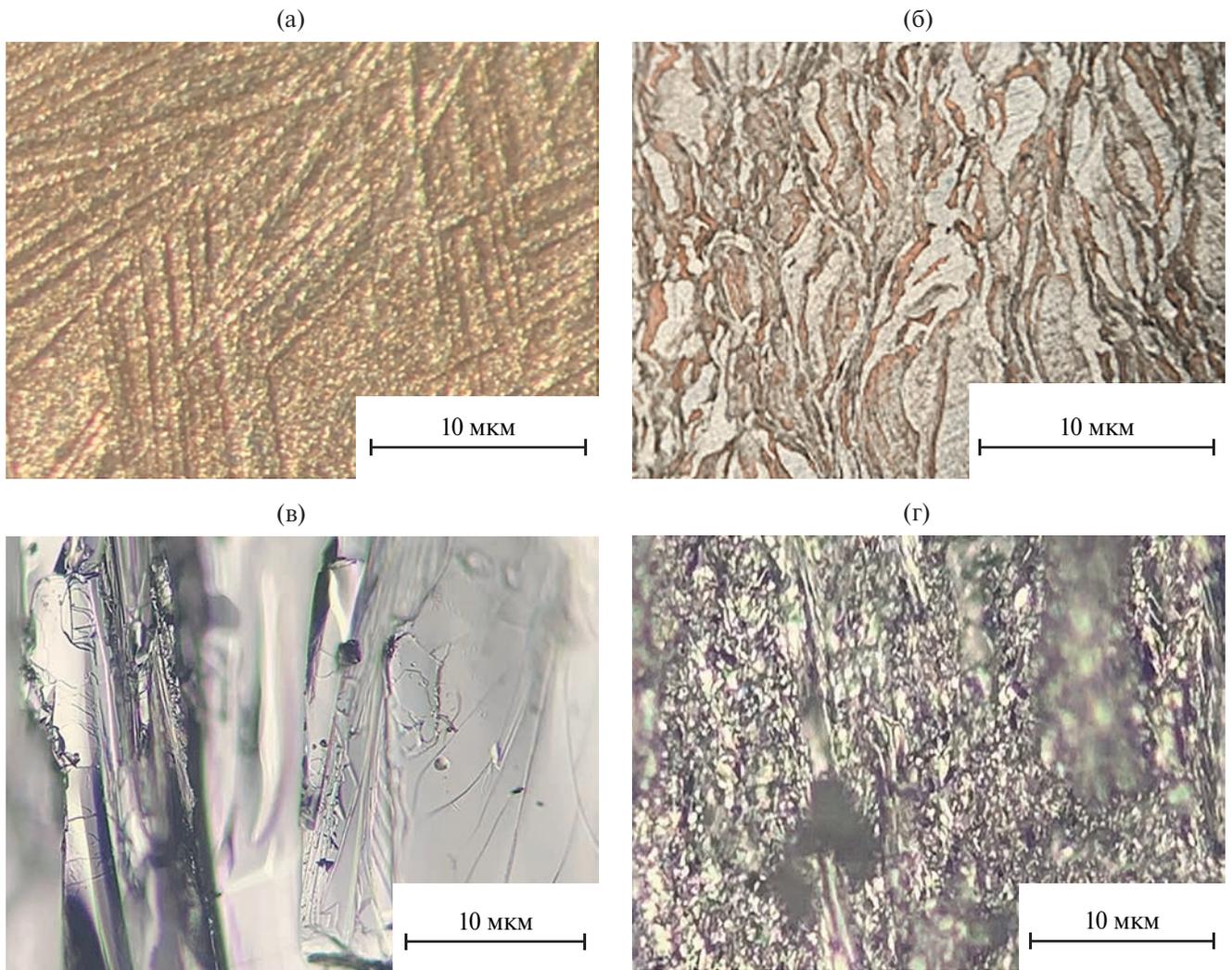
На рис. 4 представлены изображения, сделанные на растровом электронном микроскопе (РЭМ), сколов образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  *n*-типа проводимости, полученных зонной перекристаллизацией (а) и экструзией (б). На РЭМ-изображении твердого раствора, полученного зонной перекристаллизацией, хорошо просматривается крупноблочная структура с ярко выраженными кристаллитами, вытянутыми вдоль оси выращивания (рис. 4а), в то время как в образце, полученном экструзией, зерна более мелкие и ориентированы вдоль оси прессования (рис. 4б).

Измерения термоэлектрических параметров твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией и экструзией, проведены при комнатной температуре и в интервале 300–430 К (рис. 5).

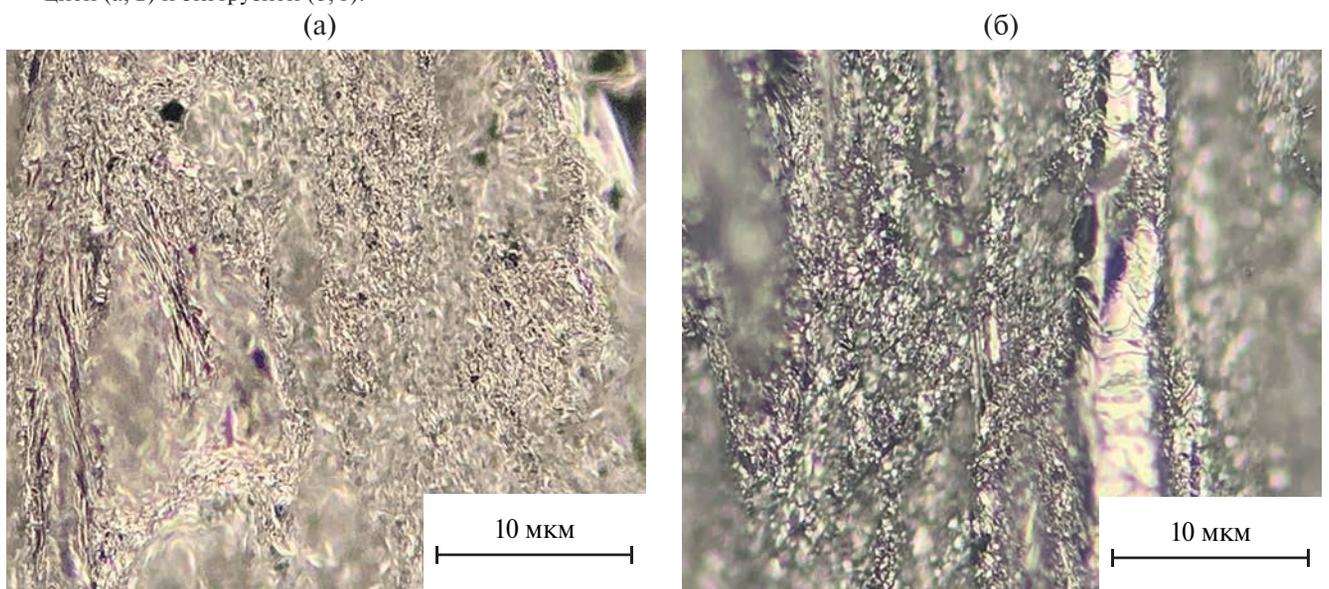
Температурные зависимости электрической проводимости (рис. 5а) имеют вид монотонно снижающейся с ростом температуры кривой, характерной для вырожденных полупроводников. Отметим, что

для образца, полученного экструзией (кривая 2), электрическая проводимость ниже по сравнению с образцом, полученным зонной перекристаллизацией (кривая 1). Однако коэффициент Зеебека (рис. 5б) у образца, полученного зонной перекристаллизацией (кривая 1), выше, чем у образца, полученного экструзией (кривая 2). Температурные зависимости теплопроводности, а также безразмерной термоэлектрической добротности образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  представлены на рис. 5в и 5г соответственно. Теплопроводность во всем исследованном диапазоне для образца, полученного зонной перекристаллизацией (кривая 1), выше, чем для образца, полученного экструзией (кривая 2), что свидетельствует о более мелкозернистой структуре экструдированных образцов. Это способствует понижению теплопроводности вследствие более интенсивного рассеяния фононов на границах зерен. Отметим, что полученные результаты согласуются с данными [27, 28] для термоэлектрических твердых растворов Bi–Te–Se, *n*-типа проводимости.

Несмотря на низкие показатели электрической проводимости и коэффициента Зеебека, экструдированные образцы (кривые 2 на рис. 5а, 5б) не сильно уступают по характеристикам добротности *ZT* зонно-выращенным (кривая 1 на рис. 5г) вследствие низкой теплопроводности.



**Рис. 2.** Микрофотографии шлифов (а, б) и сколов (в, г) образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (а, в) и экструзией (б, г).



**Рис. 3.** Микрофотографии скола слитка  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного экструзией, до (а) и после отжига (б).

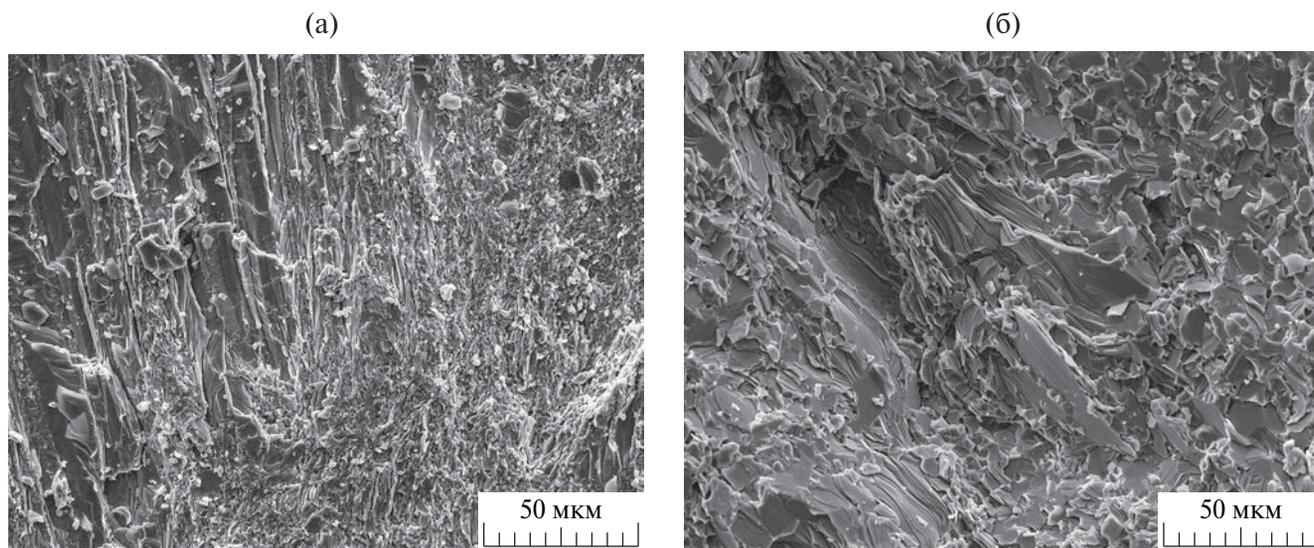


Рис. 4. РЭМ-изображения сколов образцов, полученных зонной перекристаллизацией (а) и экструзией (б).

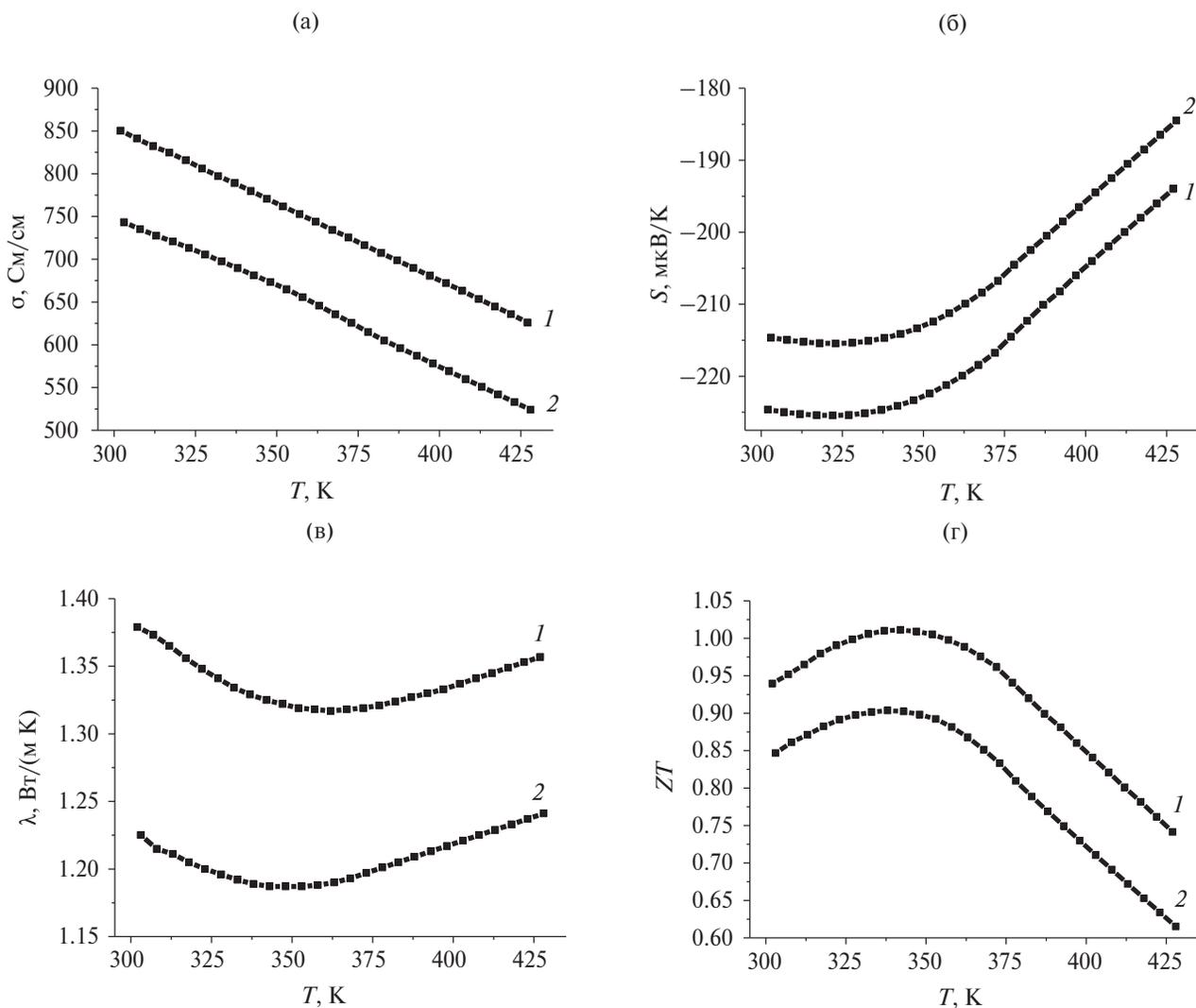


Рис. 5. Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента Зеебека (б), удельной теплопроводности (в) и термоэлектрической добротности (г) образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (1) и экструзией (2).

Как отмечалось выше, эффективным методом повышения термоэлектрической добротности является термическая обработка [11, 12], которая может негативно сказаться на механической прочности. Учитывая вышесказанное, в работе исследовали влияние термической обработки на механическую прочность и термоэлектрическую добротность твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ .

На рис. 6 представлены температурные зависимости термоэлектрических параметров экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  до (кривые 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч (кривые 2). Термическая обработка при  $T = 573$  К в течение 24 ч приводит к увеличению электрической проводимости во всем исследованном температурном интервале (кривая 2 на рис. 6а), что, вероятно, можно связать с уменьшением рассеяния носителей заряда на границах зерен, а также с изменением концентрации носителей заряда. Для экспериментального подтверждения изменения концентрации носителей заряда были проведены измерения эффекта Холла.

Установлено, что для экструдированного образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  термообработка при температуре 573 К в течение 24 ч приводит к небольшому повышению концентрации носителей заряда (электронов), с  $1.53 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для исходного состояния до  $1.82 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  после термообработки, что указывает на доминирование первого механизма. Об этом свидетельствуют также результаты исследования теплопроводности.

На рис. 6в и 6г представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности (общей и фоновой соответственно) для образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного экструзией, до (кривые 1) и после термической обработки (кривые 2). На температурной зависимости коэффициента общей теплопроводности наблюдается минимум при  $T \sim 350$  К, значение которого несколько повышается за счет электронной составляющей (кривая 2 на рис. 6в), а положение практически не изменяется после термической обработки. Фоновая же составляющая теплопроводности понижается во всем температурном интервале. Полученный ре-

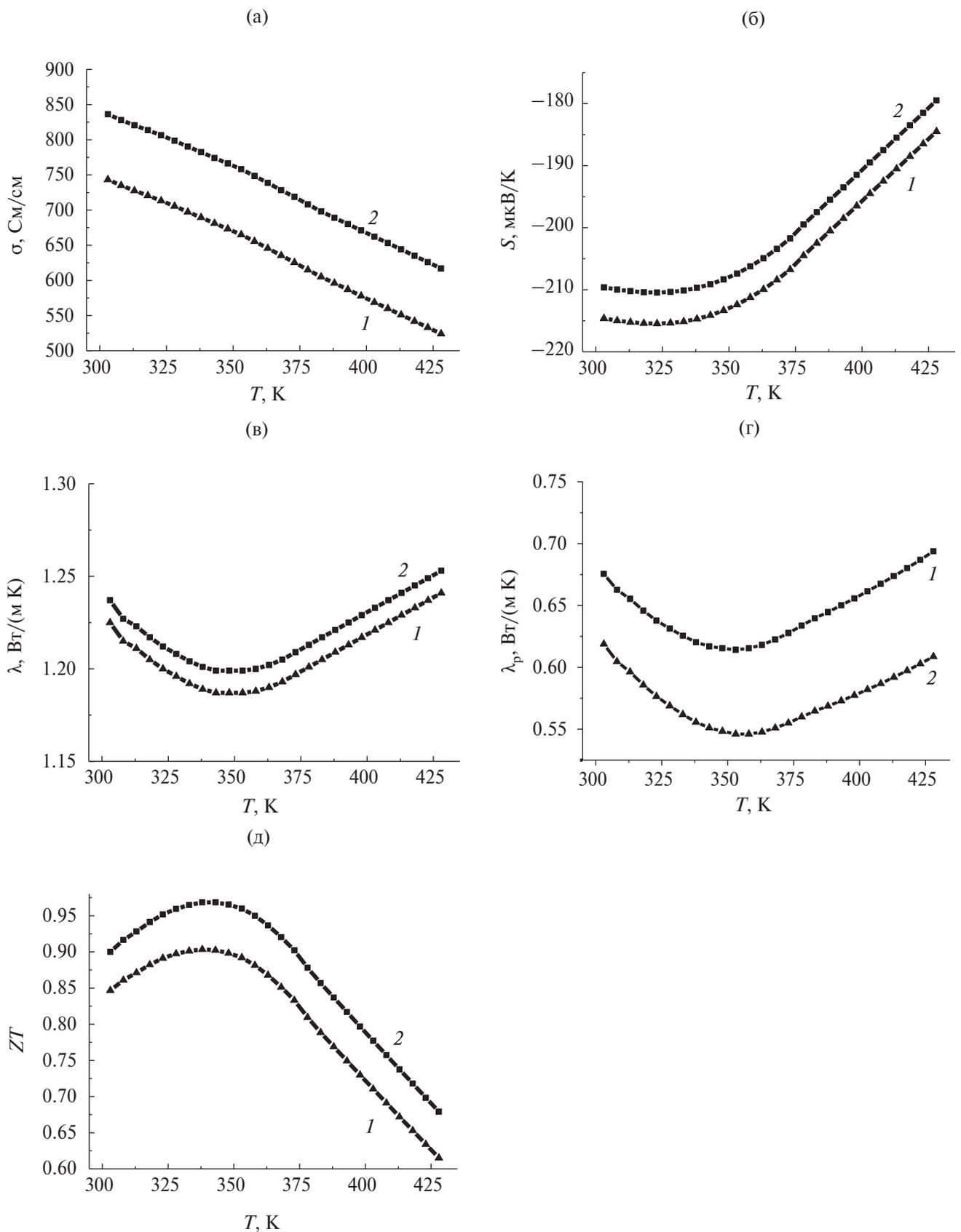
зультат свидетельствует о небольшом росте зерен, приводящем к уменьшению фоновой составляющей теплопроводности и увеличению общей.

Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT$  исследуемого термоэлектрика  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  представлены на рис. 6д. Термоэлектрическая добротность полученного после термической обработки образца (кривая 2) возрастает до температуры 350 К и снижается при дальнейшем ее повышении, оставаясь выше значений для исходного образца после экструзии (кривая 1).

На рис. 7а представлены зависимости механического напряжения  $\sigma_{\text{сж}}$  от относительной деформации  $\epsilon$  при сжатии образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученных зонной перекристаллизацией (кривая 1) и экструзией (кривая 2). Они имеют вид прямолинейной зависимости, что говорит об упругой деформации материала при испытаниях. Сравнительная характеристика полученных зависимостей показала, что экструзия термоэлектрических материалов позволяет повысить предел прочности почти в два раза по сравнению с зонной перекристаллизацией.

Для изучения влияния термической обработки на механические параметры были проведены испытания на сжатие термообработанных образцов. На рис. 7б представлены диаграммы в координатах напряжение ( $\sigma_{\text{сж}}$ )—деформация ( $\epsilon$ ) термоэлектрического твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ , полученного экструзией, до (кривая 1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч (кривая 2). Термообработка исследуемого сплава привела к некоторому росту предела прочности исследуемого сплава, а площадка текучести при этом уменьшилась. Данный результат отличается от характеристик термоэлектрического сплава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости, полученного методом экструзии, где термообработка снижала предел прочности и увеличивала площадку текучести [12], что требует дополнительного обсуждения.

Пластическая деформация металлов и сплавов происходит в основном за счет



**Рис. 6.** Температурные зависимости удельной электропроводности (а), коэффициента Зеебека (б), удельной теплопроводности – общей (в) и решеточной (г) – и термоэлектрической добротности (д) образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  до (1) и после термообработки при температуре 573К в течение 24 ч (2).

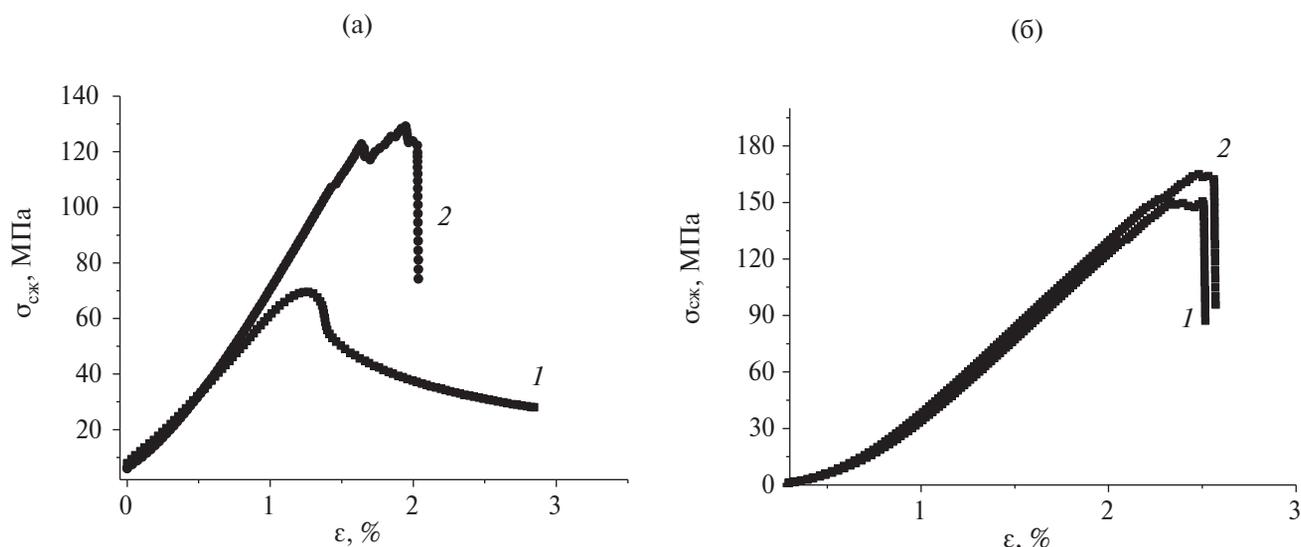


Рис. 7. Кривые  $\sigma_{сж}$ - $\epsilon$  образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$  в исходном состоянии, полученных экструзией (2), зонной перекристаллизацией (1) (а), а также экструдированных образцов до (1) и после термообработки при температуре 573 К в течение 24 ч (2) (б).

движения дислокаций, а упрочнение определяется их взаимодействием друг с другом и с остальными дефектами кристаллической решетки (границы зерна, двойники, примесные атомы и т.д.) [29–31]. Как отмечалось выше, в металлических поликристаллических материалах доминирующим механизмом является упругое взаимодействие дислокации с примесными атомами [23]. В исследуемом полупроводниковом сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$   $n$ -типа, а также сплаве  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$   $p$ -типа проводимости к упругому взаимодействию добавляется электрическое (кулоновское) [24]. Поскольку термическая обработка в указанных сплавах по-разному влияет на механические свойства, можно предположить, что доминирующим типом взаимодействия дислокаций с точечными дефектами в исследуемых термоэлектриках является электрическое (кулоновское). Оборванные связи дислокаций при этом действуют как ловушки для носителей заряда. В сплаве  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$   $n$ -типа эти связи захватывают электроны и тем самым обуславливают кулоновское взаимодействие между дислокацией и положительно заряженными ионами примеси. Термообработка такого сплава приводит к росту концентрации свободных носителей заряда, о чем свидетельствуют результаты измерения эффекта Холла, а следовательно, и к росту положительно

заряженных ионов примеси. Подвижность дислокаций при этом снижается, что и приводит к росту предела прочности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом экструзии получены образцы твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$   $n$ -типа проводимости и исследовано влияние термической обработки на механическую прочность и термоэлектрические параметры. Установлено, что термическая обработка при  $T = 573$  К в течение 24 ч приводит к росту предела прочности с 150 до 165 МПа. Показано, что термическая обработка повышает электрическую проводимость, теплопроводность и снижает коэффициент Зеебека термоэлектрического материала. В результате при температуре 340 К наблюдается рост максимальной термоэлектрической добротности  $ZT$  с 0.9 до 0.96. Наблюдаемые изменения свойств исследуемого сплава связываются с электрическим (кулоновским) взаимодействием между дислокациями и положительно заряженными ионами примеси.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А.* Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . М.: Наука, 1972. 320 с.
2. *Соловьев Б.А., Гамисония Г.К., Димукашева Г.Е., Коломеец Д.А.* Применение термоэлектрического модуля Пельтье в технологиях охлаждения и генерации электроэнергии // *Электротехнические и информационные комплексы и системы*. 2023. Т. 19. № 4. С. 127–136. <https://doi.org/10.17122/1999-5458-2023-19-4-127-136>
3. *Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Емельянов М.В., Никулин Д.С.* Термоэлектрические и механические свойства твердых растворов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ – $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , легированных свинцом // *Неорганические материалы*. 2020. Т. 56. № 3. С. 247–252. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030057>
4. *Сорокин А.И., Иванцов М.С., Табачкова Н.Ю., Бублик В.Т., Скипидаров С.Я., Дашевский З.М.* Разработка технологии высокопрочных термоэлектриков диаметром до 35 мм на основе поликристаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  методом горячей экструзии // *Физика и техника полупроводников*. 2022. Т. 56. № 1. С. 17–21. <https://doi.org/10.21883/FTP.2022.01.51805.07>
5. *Скипидаров С.Я., Курганов В.А.* Твердые растворы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ – $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  *n*- и *p*-типов проводимости с повышенной механической прочностью: Патент RU 2774636 С1 от 26.10.2021. Опубликовано 21.06.2022 (Н01L 35/16, С22С 12/00).
6. *Lavrentev M.G., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Sorokin A.I., Pivovarov G.I., Bulat L.P., Snyder G.J., Kim H.S., Witting I.T., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu.* Improved Mechanical Properties of Thermoelectric  $(\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{0.8})_2\text{Te}_3$  by Nanostructuring // *APL Mater.* 2016. V. 4. № 10. P. 104807. <https://doi.org/10.1063/1.495317>
7. *Lavrentev M.G., Drabkin I.A., Ershova L.B., Volkov M.P.* Improved Extruded Thermoelectric Materials // *J. Electron. Mater.* 2020. № 49. P. 2937. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-07988-0>
8. *Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Никулин Д.С., Райкина О.А.* Кристаллизация и механические свойства твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы // *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 3. С. 289–296. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16030040>
9. *Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Макагонов В.А.* Физические основы увеличения термоэлектрической добротности наноструктурированных материалов // *Альтернативная энергетика и экология*. 2019. № 34–36 (318–323). С. 41–72.
10. *Иоффе А.Ф.* Полупроводниковые термоэлементы. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 194 с.
11. *Lavrent'ev M.G., Osvenskii V.B., Pivovarov G.I., Sorokina A.I., Bulat L.P., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu.* Mechanical Properties of  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  Solid Solutions Obtained by Directional Crystallization and Spark Plasma Sintering // *Tech. Phys. Lett.* 2016. V. 42. № 1. P. 105–107. <https://doi.org/10.1134/S1063785016010260>
12. *Юрьев В.А., Чуйко А.Г., Калинин Ю.Е., Гребенников А.А., Каширин М.А.* Влияние термической обработки на термоэлектрические и механические свойства твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  *p*-типа проводимости, полученного методом экструзии // *Физика и техника полупроводников*. 2024. Т. 58. № 2. С. 63–67. <https://doi.org/10.61011/FTP.2024.02.57870.14T>
13. *Shtremel M.A.* Strength of Alloys. Part I. Deformation: Textbook for Institutions of Higher Education. М.: MISiS Publ., 1997.
14. *Валиев Р.З.* Новые исследования парадокса прочности и пластичности в наноматериалах // *Вестн. СПбГУ. Математика. Механика. Астрономия*. 2020. Т. 7 (65). № 1. С. 112–127. <https://doi.org/10.21638/11701/spbu01.2020.112>
15. *Valiev R.Z., Parfenov E.V., Raab G.I., Semenova I.P.* Study and Development of Nanostructured Metals for Production of Medical Implants and Equipment // *MTD*. 2019. V. 1. № 1. P. 42–47.
16. *Герасимова Н.С.* Кристаллические решетки и их дефекты: уч. пособие по курсу “Материаловедение”. Калуга: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. 72 с.
17. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: уч. пособие для студентов техн. вузов / Под ред. Глазова В.М. М.: Высш. школа, 1982. 528 с.

18. Физическое металловедение / Под ред. Кана Р.У., Хаазена П. В 3 т. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1987. 640 с.
19. Петрик М.В., Кузнецов А.Р., Еникеев Н.А., Горностырев Ю.Н., Валиев Р.З. Особенности взаимодействия легирующих элементов с границами зерен и образование сегрегаций в сплавах Al–Mg и Al–Zn // Физика металлов и металловедение. 2018. Т. 119. № 7. С. 647–652.
20. Мавлютов А.М., Латынина Т.А., Мурашкин М.Ю., Валиев Р.З., Орлова Т.С. Влияние отжига на микроструктуру и механические свойства ультрамелкозернистого технически чистого Al // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 10. С. 1949–1955.  
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2017.10.44964.094>
21. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 4. Физические свойства кристаллов / Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. М.: Наука, 1981.
22. Павлык Б.В., Лыс Р.М., Дидык Р.И., Шикоряк И.А. Особенности одноосной упругой деформации кристаллов p-Si, облученных рентгеновскими лучами // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49. № 5. С. 638–643.
23. Gridnev S.A., Kalinin Yu.E., Dybov V.A., Popov I.I., Kashirin N.A., Tolstykh M.A. Internal Friction in Thin-film Ferrite Bismuth with an Amorphous Structure // J. Alloys Compd. 2022. V. 918. P. 165610.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165610>
24. Белоногов Е.К., Гребенников А.А., Дыбов В.А., Костюченко А.В., Кущев С.Б., Сафонов И.А., Сериков Д.В., Юрьев В.А. Влияние фотонной обработки на структуру и субструктуру термоэлектрического материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  // Перспективные материалы. 2019. № 12. С. 31–38.  
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-12-31-38>
25. ГОСТ 25.503-97 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Метод испытания на сжатие. 01.07.99. М.: Изд-во стандартов, 1997. 24 с.
26. Zhilova O.V., Pankov S.Yu., Sitnikov A.V., Kalinin Yu.E., Volochaev M.N., Makagonov V.A. Structure and Electrophysical Properties of Thin-film  $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  Heterostructures // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 11859–11867.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01503-w>
27. Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 7. С. 948–951.
28. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Емельянов М.В., Никулин Д.С. Механические и термоэлектрические свойства твердых растворов халькогенидов висмута, полученных кристаллизацией в жидкости // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1250–1255.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X18120072>
29. Bahl S., Xiong L., Allard L.F., Michi R.A., Poplawsky J.D., Chuang A.C., Singh D., Watkins T.R., Shin D., Haynes J.A., Shyam A. Aging behavior and strengthening mechanisms of coarsening resistant metastable  $\theta$  precipitates in an Al–Cu alloy // Mater. Design. 2021. V. 198. P. 109378.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109378>
30. Chen X., Zhan L., Ma Z., Xu Y., Zheng Q., Cai Y. Study on tensile/compressive asymmetry in creep ageing behavior of Al–Cu alloy under different stress levels // J. Alloys Compd. 2020. V. 843. P. 156157.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156157>
31. Трусов П.В., Швейкин А.И. Многоуровневые модели моно- и поликристаллических материалов: теория, алгоритмы, примеры применения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2019. 605 с.

УДК: 621.762.2+661.878

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА В КОМБИНИРОВАННОЙ ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКЕ С СВЧ-ВОЗДЕЙСТВИЕМ

© 2024 г. Д. И. Балахонов<sup>1, \*</sup>, С. В. Николенко<sup>1</sup>, Л. А. Коневцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Хабаровский Федеральный исследовательский центр, Институт материаловедения ДВО Российской академии наук, ул. Тихоокеанская, 153, Хабаровск, 680033 Россия

\*e-mail: karoxar@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2024 г.

После доработки 20.01.2025 г.

Принята к публикации 21.01.2025 г.

В статье изложены результаты исследований по получению карбида титана из минерального концентрата без этапа химического выделения основного оксида  $TiO_2$  с применением метода плазмохимического синтеза. На основе химического и фазового анализов продуктов синтеза обсуждаются химические реакции, протекающие при плазменном воздействии на подготовленную смесь из концентрата и карбидизатора. Описаны модель процесса деструктуризации сложных соединений минерального концентрата и синтез карбида титана. В качестве источника локального энергетического воздействия применена экспериментальная установка, содержащая электродуговой плазмотрон косвенного действия и генератор СВЧ-поля. Удельная энтальпия плазменной струи достигает  $\sim 3$  кДж/г при среднемассовой скорости до 10 м/с, а дополнительное СВЧ-воздействие позволяет наращивать энергию плазмы и температуру процесса. Получен карбид титана высокой чистоты стехиометрического состава. Обоснована перспективность применения плазменных технологий для получения наноразмерных частиц карбида титана из титансодержащего минерального концентрата.

**Ключевые слова:** рутил, карбид титана, плазмотрон, плазмохимический синтез

DOI: 10.31857/S0002337X24080022, EDN: LOXDAF

### ВВЕДЕНИЕ

При получении карбида титана чаще всего используют диоксид титана  $TiO_2$  высокой чистоты [1–3]. Наиболее распространенным способом получения карбида титана является реакция металлического титана или его диоксида в смеси с углеродом при высоких температурах, например спекание [4]. Для ускорения реакции образования карбида титана смесь титана и углерода нагревается выше  $2000^\circ\text{C}$ . При синтезе карбида титана важным условием является наличие защитной атмосферы или вакуума, препятствующих негативным процессам образования примесей. Однако различные методы спекания, будь то печной синтез, пиролиз с органическими соединениями [5] или лазерное спекание [6], требуют сложного оборудова-

ния [3, 6, 7]. При указанных способах сложно добиться однородности материала и наноразмерности частиц, что в значительной степени определяет пригодность продукта для дальнейшего применения, например при получении твердых сплавов.

Известен способ получения карбида титана из металлического титана с добавкой углерода, что имеет ряд преимуществ: относительная простота процесса и возможность проводить синтез без применения вакуума [3, 7, 8], однако при этом необходим тщательный контроль температуры, чтобы избежать образования примесей или нежелательных фаз.

В атмосфере аргона можно осуществить переход титана в карбид высокой чистоты

ты при температуре от 1900°С [1, 6–8]. Для снижения температуры и полного удаления кислорода можно уменьшить давление образующегося в реакторе углекислого газа, например осуществляя доставку инертного газа. Использование аргоновой атмосферы и оптимизация процесса вакуумной обработки могут повысить эффективность и результативность производства TiC [8]. Однако существуют методы получения TiC в плазме дугового разряда постоянного тока, инициированного в воздушной среде [9].

Процесс получения карбида титана из его диоксида включает несколько стадий и может быть представлен в виде ряда  $TiO_2 \rightarrow Ti_3O_5 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow Ti \rightarrow TiC$  [1–4]. В процессе вакуумной обработки реакция начинается при 800°С, быстро протекает при температуре 1200–1400°С. Для получения товарного продукта проводят выдержку при 1900°С в течение 0.5 ч. Однако производство TiC в вакууме является малопродуктивным процессом.

Полученные результаты по синтезу карбида титана из минерального концентрата могут служить основой будущих технологий, в которых синтез протекает в одну или несколько стадий, минуя процессы гидрометаллургической и химической переработки первичного сырья, содержащего оксиды титана. Процесс синтеза карбида титана базируется на экспериментальном методе с применением низкотемпературной плазмы, генерируемой плазмотроном с СВЧ-воздействием. Дополнительное СВЧ-воздействие на плазменный поток может повысить температуру в зоне химических реакций

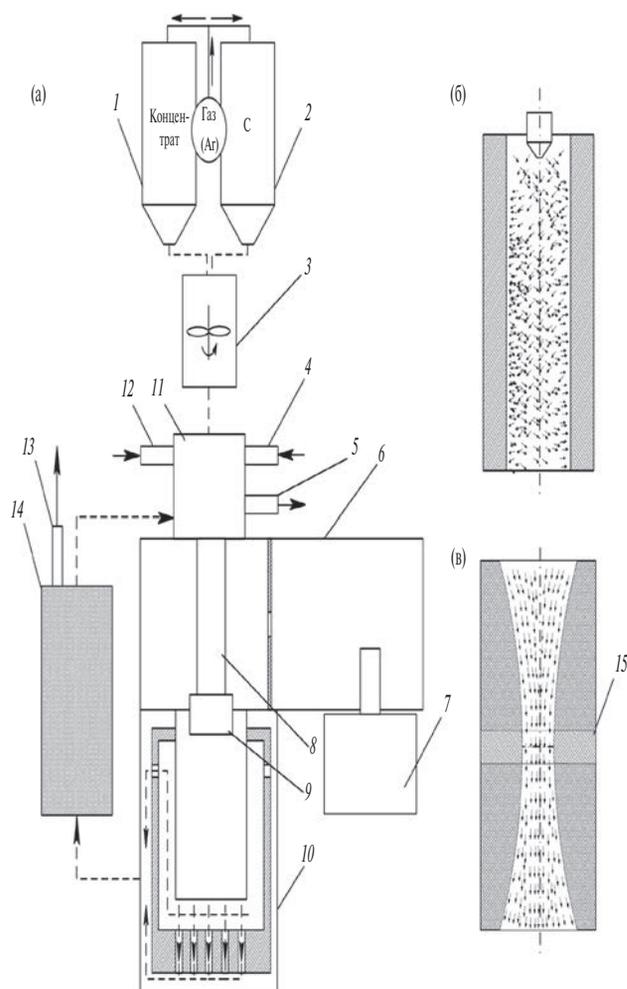
Цель работы – получение карбида титана в комбинированной плазменной установке с СВЧ-воздействием и исследование его свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента по получению карбида титана из минерального концентрата в качестве источника плазмы применялась экспериментальная установка с плазмотроном косвенного действия и генератором СВЧ-излучения, представленная на рис. 1. Ранее [10, 11] установка применялась

для синтеза боридов тугоплавких металлов. На схеме аппаратной части можно отметить некоторые изменения, обусловленные особенностью процесса плазменного синтеза карбида титана.

В качестве основного нагревающего элемента в комбинированной установке применяется дуговой плазмотрон с направленным на него воздействием СВЧ-поля. Генератором СВЧ-поля служит магнетрон с диапазоном частоты от 1.9 до 2.44 ГГц. Общий принцип формирования высокочастотно-



**Рис. 1.** Схема размещения магнетрона и плазмотрона косвенного действия на волноводной камере: а – схема исполнения аппаратной части, б – канал плазмотрона, в – канал концентратора; 1 и 2 – загрузочные емкости концентрата и графита, 3 – смеситель, 4 – подвод газа, 5 и 12 – отвод/подвод охладителя, 6 – волновод, 7 – магнетрон, 8 – огнеупорная трубка, 9 – концентратор, 10 – плазменный реактор с футеровкой, 11 – плазмотрон, 13 – отвод газа, 14 – фильтр тонкодисперсный, 15 – вставка.

го разряда электродуговой плазмы основан на комбинированном подходе по принципу магнетрон–волновод–плазмотрон. Удельная энтальпия плазменной струи, вырабатываемой электродуговым плазмотроном под воздействием СВЧ-излучения, достигает порядка  $\sim 3$  кДж/г при среднемассовой скорости до 9–10 м/с, что позволяет нагреть и разложить сложносоставные частицы минерального концентрата. Такой подход позволяет достичь температуры нагрева на выходе из сопла плазмотрона в концентрированной части потока порядка  $(8–11) \times 10^3$  К. Некоторые наблюдения показали, что при использовании графита в качестве компонента шихты энергетические показатели плазмы, генерируемой установкой, несколько отличаются от холостого режима работы и требуют более углубленного анализа.

К электродуговому плазмотрону подводится питание от инвертора переменного тока с частотой от 50 до 180 Гц (180–350 А, 30–55 В). В зависимости от выбранного режима магнетрон имеет мощность 800–2500 Вт (220 В, 1.9–2.44 ГГц). Прибавку мощности магнетрон дает в диапазоне от 0.56 до 1.3 кВт при 70% эффективности для режима  $\sim 800$  Вт.

Анализ основных энергетических показателей плазмы основан на методах спектроскопического исследования температуры и скорости плазменной струи. В работах [12–15] приведены значения скорости истечения газа и плазменной струи. Истечение плазмообразующего газа происходит через сопло плазмотрона, особенность состоит в том, что поток испытывает дополнительное воздействие от СВЧ-поля.

Значения температуры плазменного потока  $t_p$  получены при использовании аргона в качестве плазмообразующего газа, расход которого составлял от 8–10 л/мин. Сечение плазменной струи  $S$  у ее основания (концентратора) составляло порядка 4 мм, далее плазменная струя рассеивалась, расширяясь до 35–40 мм на расстоянии 20–35 мм, что приводило к снижению показателя плотности потока и температуры.

На схеме (рис. 1) магнетрон (7) генерирует СВЧ-поле, направленное по камере волновода (6) в сторону огнеупорной трубки (8), которая не препятствует прохождению электромагнитного поля, но является уязвимым элементом конструкции, так как подвергается значительному нагреву, что приводит к ее деградации. Концентратор (9) позволяет изменять давление и скорость движения газового потока, переносящего нагретые частицы в реакционную камеру, за счет изменения диаметра критического сечения с помощью сменной токопроводящей вставки (15).

Применение отечественных программ для конечно-элементного анализа позволило предварительно симулировать поведение плазменного потока. Результаты наших исследований необходимы для анализа и оценки влияния на состав и свойства получаемых продуктов синтеза таких показателей, как температуры потока, его плотность и скорость, а также время воздействия высокотемпературной среды при одинаковом фракционном составе.

На рис. 2а представлены зависимости плотности плазменного потока с парок капельной фазой (кривая 1) и до подачи материала (кривая 2) от длины сопла. Зависимость скорости потока без обрабатываемого материала от длины сопла демонстрирует кривая 3. На рис. 2б показан фракционный состав смеси в процессе механоактивации.

Для проведения экспериментов порошкообразную смесь подготавливали и закладывали в бункеры установки 1 и 2 (рис. 1). Система дозирования каждого компонента позволяет корректировать состав в смесителе 3. Кроме аргона, в качестве транспортирующего газа в данной установке могут применяться углекислый газ или их смесь. В случае применения  $\text{CO}_2$  следует учитывать дополнительный кислород и увеличивать количество углерода, вводимого в шихту.

В табл. 1 приведен фазовый состав рутилового концентрата. Возможные химические реакции компонентов концентрата с углеродом [16–21] приведены в табл. 2. Реакции

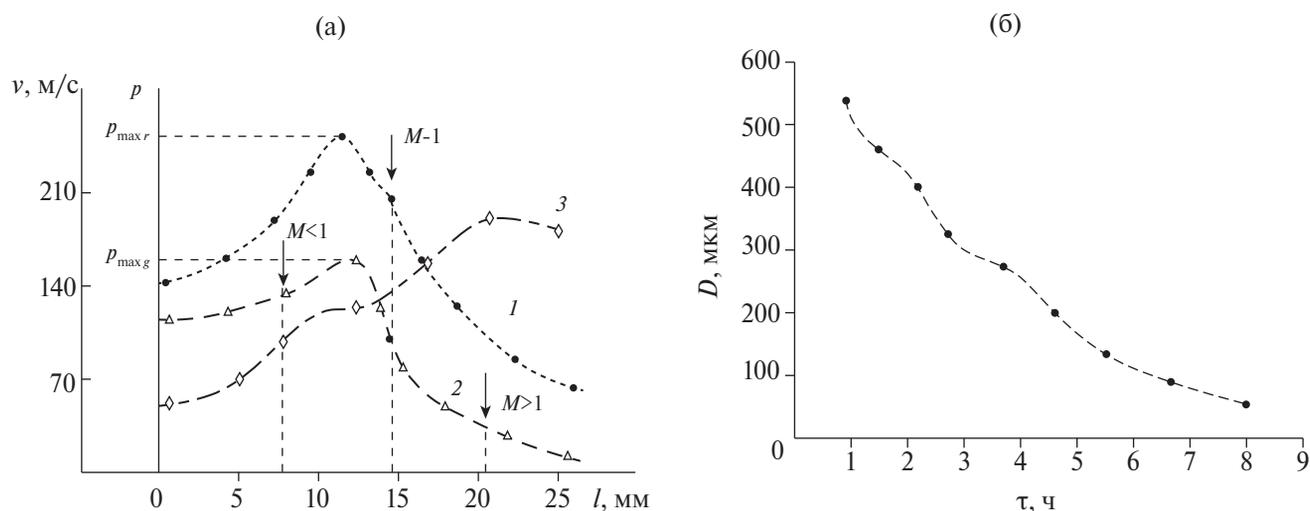


Рис. 2. Зависимости плотности (1, 2) и скорости плазменного потока (3) плазматрона от длины сопла ( $M$  – число Маха,  $p_r, p_g$  – плотности парок капельной фазы и газовой смеси соответственно) (а) и фракционный состав смеси в процессе механоактивации (б).

в табл. 2 позволяют проследить процесс восстановления, в случае, когда  $\text{TiO}_2$  взаимодействует с углеродом с образованием металлического титана и углекислого газа. Важно отметить, что восстановительные реакции в процессе теплового воздействия плазмой связаны с передачей электронов, что приводит к снижению окислительной способности  $\text{TiO}_2$  и сопровождается дополнительным выделением тепла. В большинстве случаев при проведении экспериментов по синтезу карбида восстановление металлического титана обусловлено недостатком углерода в системе, например из-за его возгонки при высокой температуре, изменения состава концентрата, недостаточной или избыточной скорости плазменного синтеза. Важно также учесть реакции с металлами Mn, Ca, Mg, которые протекают в системе с образованием карбидных фаз, нежелательных в конечном продукте. Однако карбиды этих металлов хорошо взаимодействуют с водой с образованием нерастворимых гидроксидов, легко удаляемых из получаемого материала.

Таблица 1. Состав рутилового концентрата (мас.%)

$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	MnO	CaO	MgO	Прочие
75.0	4.5	8.8	4.0	2.6	2.1	1.5	1.5

Таблица 2. Некоторые химические реакции компонентов рутилового концентрата с углеродом

Восстановительная реакция	Синтез карбидной фазы
$\text{TiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{CO}$	$\text{TiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{CO}$
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{CO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{CO}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{C} + 3\text{CO}$
$\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$
$\text{MnO} + \text{C} \rightarrow \text{Mn} + \text{CO}$	$3\text{MnO} + 4\text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{C} + 3\text{CO}$
$\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$	$\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$
$\text{MgO} + \text{C} \rightarrow \text{Mg} + \text{CO}$	$\text{MgO} + 3\text{C} \rightarrow \text{MgC}_2 + \text{CO}$

Для приготовления смеси применялся рутиловый концентрат (PK) 10–50 мас.% и графит (С) 10–50 мас.%. Расчет производится в зависимости от содержания оксидов основного металла и попутных химических элементов с учетом количества кислорода в оксидах и добавления углерода в смесь с завышением на 10–30%. Так, в случае прогонки 100 г  $\text{TiO}_2$  требуется 45 г углерода, при этом учитывалось содержание попутных химических элементов, входящих в состав концентрата. Попутные элементы и оксидные соединения в процессе высокотемператур-

ного разложения забирают на себя значительную часть углерода. Также учитывались потери углерода при возгонке, которые составляли 10–25%.

Температуру потока аргоновой плазмы определяли по спектру излучения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах с использованием трехканального оптоволоконного спектрометра [14, 15].

Истинную плотность твердых образцов измеряли на автоматическом газовом пикнометре Quantachrome Ultrapus 1200e.

Морфологию поверхности, фазовый и элементный состав образцов, получаемых в ходе синтеза, изучали на электронном энергодисперсионном спектрометре, входящем в состав сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN и рентгеновском дифрактометре MiniFlex II Rigaku (трубка из Cu, мощность 0.45 кВт, минимальный шаг  $2\tau = 0.01^\circ$ ).

Фазовый анализ проводился с использованием просвечивающего электронного микроскопа ZEISS Libra-120, оснащенного HAADF-детектором и энергетическим  $\Omega$ -фильтром. Исследования проводились в двух режимах: на просвет темного поля и электронной микродифракции. Образцы для просвечивающей микроскопии подготавливались методом электролитической полировки и ионным травлением.

Для изучения показателей плазменного потока на различных режимах работы экспериментальной установки применялся теневой прибор “Свиль-80”. Анализ параметров плазмы предварительно проводился без парокапельной и диспергированной фаз.

Анализ на содержание связанного углерода в карбиде титана проводился с применением анализатора Horiba Ema 320V2. Рентгенофазовый анализа образцов, полученных плазмохимическим синтезом, проводился с применением дифрактометра ДРОН-7 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение, скорость съемки 2 град/мин).

Размер частиц получаемых продуктов плазмохимического синтеза определя-

ли с применением лазерного анализатора ANALYSETTE 22 в диапазоне 0.01–3800 мкм.

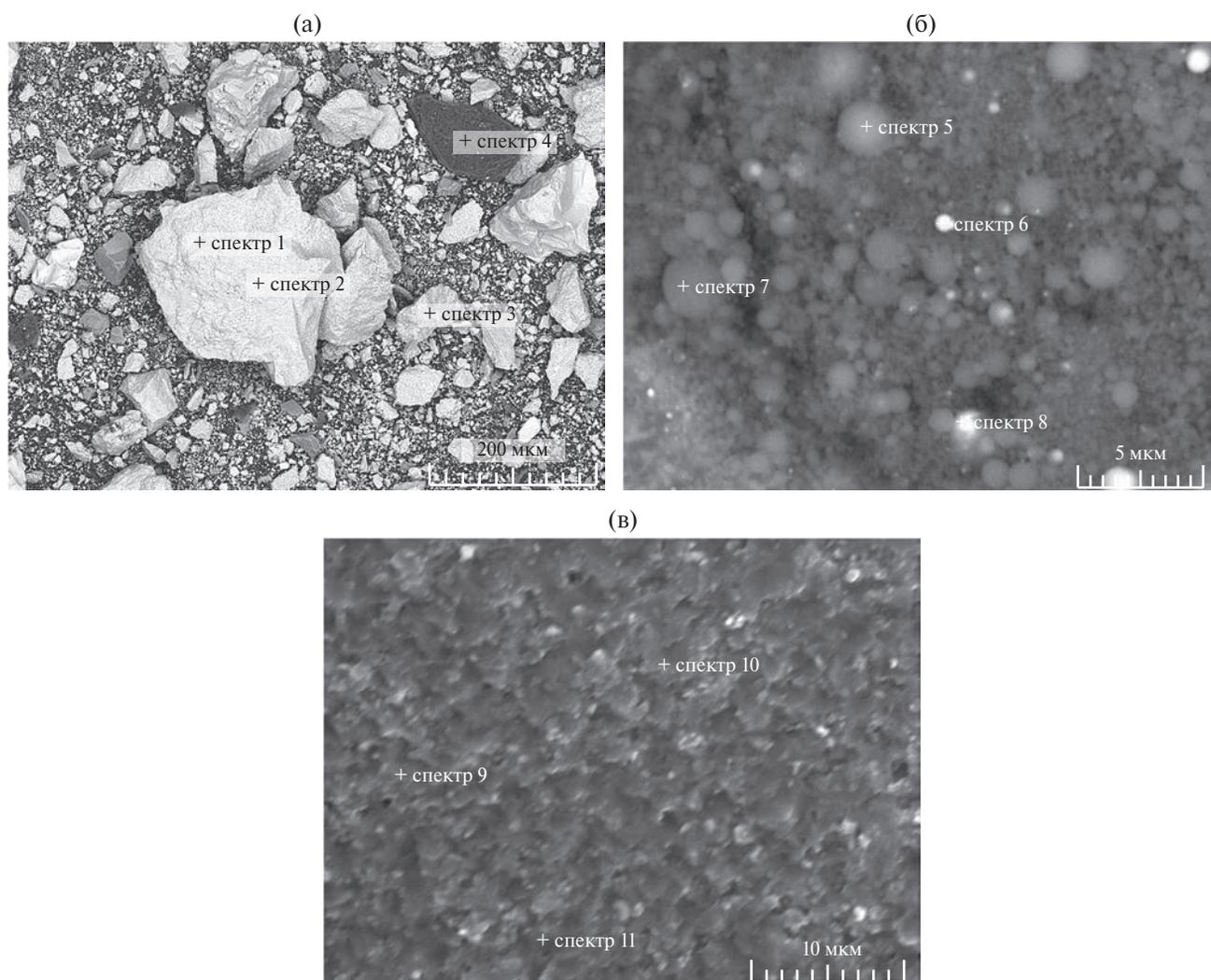
В ходе экспериментов в поток плазмы вводилась порошкообразная смесь массой от 20 до 100 г, соотношение концентрата и углерода в смеси составляло 10–50% (так, соотношение добавленного углерода к концентрату при расчете только на  $\text{TiO}_2$  составляет 1 к 3 без учета других химических соединений). Более эффективным оказалось содержание углерода в составе шихты на 10–30% больше, хотя это приводило к увеличению свободного углерода в продуктах синтеза. Длительность плазменного нагрева смеси составляла 4.5–15 с, расход порошкообразной смеси – 0.8–2 г/с. По окончании плазменного синтеза полученный в реакционной камере материал постепенно остывал, затем его извлекали и размалывали в агатовой ступке. Полученный материал представлял собой порошок темно-серого цвета, состоящий из мелкодисперсных частиц, трудно поддаваемый ручному измельчению.

Измеренная пикнометрическая плотность порошкового РК с фракцией ~400–450 мкм в среднем составляет 4.18 г/см<sup>3</sup>, что приблизительно соответствует справочным характеристикам (4.2–4.3 г/см<sup>3</sup>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе резкого нагрева исходного порошка (ПУ+ С), вводимого в поток плазмы после смешивания и механоактивации, происходят следующие процессы: нагрев → плавление → диспергирование → возгонка. Однако графит не проходит стадию плавления, а сразу переходит из твердого состояния в газообразное. Плавление тугоплавких соединений в потоке плазмы, например  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , протекает медленнее, чем  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Если расположить оксиды по возрастанию температуры плавления, то ряд будет иметь вид:  $\text{MnO} < \text{Fe}_2\text{O}_3 < \text{CaO} < \text{MgO} < \text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{TiO}_2 < \text{SiO}_2$ . При этом важно учесть, что температуры плавления  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  близки.

По активности химических реакций с углеродом компоненты РК можно расположить в ряд:  $\text{CaO} > \text{MgO} > \text{MnO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 >$



**Рис. 3.** СЭМ-изображения РК (а) и продуктов синтеза, отобранных с камеры реактора (б), отобранных ближе к основанию концентратора (в).

$> \text{TiO}_2 \approx \text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{SiO}_2$ . Основным механизмом таких реакций является карботермическое восстановление.

СЭМ-изображение РК, смешанного с графитом, без механоактивации приведено на рис. 3а. Видно, что частицы РК (светлая область) и графита (темная область) неоднородны. Размеры частиц исходной смеси составляли 50–450 мкм. Предполагалось, что в процессе термохимических реакций в жидкой фазе будет достигнута наноразмерная величина с частичным переходом в атомарное состояние. При этом при достижении максимально реализуемой температуры 8000–11000 К реализуется состояние квазинейтральности потока плазмы.

На СЭМ-изображении, представленном на рис. 3б, видны сферообразные частицы, полученные с поверхности камеры реактора, находящиеся в отдалении от осевого центра плазменного потока, представляющие собой восстановленный титан (светлая область, спектры 5, 7) или сплавы металлов (спектры 6, 8) преимущественно системы Fe–C, карбиды титана (темная область) и карбиды других металлов, а также их агломераты. При относительно высоком градиенте температуры плазменного потока в объемной области и на стенках камеры реактора можно добиться перехода образованных частиц в глобулярную форму.

Если диспергированные частицы, сформированные уже на выходе из потока плазмы и удаляющиеся от ее источника продолжают испытывать воздействие температуры порядка 3500–5000 К (температура плавления карбида титана  $3533.15 \pm 300$  К, кипения – 4573.15 К), образуются агломераты.

На рис. 3в показан СЭМ-снимок сплавленных карбидных фаз, преимущественно TiC. Элементный состав исходного материала и компонентов продуктов, полученных в ходе плазмохимического синтеза, представлен в табл. 3.

Спектральный анализ полученных после плазменного синтеза образцов, отобранных из реакционной камеры, показал наличие большинства химических элементов, входящих в исходный состав порошков РК и углерода. Анализ химического состава концентрата показал наличие следующих попутных элементов: К (до 0.18 мас.%), Cr (до 0.17 мас.%), Zr (до 0.31 мас.%), W (до 0.42 мас.%), V (до 0.14 мас.%), Р (до 0.14 мас.%).

Спектры 1–3 (рис. 4а, табл. 3) указывают на содержание в смеси Ti (до 37.02 мас.%), O (до 41.74 мас.%) и попутных элементов (22.71 мас.%). Рентгеноспектральный анализ показал наличие фазы TiO<sub>2</sub>. Спектр 4 показывает наличие C (99.98 мас.%) и попутных элементов (0.02 мас.%), что соответствует графиту.

Спектры 5 и 7 (рис. 4б, табл. 3) указывают на содержание в смеси Ti (до 80.84 мас.%, до 50 ат.%), C (до 19.35 мас.%, до 50 ат.%) и попутных элементов (до 0.67 мас.%). Рентгеноспектральный анализ показал наличие TiC, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C, SiC, Mn<sub>3</sub>C, CaC<sub>2</sub>, MgC<sub>2</sub>.

Спектры 6 и 8 указывают на содержание в смеси Fe (до 87.56 мас.%), C (до 0.36 мас.%), Ti (до 11.26 мас.%), Al (до 7.11 мас.%) и попутных (среднее содержание по двум спектрам до 0.65 мас.%). Материал, характеризующийся спектрами 6 и 8, представляет собой металлические шарики из сплавов на основе Fe–Ti–Al, которые легко отделяются от основной массы с применением магнитной сепарации.

Спектры 9–11 (рис. 3в) указывают на содержание в смеси Ti (до 80.9 мас.%, до 50 ат.%), C (до 19.76 мас.%, до 50 ат.%), попутных элементов (до 0.29 мас.%).

СЭМ-изображения образцов, сконденсированных на стенках реакционной камеры, показаны на рис. 5, результаты химического анализа образцов сведены в табл. 4. Образцы (рис. 5а), отобранные из камеры и не прошедшие никаких этапов очистки, на снимках имеют четкие очертания металлических фрагментов на фоне более темной области, представленной преимущественно карбидом титана. Рентгеноспектральный анализ показал наличие TiC, Ti (восстановленный металл), Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>C, SiC, Mn<sub>3</sub>C, CaC<sub>2</sub>, MgC<sub>2</sub> преиму-

**Таблица 3.** Элементный состав компонентов смеси и продуктов после плазменного синтеза (спектры 1–11 см. на рис. 3)

Элемент	Содержание химических элементов, ат.%									
	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11
C	–	–	–	18.61	0.12	19.35	0.36	19.35	19.76	18.89
O	41.74	40.27	41.35	–	–	–	–	–	–	–
Ti	36.08	37.02	36.35	80.84	6.76	79.98	11.26	80.44	79.95	80.9
Al	8.12	9.11	8.98	0.02	7.11	0.08	0.21	0.02	0.01	–
Fe	6.64	6.71	6.52	0.5	85.31	0.45	87.56	0.04	0.09	0.07
Si	4.13	4.32	4.16	0.02	0.04	0.12	0.04	0.13	0.16	0.12
Mn	0.59	0.52	0.57	0.01	0.12	0.01	0.12	0.01	0.01	–
Ca	0.6	0.54	0.59	–	0.01	–	0.01	–	–	–
Mg	0.6	0.6	0.48	–	0.16	–	0.13	–	–	–
Прочие	1.5	0.91	1	0	0.37	0.01	0.31	0.01	0.02	0.02

щественно в сплавленном виде, а также интерметаллических сплавов Fe–Ti–Al.

Спектры 15 и 16 (рис. 5а) указывают на содержание Ti (до 81.65 мас.%, до 50 ат.),

C (до 19.31 мас.%, до 50 ат.%) и попутных элементов (до 0.5 мас.%)

В ходе проведения рентгенофазового анализа образцов, полученных в ходе плазмохи-

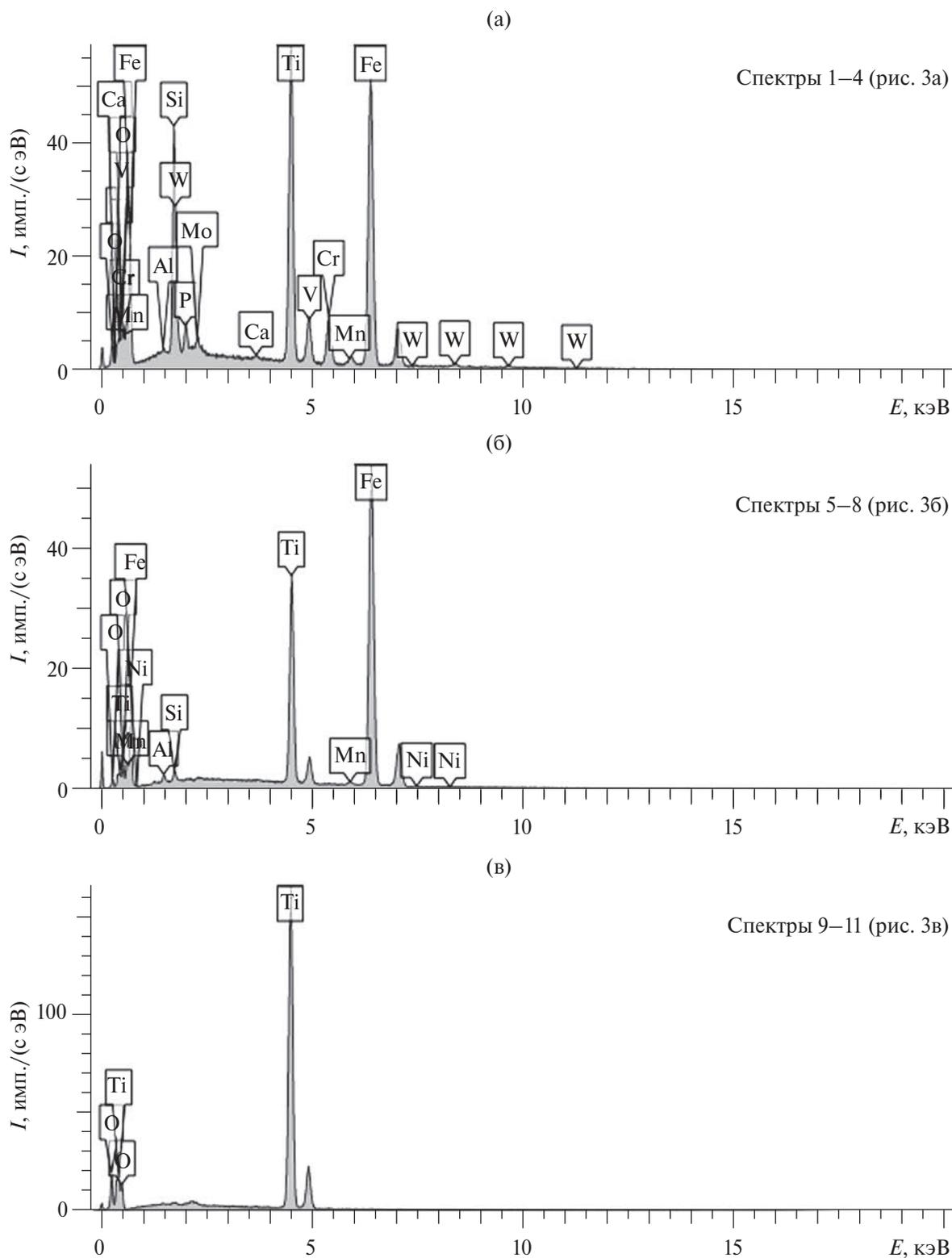


Рис. 4. Спектры исходной смеси (а) и продуктов синтеза, полученных со стенок камеры реактора (б, в) (см. табл. 3).

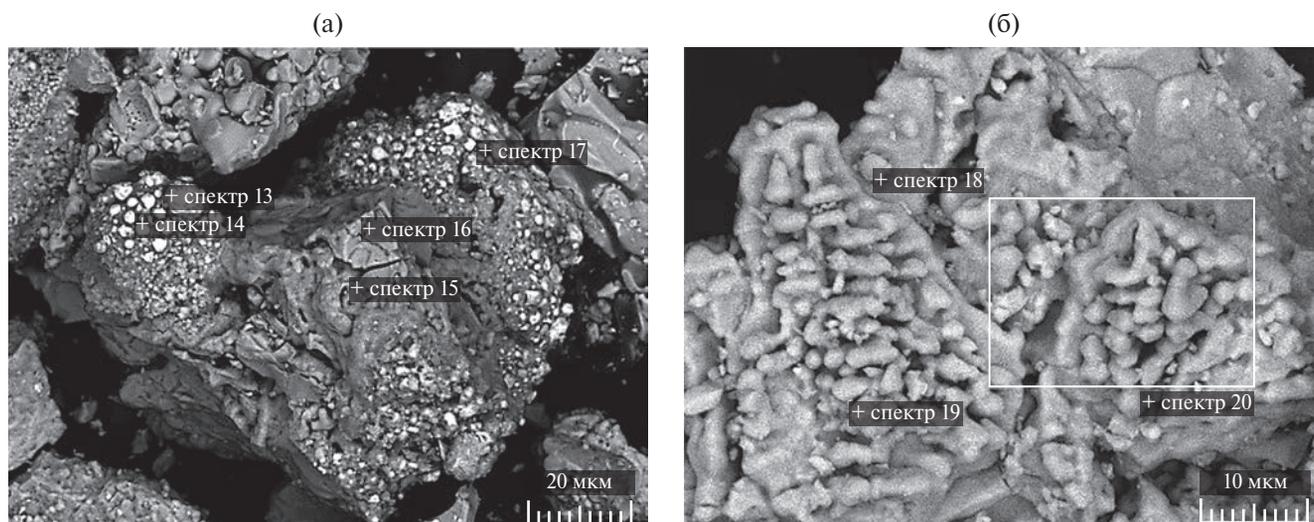


Рис. 5. СЭМ-изображения полученных образцов до (а) и после очистки (б).

мического синтеза и очищенных от загрязнений, выявлена преимущественно фаза TiC (рис. 6).

В дальнейшем были проведены операции по очистке полученных образцов с применение ультразвуковой ванны и дистиллированной воды. В процессе такого воздействия протекала характерная реакция  $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  (с выделением газа). Также под воздействием ультразвука и кавитационного эффекта протекают следующие реакции:  $\text{Mn}_3\text{C} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$  (с выделением газа),  $\text{MgC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$  (с выделением газа) и  $\text{Al}_4\text{C}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$  (с выделением газа). После отключения ультразвука, не извлекая материал, была проведена магнитная обработка водного раствора, затем материал повторно промывался и про-

сушивался. Материал, прошедший операцию очистки, показан на рис. 5б.

Спектры 18–20 (рис. 5б) указывают на содержание в смеси Ti (до 80.91 мас.%, до 50 ат.%), C (до 19.22 мас.%, до 50 ат.%), Fe (до 0.06 мас.%) и попутных элементов (до 0.2 мас.%). Рентгеноспектральный анализ показал наличие TiC (преимущественно),  $\text{Fe}_3\text{C}$  и SiC.

Для анализа морфологического и фазового составов были отобраны образцы карбида титана, прошедшие предварительную химическую очистку с дистиллированной водой и ультразвуковым воздействием (рис. 7). Результаты дифракционного анализа (рис. 7б) показали наличие преимущественно кубической решетки с параметром элементарной ячейки 0.43270 нм (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ).

Таблица 4. Элементный состав компонентов продуктов плазменного синтеза до и после очистки (спектры 13–20 см. на рис. 5)

Элемент	Содержание химических элементов в спектре, ат.%							
	13	14	15	16	17	18	19	20
C	0.18	0.23	17.84	19.31	0.09	19.22	18.99	19.06
Ti	91.27	87.62	81.65	80.18	64.57	80.53	80.91	80.78
Al	4.76	6.21	0.01	0.01	11.13	—	—	—
Fe	3.19	4.51	—	—	22.31	0.05	0.04	0.06
Si	0.06	0.02	—	—	0.18	—	—	—
Прочие	0.54	1.41	0.5	0.5	1.72	0.2	0.06	0.1

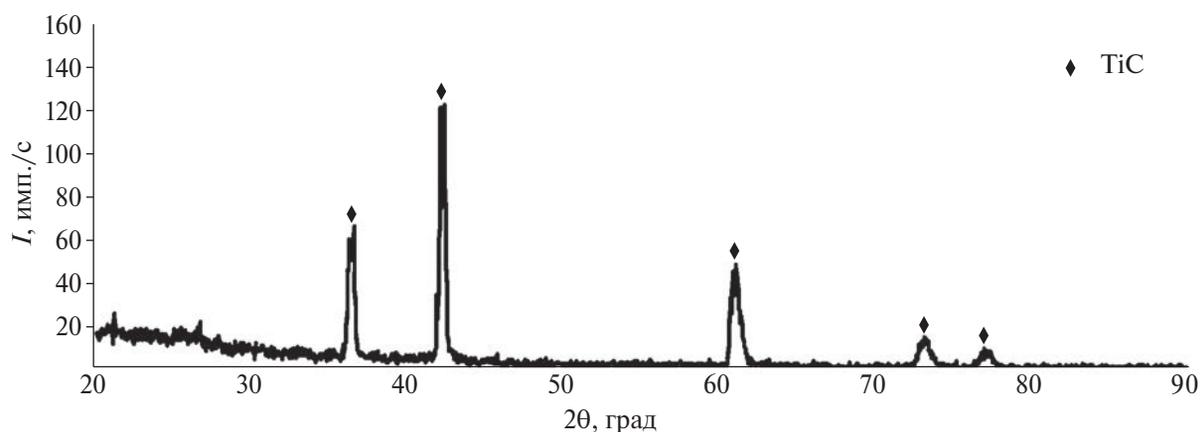


Рис. 6. Рентгенограмма карбида титана, полученного плазмохимическим синтезом, после очистки.

Масса полученного карбида титана после просушки измерялась методом насыпной плотности. В процессе эксперимента поэтапно изменялись доля графита в составе подготавливаемого порошка и гранулометрический состав. Температура плазменного потока определялась до подачи порошка в систему. Зависимости показывают количество карбида титана, полученного после отделения от шлака и попутных соединений, при этом в процессе высокотемпературного воздействия часть материала возгоняется, что ведет к снижению общей массы получаемого материала.

На рис. 8 приведены экспериментальные зависимости массы карбида титана от количества вносимого углерода (а) и температуры плазменного потока (б) при изменении размера фракции. Для оценки влияния размера фракции, температуры и состава смеси на количество синтезируемого карбида титана применялся метод дисперсионного анализа.

Стоит отметить, что время механоактивации в значительной степени влияет на количественные и качественные характеристики плазменного синтеза. Так, при схожих параметрах на инверторе электродугового плаз-

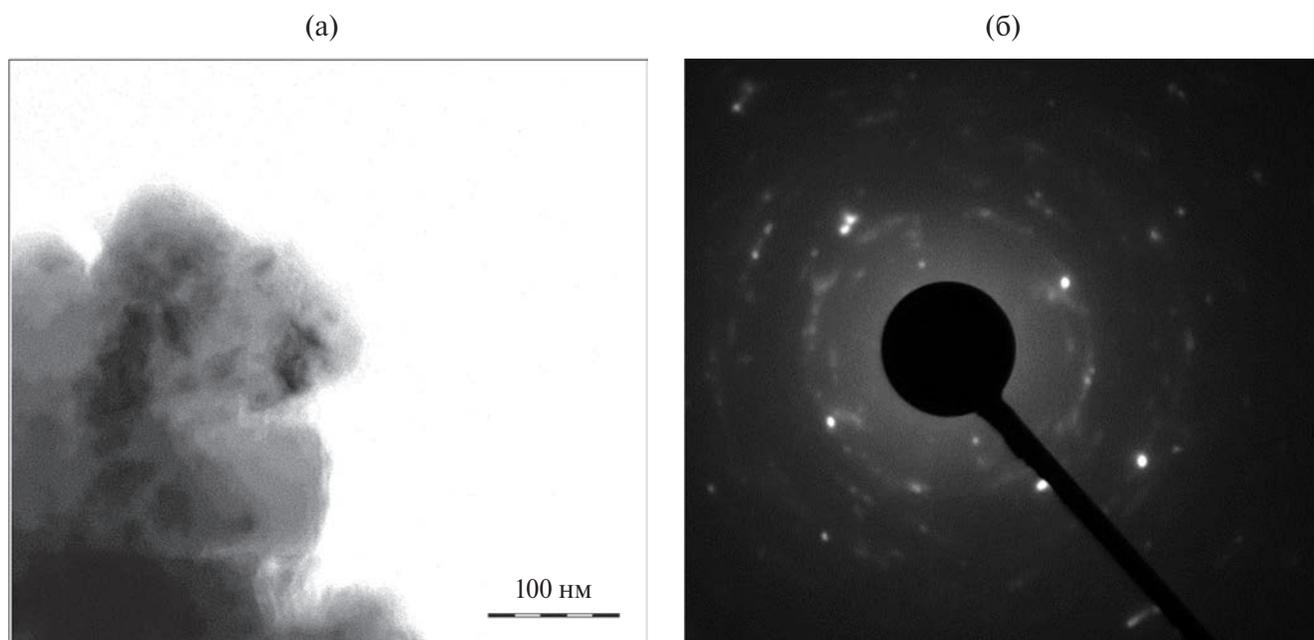


Рис. 7. ПЭМ-изображение карбида титана, полученного с сетки (а), и дифракционная картина участка карбида титана (б).

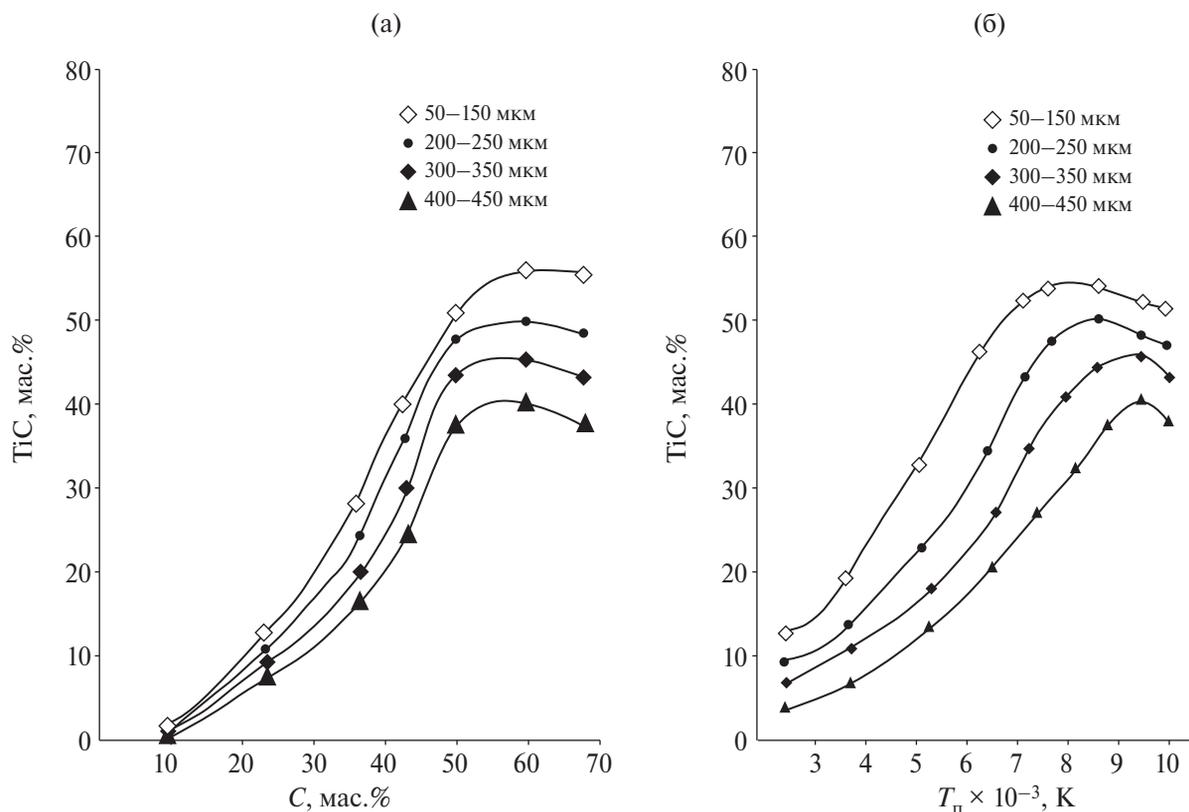


Рис. 8. Зависимости содержания карбида титана от количества углерода в смеси (а) и температуры плазменного потока (б) при определенных фракциях шихты.

мотора 250 А, расходе газа 9 л/мин, частоте СВЧ-излучения магнетрона 2.44 ГГц характеристики карбида титана при фракционном составе 50–150 мкм лучше на 52–58%, чем при аналогичных параметрах и фракционном составе 400–450 мкм, который напрямую связан с временем механоактивации.

Температура плазменного потока, зависящая от количества подаваемого материала, токовой нагрузки на плазматрон за один цикл, также влияет на качество и количество синтезируемого карбида титана. Длительность воздействия потока плазмы на частицы порошка, время их нахождения в активной, наиболее горячей, области потока — один из параметров, который требует наиболее детального анализа. Так, по результатам наблюдения, это условие в значительной степени влияет на количество прореагировавшего с углеродом оксида титана. Одним из механизмов управления временем пребывания частиц смеси в наиболее нагретой зоне плазмы является применение фокусирующих устройств по типу

“концентраторов”. Важно отметить, что повышение температуры плазмы при увеличении нагрузки на плазматрон снижает количество прореагировавшего карбида титана (рис. 8).

При температуре, близкой к 8000 К, и размерах частиц 50–150 мкм содержание карбида уменьшается, однако при увеличении размера фракций до 400–450 мкм температура может повыситься на 1500 К, что позволит увеличить выход карбида титана.

Проблемным является фактор наличия карбида кремния, который схож по многим температурным и химическим характеристикам с карбидом титана, что делает его трудно выводимым из системы Ti–Si–C.

Измеренная плотность полученного материала, преимущественно состоящего из карбида титана, после стадии очистки и сушки составляет 4.91 г/см<sup>3</sup>, что соответствует справочным значениям.

Таким образом, плазмохимический синтез позволяет в условиях дефицита сырья получать карбид титана высокой чистоты

(до 99.94 мас.%) быстро, без пиро-, гидрометаллургического передела, без применения сложной техники и стадий предварительной химической переработки.

Полученная в результате дробления фракция представлена преимущественно наноразмерным карбидом титана (менее 100 нм, встречаются частицы до 10 нм), доля которого от общей массы 10 г составляет порядка 67%. Отметим, что полученный после очистки карбид титана в процессе измельчения достаточно быстро разрушался на более мелкие фракции. Это обусловлено хрупкостью связей в больших агломератах, состоящих из более мелких частиц. При этом высокая скорость охлаждения частиц при выходе из потока плазмы препятствует их сплавлению. Основной проблемой остается предварительная очистка карбида титана от примесей карбидов других элементов, что критически важно для получения высокочистого продукта.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом плазмохимического синтеза с применением экспериментальной лабораторной установки из рутилового концентрата с содержанием  $TiO_2$  до 75.0 мас.% и добавлением в качестве карбидообразующего материала графита получен TiC. Чистота очищенного карбида титана может составлять до 99.94 мас.%, однако без предварительной очистки в карбиде титана присутствуют карбиды сопутствующих химических элементов.

Полученная после дробления, просушивания и просеивания фракция представлена преимущественно наноразмерным карбидом титана (менее 100 нм, встречаются частицы до 10 нм), доля которого от общей массы 10 г составляет порядка 67%.

В работе была апробирована технология получения карбида титана на экспериментальной комбинированной установке в потоке низкотемпературной плазмы с СВЧ-воздействием. В установке применена схема размещения магнетрона и плазмотрона косвенного действия на волноводной камере. Синтез карбида титана протекает в атмосфере инертного газа, что может поз-

волить повысить качество получаемого TiC в один технологический цикл.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов благодарит Н.В. Бердникова и Н.С. Коновалову за помощь в проведении спектрального и рентгенофазового анализов образцов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-01108-23-02 (тема № 123020700174-7. Создание и исследование новых металлических, керамических, интерметаллидных, композиционных материалов и наноструктурных покрытий с высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Богданов С.П.* Синтез карбида титана в присутствии йода // Новые огнеупоры. 2015. № 10. С. 57–62.  
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2015-10-57-62>
2. *Bolshakov V.I., Kalinin A.V., Glushkova D.B., Kirichenko I.G., Voronkov A.I., Kostina L.L.* Titanium-Based High-Melting Nanodispersed Compositions Obtaining and Study // *Funct. Mater.* 2018. V. 25. № 4. P. 736–740.  
<https://doi.org/10.15407/fm25.04.736>
3. *Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Петров Р.В., Нецкина О.В., Ухина А.В., Крутская Т.М., Гудыма Т.С.* Синтез карбида и диборида титана для металлообработки и получения керамики // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2021. Т. 23. № 4. С. 155–166.  
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2021-23.4-155-166>
4. *Крутский Ю.Л., Дюкова К.Д., Антонова Е.В., Баннов А.Г., Вязьмина Ю.А.* Синтез высокодисперсного порошка карбида титана с использованием нановолокнистого углерода //

- Перспективные материалы. 2014. № 2. С. 60–65.
5. Хидиров И., Парниев А.С., Гетманский В.В., Махмудов Ш.А. Нейтронографическое исследование фазовых превращений на нижней границе области гомогенности кубического карбида титана  $TiC_x$  // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 4. С. 483–491. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22040109>
  6. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: Физматлит, 2010. 968 с.
  7. Anshakov A., Domarov P., Faleev V. Plasma Devices for the Synthesis and Processing of Powder Materials // 7th Int. Congr. on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020). Tomsk. 2020. P. 14–26. <https://doi.org/10.1109/EFRE47760.2020.9241967>
  8. Гумовская А.А., Шеховцов В.В., Пак А.Я., Герасимов Р.Д., Волокитин О.Г., Мамонтов Г.Я. Синтез карбида титана в дуговом реакторе при атмосферном давлении // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 5. С. 475–480. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23050044>
  9. Пак А.Я., Якич Т.Ю., Мамонтов Г.Я., Рудмин М.А., Васильева Ю.З. Получение карбида титана в атмосферной электроразрядной плазме // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90. № 5. С. 805–810. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.05.49182.8-19>
  10. Балахонов Д.И., Николенко С.В. Исследование боридов вольфрама, полученных из вольфрамсодержащего концентрата при воздействии СВЧ-плазмой // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 6. С. 603–609. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23060039>
  11. Балахонов Д.И., Макаров И.А. Плазмохимический синтез карбидов вольфрама из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов // Расплавы. 2020. № 2. С. 113–123. <https://doi.org/10.31857/S0235010620020024>
  12. Domarov P.V., Serikov V.A., Morev A.E., Cherednichenko O.S. Cherednichenko O.S. Vacuum Plasmatrons with Hollow Cathode: Gas-Dynamic Plasma Processes in the Hollow Cathode // J. Eng. Thermophys. 2023. V. 32. № 3. P. 603–626. <https://doi.org/10.1134/s1810232823030153>
  13. Заякина С.Б. Исследования параметров плазмы и аналитических возможностей источников возбуждения спектров // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 4. С. 377–385.
  14. Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Кавыришин Д.И., Чиннов В.Ф. Спектроскопическое исследование плазменной струи гелия с добавками углеродородов // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 327–335. <https://doi.org/10.31857/S0040364420030163>
  15. Горячев С.В., Хромов М.А., Кавыришин Д.И., Куликов Ю.М., Чиннов В.Ф., Щербаков В.В. Скорость и температура плазменных струй и их изменение вносимыми в плазму искусственными оптическими неоднородностями // ТВТ. 2021. Т. 59. № 1. С. 41–50. <https://doi.org/10.31857/S0040364421010038>
  16. Кансаламова Ф.Р., Красиков С.А., Журавлев В.В. Особенности фазовых превращений при механохимическом легировании в композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C // Расплавы. 2021. № 1. С. 79–89. <https://doi.org/10.31857/S0235010621010060>
  17. Пак А. Я. Закономерности и характеристики процессов получения керамических материалов на основе карбидов в условиях воздействия атмосферной электродуговой плазмы: дис. ...докт. техн. наук. 2022. 340 с.
  18. Прибытков Г.А., Фирсина И.А., Коржова В.В., Барановский А.В., Криницын М.Г. Исследование продуктов синтеза в порошковых смесях титана, углерода и алюминия // Изв. вузов. Физика. 2021. Т. 64. № 9 (766). С. 92–98. <https://doi.org/10.17223/00213411/64/9/92>
  19. Гордиенко П.С., Пашина Е.В., Ярусова С.Б., Иванников С.И., Жевтун И.Г., Зарубина Н.В. Комплексная переработка ильменитового концентрата // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 14. С. 657–661. <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2019-20-14-657-661>
  20. Гостищев В.В., Хосен Ри, Щекин А.В., Дзюба Г.С. Получение металлов и композиционных материалов с использованием минерального сырья Дальнего Востока. Хабаровск: ТОГУ, 2019. 230 с.
  21. Макиенко В.М., Коневцов Л.А. Избранные труды профессора А.Д. Верхотурова. В 2-х т. Т. 1. Общие проблемы науки и науки о материалах на современном этапе развития человеческой цивилизации. Хабаровск: ДВГУПС, 2016. 384 с.

УДК 669.293'294:621.762.242:539.217.1

## СРАВНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИХ И МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

© 2024 г. В. М. Орлов<sup>1</sup>, \*, М. В. Крыжанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26А, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 05.08.2024 г.

Принята к публикации 06.08.2024 г.

С использованием программного комплекса TERRA рассчитана адиабатическая температура реакций взаимодействия  $Ta_2O_5$  (2900 К) и танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  (2362 К) с кальцием. Выполнен сравнительный анализ пористой структуры порошков ниобия и тантала, полученных восстановлением оксидных соединений данных металлов парами магния и кальция. Определены характерные особенности пористой структуры этих типов порошков. Высказаны предположения о причинах образования более грубой пористой структуры кальциетермических порошков.

**Ключевые слова:** ниобий, тантал, порошок, магниетермическое восстановление, кальциетермическое восстановление, пористая структура

DOI: 10.31857/S0002337X24080038, EDN: LOVUNE

### ВВЕДЕНИЕ

Получить металлический ниобий и тантал из оксидных соединений можно, используя в качестве восстановителя металлы, имеющие большее сродство к кислороду (Al, Mg, Ca). Аллюминотермический способ применяется в основном в производстве ниобия, т.к. получение тантала этим методом представляет определенные трудности вследствие его более высокой температуры плавления. Для получения металла высокой чистоты сплав ниобия с алюминием, образовавшийся в результате восстановления, подвергают электронно-лучевому переплаву [1–4].

Магний и кальций не образуют сплавов с ниобием и танталом. Кроме того, их преимуществами являются большой тепловой эффект реакции восстановления, что обеспечивает полноту протекания процесса, и хорошая растворимость образовавшихся оксидов восстановителя в растворах мине-

ральных кислот. Это позволяет получать порошки металла высокой чистоты.

Большая энергетика реакций восстановления дает возможность реализовать взаимодействие в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) путем локального инициирования реакции и последующего ее распространения в виде волны горения [5–10]. СВС-процесс и характеристики получаемого порошка контролируют введением в шихту теплового балласта: флюса (NaCl) [5–7] или избытка магния [6, 8, 10], а также изменением температуры шихты [6, 9, 10]. Восстановлением шихты с добавкой хлорида натрия получены танталовые порошки с удельной поверхностью на уровне  $13 \text{ м}^2/\text{г}$  [7]. Избыток магния в шихте (в 4 раза больше стехиометрического количества) способствовал увеличению удельной поверхности порошков до  $31 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер частиц которых составил менее  $50 \text{ нм}$  [8]. По сравнению с восстановлени-

ем пентаоксидов использование в качестве прекурсора танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  или ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  позволило увеличить степень восстановления и удельную поверхность порошков тантала до  $21 \text{ м}^2/\text{г}$  [9], а ниобия — до  $38 \text{ м}^2/\text{г}$  [10].

Характеристики получаемых порошков можно регулировать и другими методами. Авторы работ [11–15] восстанавливали пентаоксиды тантала и ниобия кальцием, растворенным в расплаве  $CaCl_2$ , в атмосфере аргона при температуре  $1153\text{--}1223 \text{ К}$  в течение  $0.28\text{--}20 \text{ ч}$ . Использование расплава  $CaCl_2$  как среды для восстановления уменьшает скорость подачи восстановителя к реагирующей поверхности и одновременно способствует удалению с нее побочного продукта реакции  $CaO$ . По мнению авторов, это должно способствовать снижению содержания кислорода в металле. После завершения процесса реакцию массу обрабатывали дистиллированной водой и разбавленной соляной кислотой. Полученные порошки характеризовались удельной поверхностью до  $3.41 \text{ м}^2/\text{г}$  [14].

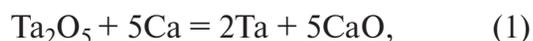
Еще одним вариантом регулирования характеристик получаемого порошка является восстановление парами магния или кальция при температуре  $800\text{--}1273 \text{ К}$  [16–40]. Например, в работах [16–24] для этого изменяли температуру и скорость потока инертного газа, служащего носителем паров восстановителя. Авторы [25–27] вели восстановление при небольшом избыточном давлении инертного газа в реакторе, изменяя только температуру, а в работах [28–30] в качестве прекурсора применяли спеченные прессовки из пентаоксида с добавками разных солей. Характеристики порошков, полученных восстановлением парами магния в широком интервале температур от  $810$  до  $1100 \text{ К}$  и при остаточном давлении аргона в реакторе от  $10 \text{ Па}$  до  $15 \text{ кПа}$ , были исследованы в работах [31–38]. Показано, что при температуре восстановления на уровне  $1100 \text{ К}$  и остаточном давлении аргона в реакторе  $5 \text{ кПа}$  с использованием в качестве прекурсора  $Mg_4Ta_2O_9$  и  $Mg_4Nb_2O_9$  могут быть получены порошки тантала с удельной поверхностью до  $85 \text{ м}^2/\text{г}$ , а ниобия  $170\text{--}180 \text{ м}^2/\text{г}$ . Порош-

ки характеризуются мезопористой структурой [37, 38].

Исследованию характеристик порошков, полученных восстановлением оксидных соединений тантала и ниобия парами кальция в интервале температур  $1023\text{--}1123 \text{ К}$ , посвящены работы [39, 40]. Давление паров кальция в рассматриваемом интервале температур на  $1\text{--}2$  порядка меньше упругости паров магния [41]. Поэтому восстановление вели при постоянном вакуумировании реактора, чтобы обеспечить приемлемую скорость поступления паров в зону реакции.

Анализ литературных данных показывает, что порошки, полученные восстановлением оксидных соединений парами магния и кальция в интервале  $1023\text{--}1123 \text{ К}$  в ряде случаев существенно отличаются по величине удельной поверхности.

Для выяснения причин такого расхождения в настоящей работе проведено сравнение пористой структуры магниетермических и кальциетермических порошков тантала и ниобия, полученных восстановлением оксидных соединений парами магния и кальция. Для оценки возможного влияния на пористую структуру локального перегрева в зоне реакции была определена отсутствующая в литературе адиабатическая температура реакций кальциетермического восстановления оксидных соединений тантала:



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адиабатическую температуру ( $T_{ад}$ ) реакций (1) и (2) в зависимости от нагрева шихты ( $T_{ш}$ ) и избытка восстановителя определяли при помощи программного комплекса TERRA [42], стандартную базу данных термодинамических свойств веществ которого дополнили отсутствующими расчетными характеристиками танталатов [43]. Подробно методика термодинамического анализа изложена в работе [44].

Для экспериментов по восстановлению в качестве исходного материала использова-

ли порошки  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ТУ 1763-025-00545484-2000, марка А) и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (ТУ 1764-348-00545484-95, марка В) производства ОАО “Соликамский магниевый завод” с удельной поверхностью ( $S$ )  $2.6 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также порошки ниобата  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  и танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  с удельной поверхностью  $0.4\text{--}0.7 \text{ м}^2/\text{г}$ . Соединения синтезировали методом твердофазного спекания смеси пентоксида соответствующего металла с оксидом магния “ч.д.а.” при температуре  $1573 \text{ К}$ . В качестве источника паров восстановителя использовали магний МГ 95 по ГОСТ 804-93 производства ОАО “Соликамский магниевый завод” и слитки кальция, полученные плавлением стружки (ТУ 95 824-88) производства АО “Чепецкий механический завод”.

Восстановление вели в интервале температур  $1073\text{--}1123 \text{ К}$  либо при постоянном вакуумировании (остаточное давление  $10 \text{ Па}$ , динамический режим), либо для уменьшения скорости испарения магния при остаточном давлении аргона в реакторе ( $p$ )  $5\text{--}10 \text{ кПа}$  (статический режим). Продолжительность выдержки ( $\tau$ ) при температуре восстановления составляла  $1\text{--}4 \text{ ч}$ . Восстановление парами кальция вели только в динамическом режиме, т.к. давление его паров при температуре  $1073 \text{ К}$  всего  $116 \text{ Па}$ , что почти в  $40$  раз меньше давления паров магния ( $4.3 \text{ кПа}$ ) [41]. Схема реактора и подробная методика эксперимента приведены в работах [32, 34, 39, 40].

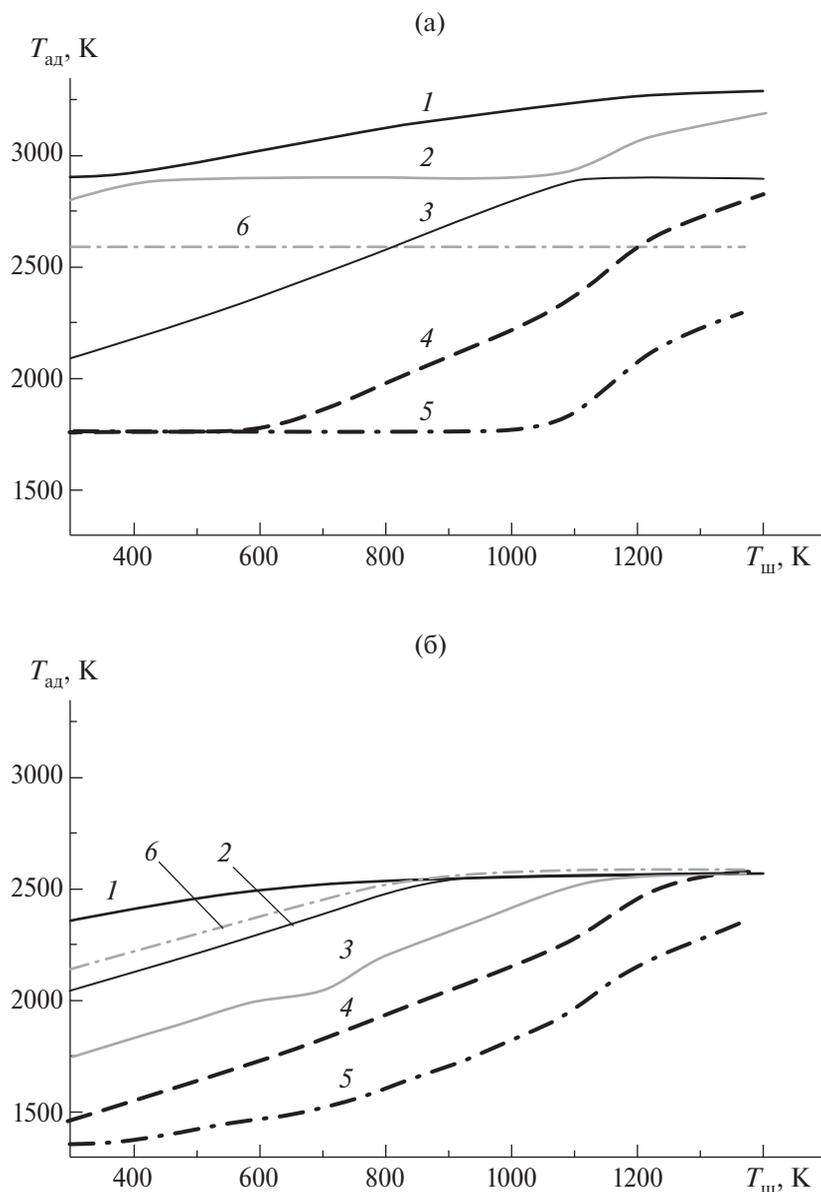
Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония) ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных PDF-4 ICPDS-ICCD 2021. Удельную поверхность порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ (метод Брунауэра–Эммета–Теллера), параметры пористости – методом ВЖН (метод Barrett–Jouner–Halenda) на приборе Micromeritics TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, США). Особенности морфологии частиц порошков исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SEM LEO-420.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчета адиабатической температуры реакций (1) и (2) в зависимости от температуры и состава шихты отражены на рис. 1. Для сравнения приведена аналогичная зависимость при восстановлении магнием и стехиометрическом составе шихты [43, 44]. В системе  $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{--Ca}$  адиабатическая температура ( $2900 \text{ К}$ ; рис. 1а, кривая 1) значительно превышает  $T_{\text{ад}}$  реакции (2) ( $2362 \text{ К}$ ; рис. 1б, кривая 1) и гораздо существеннее возрастает с увеличением температуры шихты. Расчет равновесного фазового состава (рис. 2а) показывает, что  $T_{\text{ад}}$  реакции (1) ограничивается  $3300\text{--}3350 \text{ К}$  в результате протекания обратной реакции восстановления оксида кальция танталом. В случае реакции (2) уже при температуре  $2550\text{--}2600 \text{ К}$ , как и при магниетермическом восстановлении, имеет место обратная реакция восстановления оксида магния, входящего в состав танталата (рис. 2б). При стехиометрическом и большем количестве восстановителя реакции (1) и (2) протекают без образования танталатов в качестве промежуточного продукта (рис. 2).

Сравнительные характеристики пористой структуры порошков ниобия, полученных восстановлением его оксидных соединений парами кальция и магния, приведены в табл. 1. Анализ данных свидетельствует, что порошки, полученные восстановлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  парами кальция, характеризуются существенно меньшим объемом (в  $1.5\text{--}3$  раза) и несколько большим средним диаметром пор ( $12\text{--}38\%$ ) по сравнению с магниетермическими порошками.

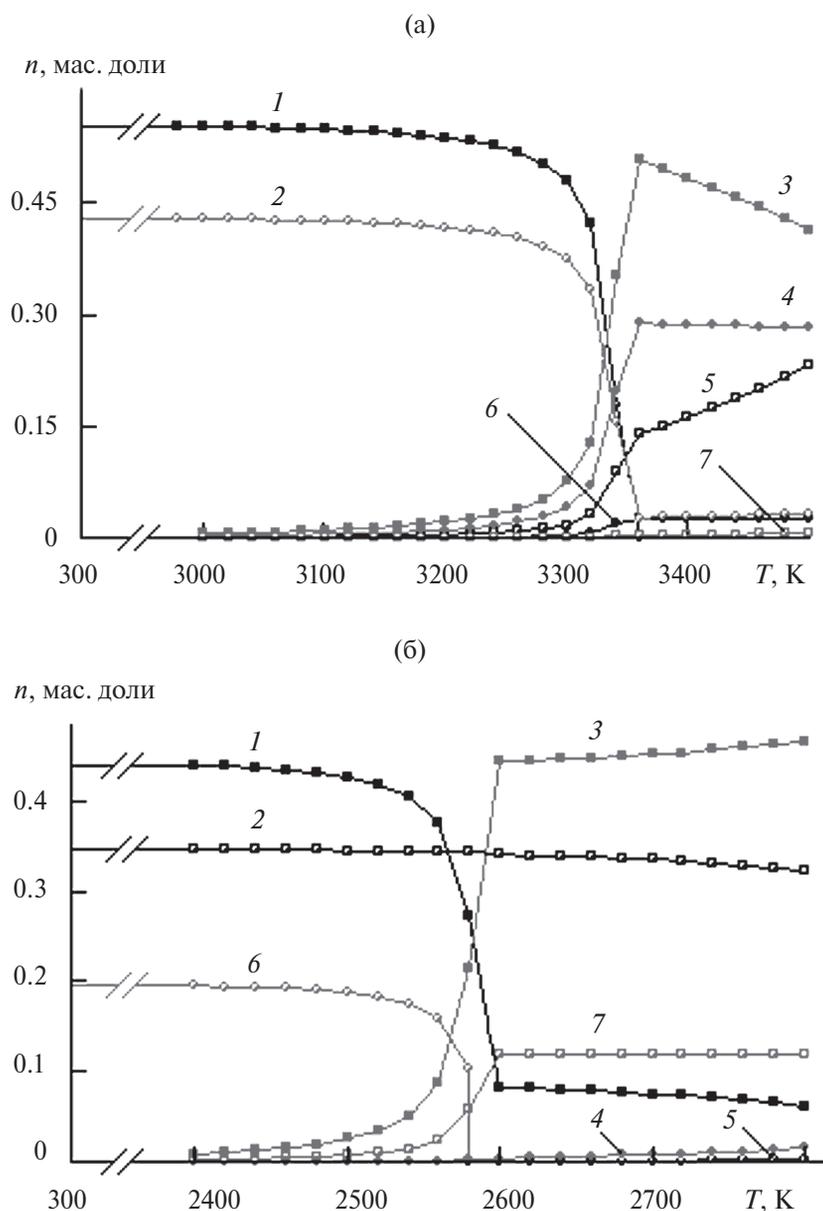
В порошках, полученных восстановлением  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , вне зависимости от восстановителя соотношение между объемом пор более  $10$  и менее  $5 \text{ нм}$  практически одинаковое. Несмотря на то что объем пор у порошка 5, полученного восстановлением парами магния, в  $3$  раза больше, вид зависимости распределения пор по размерам идентичен таковой у кальциетермического порошка (рис. 3). Увеличенная удельная поверхность магниетермического порошка обусловлена большим общим объемом пор.



**Рис. 1.** Зависимости адиабатической температуры восстановления от температуры шихты в системах  $Ta_2O_5-M$  (а) и  $Mg_4Ta_2O_9-M$  (б); М – Са (1–5), Mg (6); содержание восстановителя: стехиометрическое (1, 6), избыток 25 (2), 50 (3), 75 (4), 100% (5).

В случае восстановления ниобата значительно бóльшая удельная поверхность магнетермических порошков является следствием не только в 2–2.5 раза большего общего объема пор, но и практически в 5 раз большего объема пор диаметром менее 5 нм. Это отражается на виде кривых распределения пор по размерам (рис. 4). У кальциетермических порошков кроме максимума, соответствующего диаметру пор 3–4 нм, имеется второй в области 25–30 нм, указывающий на преобладание пор диаметром более 10 нм.

Характеристики порошков, полученных восстановлением оксидных соединений тантала, приведены в табл. 2. Здесь следует также отметить значительное отличие в пористой структуре порошков, полученных восстановлением танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  парами кальция и магния. Удельная поверхность и объем пор в порошке магнетермического восстановления (№ 12, табл. 2) в 2 раза больше, чем у кальциетермического порошка, полученного в аналогичных условиях (№ 9, табл. 2). Для остальных образцов



**Рис. 2.** Расчетные равновесные концентрации веществ ( $n$ ) в системах исходных реагентов:  $Ta_2O_5-Ca$  (1 –  $Ta_{TB,Ж}$ , 2 –  $CaO_{TB,Ж}$ , 3 –  $Ta_2O_{5Ж}$ , 4 –  $Ca_T$ , 5 –  $TaO_{2T}$ , 6 –  $TaO_T$ , 7 –  $CaO_T$ ) (а);  $Mg_4Ta_2O_9-Ca$  (1 –  $Ta_{TB}$ , 2 –  $CaO_{TB}$ , 3 –  $Ta_2O_{5Ж}$ , 4 –  $Ca_T$ , 5 –  $TaO_{2T}$ , 6 –  $MgO_{TB}$ , 7 –  $Mg_T$ ) (б).

разница еще более существенная. Относительно большая удельная поверхность порошка № 8 является следствием незавершенности процесса восстановления из-за крупности частиц прекурсора. По данным рентгенофазового анализа, в этом порошке тантала присутствовал исходный танталат. Аналогичное явление наблюдалось при восстановлении монокристаллического порошка ниобата лития: на начальной стадии восстановления была максимальная удельная поверхность продуктов реакции, обес-

печиваемая порами размером менее 5 нм, а по мере увеличения степени восстановления средний размер пор увеличивался, при этом удельная поверхность уменьшалась [45].

Обращает на себя внимание и значительно более существенная зависимость поверхности порошков, полученных восстановлением  $Mg_4Ta_2O_9$  парами кальция (№ 8–11, табл. 2), от условий процесса по сравнению с магниетермическими порошками (№ 12–15, табл. 2).

**Таблица 1.** Характеристики порошков ниобия, полученных восстановлением его оксидных соединений парами кальция и магния

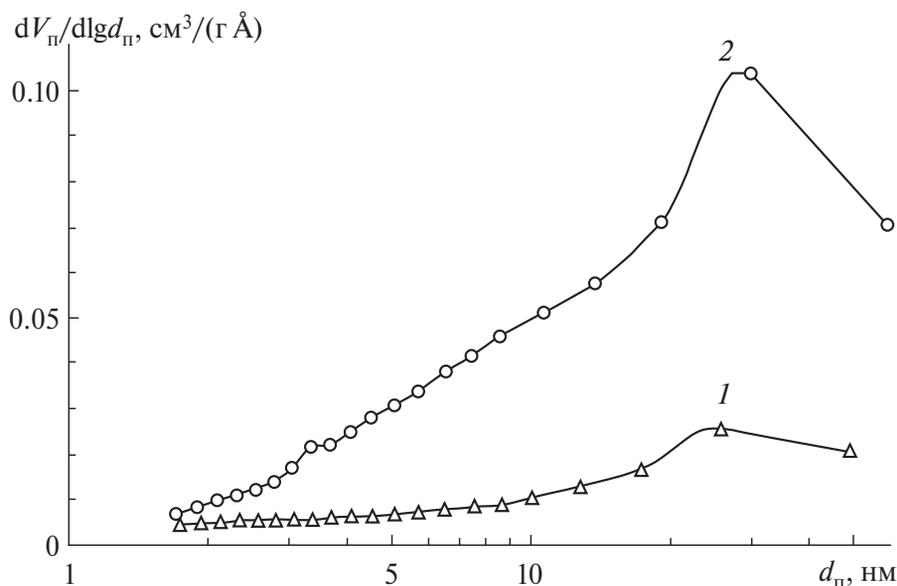
№	М	Т, К	р, кПа	τ, ч	S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>о</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>п</sub> , нм	V <sub>10</sub>		V <sub>5</sub>	
								см <sup>3</sup> /г	%	см <sup>3</sup> /г	%
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>											
1*	Ca	1073	0.01	2	12	0.037	13	0.030	80	0.004	10
2				4	13	0.052	17	0.045	88	0.003	6
3*		1123		2	11	0.038	14	0.033	87	0.003	7
4*				4	9.4	0.033	15	0.028	85	0.003	9
5	Mg	1103	10	4	30	0.116	15	0.096	83	0.008	7
<b>Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub></b>											
6*	Ca	1073	0.01	2	52	0.077	6.4	0.040	51	0.024	32
7*				4	42	0.074	7.6	0.046	62	0.019	26
8*		1123		1	49	0.081	7.5	0.051	63	0.021	26
9*				2	32	0.063	7.9	0.039	62	0.016	26
10	Mg	1073	0.01	2	143	0.178	4.5	0.050	28	0.112	63
11		1103	10	4	154	0.177	4.4	0.047	27	0.114	64

Примечание. М – восстановитель; V<sub>о</sub>, V<sub>10</sub>, V<sub>5</sub> – объем пор общий, пор более 10 и менее 5 нм соответственно; d<sub>п</sub> – средний диаметр пор.

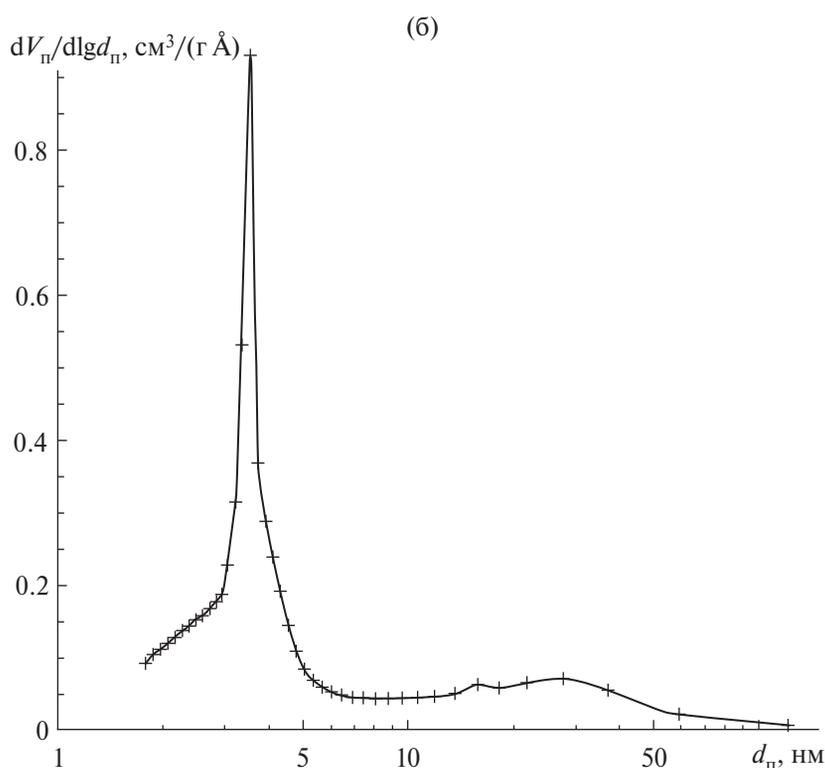
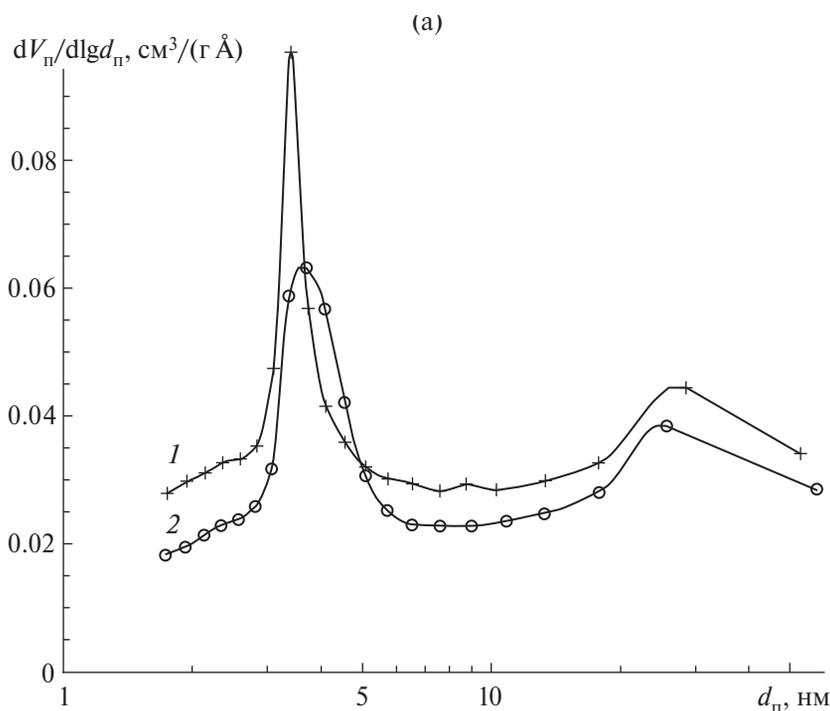
\* Данные работы [40].

Пористые структуры кальциетермического и магниетермического порошков, полученных в интервале 1073–1123 К из пентаокси-

да, при близкой удельной поверхности идентичны (№ 4 и 5, табл. 2). Распределение пор в этих порошках представлено на рис. 5.



**Рис. 3.** Распределение пор по размерам в порошках ниобия, полученных восстановлением Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> парами кальция (1) [40] и магния (2); удельная поверхность порошков: 9.4 (1), 30 м<sup>2</sup>/г (2).



**Рис. 4.** Распределение пор по размерам в порошках ниобия, полученных восстановлением  $Mg_4Nb_2O_9$  парами кальция (а) и магния (б); удельная поверхность порошков: 42 (1), 32 м<sup>2</sup>/г (2) [40] (а), 154 м<sup>2</sup>/г (б).

Распределение пор по размерам в порошках, полученных восстановлением танталата при температуре 1073 К в течение 4 ч кальцием и магнием (№ 9 и 13 в табл. 2), приве-

дено на рис. 6. Представленные зависимости имеют существенные отличия. У магнетермического порошка наблюдается более узкое распределение пор с максимумом на

**Таблица 2.** Характеристики порошков тантала, полученных восстановлением его оксидных соединений парами кальция и магния

№	М	Т, К	р, кПа	τ, ч	S, м <sup>2</sup> /г	V <sub>о</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>п</sub> , нм	V <sub>10</sub>		V <sub>5</sub>	
								см <sup>3</sup> /г	%	см <sup>3</sup> /г	%
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>											
1*	Ca	1073	0.01	2	15	0.053	14	0.045	85	0.004	8
2*				4	10	0.036	15	0.031	86	0.002	6
3*		1123		2	8.7	0.039	19	0.036	92	0.002	4
4*				4	8.2	0.036	18	0.033	92	0.002	4
5	Mg	1103	5	4	9.6	0.036	15	0.030	83	0.002	6
6			10	2	11	0.041	16	0.035	85	0.003	7
7				4	7.3	0.026	15	0.022	87	0.002	8
<b>Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub></b>											
8*	Ca	1073	0.01	2	41	0.054	6.7	0.028	52	0.016	29
9				4	14	0.047	17	0.041	87	0.003	6
10		1123		1	25	0.045	8.5	0.032	71	0.009	20
11				2	11	0.031	12	0.026	84	0.003	10
12	Mg	1073	0.01	1	31	0.099	18	0.080	81	0.010	10
13			10	4	59	0.117	7.7	0.060	51	0.020	17
14		1103	10	1	57	0.123	8.4	0.067	54	0.019	15
15				4	62	0.117	7.0	0.053	45	0.023	20

\* Данные работы [39].

уровне 10 нм. У кальциетермического более широкое распределение с максимумом в области 20–50 нм.

Таким образом, хотя порошки ниобия и тантала, полученные восстановлением их оксидных соединений парами кальция, так же как и при восстановлении парами магния, характеризуются мезопористой структурой [39, 40], сама структура и ее зависимость от условий восстановления имеют ряд принципиальных отличий. Они особенно заметны у порошков, прекурсорами для которых служат танталат Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и ниобат Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

Главным отличием пористой структуры кальциетермических порошков является меньший объем пор и преобладание пор с размерами более 10 нм. Как показало термодинамическое моделирование, значения адиабатической температуры реакций восстановления оксидных соединений тан-

тала кальцием и магнием достаточно близки, а при восстановлении Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в исследованном диапазоне температур практически не отличаются (рис. 1). Такая же картина имеет место для реакций взаимодействия оксидных соединений ниобия с этими восстановителями [34, 40, 43].

Как показали предыдущие исследования по магниетермическому восстановлению, снижение упругости паров магния в процессе эксперимента способствует образованию порошков с более тонкой пористой структурой [32]. Порошки, полученные восстановлением ниобата Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в интервале 813–953 К при давлении паров магния, соответствующем давлению паров кальция в настоящей работе, характеризовались настолько малыми размерами пор, что после выщелачивания оксида магния они практически полностью заполнялись естественным оксидом, образующимся на поверхности частиц ниобия [36].

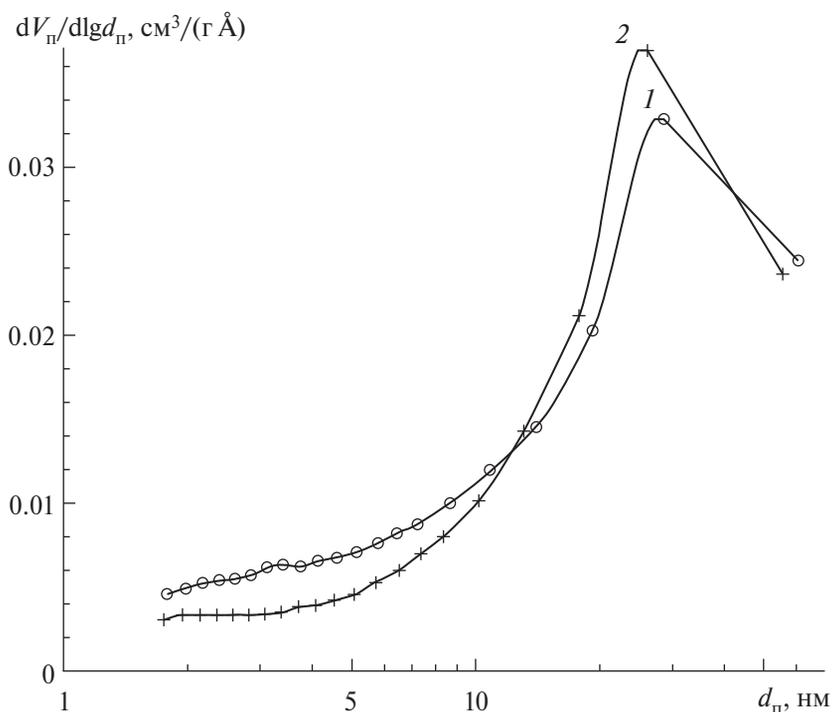


Рис. 5. Распределение пор по размерам в порошках тантала, полученных восстановлением  $Ta_2O_5$  парами кальция (1) и магния (2); удельная поверхность порошков: 8.2 (1), 9.6  $m^2/g$  (2).

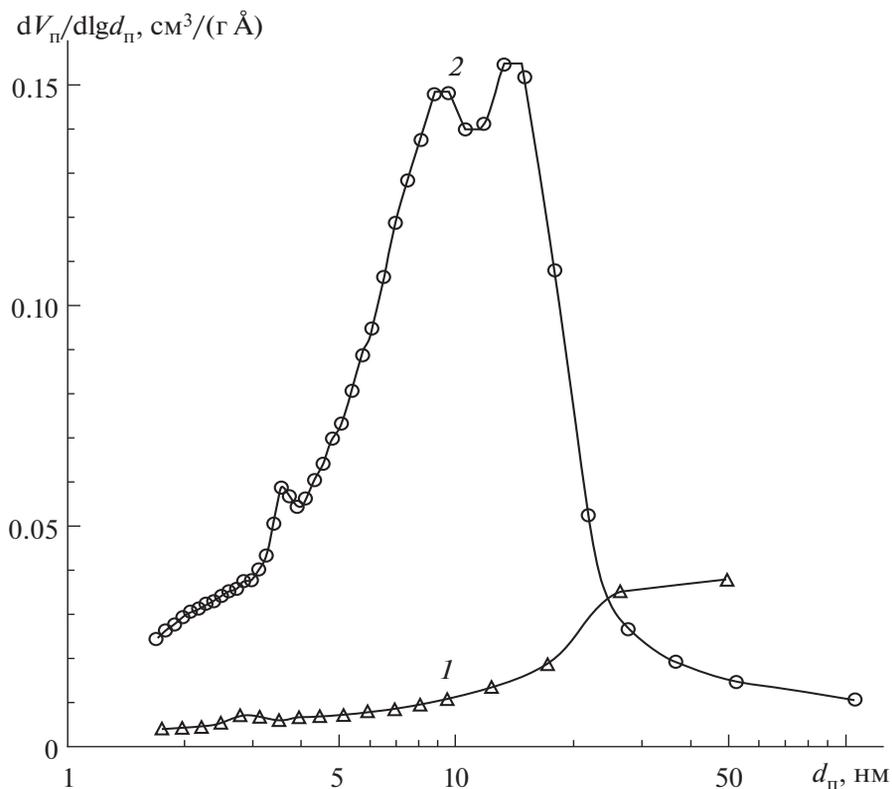


Рис. 6. Распределение пор по размерам в порошках тантала, полученных восстановлением  $Mg_4Ta_2O_9$  парами кальция (1) и магния (2); удельная поверхность порошков: 14 (1), 59  $m^2/g$  (2).

Следовательно, локальный перегрев в зоне реакции, приводящий к ускорению диффузионных процессов, не может служить причиной гораздо более грубой мезопористой структуры и, как следствие, в 2–3 раза меньшей удельной поверхности порошков, полученных восстановлением ниобата и танталата парами кальция.

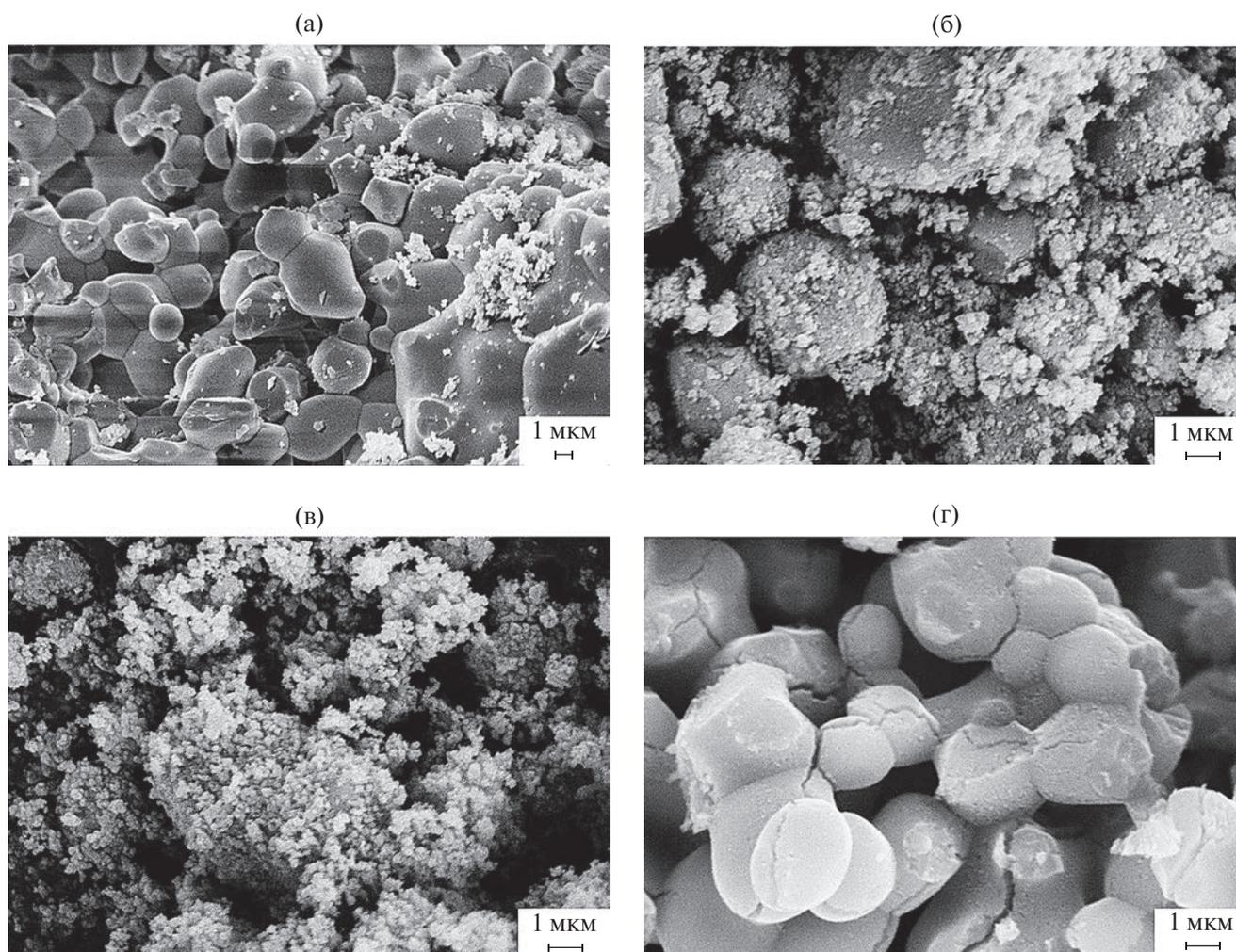
Известно, что частица оксидного соединения после восстановления парами магния представляет собой слоистую структуру чередующихся частиц металла и оксида восстановителя [46]. При восстановлении ниобата и танталата добавляются прослойки MgO, входящего в их состав. В связи с этим представляло интерес сравнить изменение объема исходной частицы прекурсора в ре-

зультате восстановления парами магния и кальция (табл. 3).

**Таблица 3.** Увеличение объема частиц прекурсора при восстановлении парами магния и кальция

М	$\Delta V, \%$			
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>4</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Mg	44	26	34	24
Ca	96	54	83	52
$\frac{\Delta V_{Ca}}{\Delta V_{Mg}}, \%$	216	209	242	216

Из данных табл. 3 следует, что прослойки оксида при восстановлении кальцием занимают в 2 раза больший объем, чем при восстановлении магнием. Соответственно, укрупняются размеры и уменьшается количество образующихся после выщелачивания



**Рис. 7.** СЭМ-изображения исходного порошка ниобата магния (а) и порошков ниобия, полученных его восстановлением кальцием при: 1073 К, 1 ч (б); 1123 К, 2 ч (в) и магнием при 1103 К, 4 ч (г).

оксида пор. В результате образуются губчатые частицы металла с меньшим объемом пор и меньшей удельной поверхностью. Другим следствием большего увеличения объема восстановленной парами кальция частицы является разрушение крупных частиц сложного оксида в процессе восстановления (рис. 7б в [40]). При восстановлении парами магния частицы прекурсора сохраняют первоначальный вид (рис. 7г [34]). Уменьшение размера частиц прекурсора в процессе восстановления также может привести к укрупнению пористой структуры и уменьшению удельной поверхности порошка.

Еще одним фактором, которым можно объяснить отличия в пористой структуре порошков, является разница в температуре плавления образующихся оксидов восстановителя. Температура плавления MgO составляет 3098 К, CaO – 2843 К, а эвтектической смеси оксидов MgO и CaO, образующейся при восстановлении парами кальция ниобата и танталата магния, – всего около 2670 К [47]. Более низкая температура плавления оксидных прослоек, служащих диффузионными барьерами между частицами металла, обуславливает ускорение диффузионных процессов. Это также приводит к более существенному огрублению первичной пористой структуры и большей зависимости удельной поверхности кальциетермических порошков от температуры процесса и длительности выдержки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью термодинамического моделирования определена адиабатическая температура реакций восстановления кальцием пентаоксида тантала (2900 К) и танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  (2362 К). Показано, что при стехиометрически необходимом количестве восстановителя реакции протекают без образования танталатов в качестве промежуточных продуктов.

Выполнен сравнительный анализ пористой структуры порошков ниобия и тантала, полученных восстановлением их оксидных соединений ( $Nb_2O_5$ ,  $Mg_4Nb_2O_9$ ,  $Ta_2O_5$  и  $Mg_4Ta_2O_9$ ) парами кальция и магния. Впервые выявлены особенности пористой

структуры полученных порошков в зависимости от использованного восстановителя.

Установлено, что кальциетермические порошки ниобия и тантала, полученные восстановлением ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  и танталата  $Mg_4Ta_2O_9$ , по сравнению с магниетермическими характеризуются в 2–3 раза меньшей удельной поверхностью. Это следствие меньшего общего объема пор и увеличения доли пор размерами более 10 нм. Высказаны предположения о причинах образования более грубой пористой структуры порошков ниобия и тантала, полученных восстановлением их оксидных соединений парами кальция.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г.* Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. 432 с.
2. *Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М.* Ниобий и тантал. М.: Металлургия, 1991. 296 с.
3. *Gorkunov V., Munter R.* Calcium–Aluminothermal Production of Niobium and Mineral Composition of the Slag // Proc. Est. Acad. Sci., Chem. 2007. V. 56. № 3. P. 142–156.
4. *Kumar T.S., Balaji T., Kumar S.R., Kumar A., Prakash T.L.* Issues and Challenges in the Preparation of Niobium for Strategic Applications // Int. J. Chem. Stud. 2013. V. 1. № 2. P. 86–89. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2_2)
5. *Nersisyan H.H., Lee J.H., Lee S.I., Won C.W.* The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nano-sized Tantalum Powder // Combust. Flame. 2003. V. 135. № 4. P. 539–545. <https://doi.org/10.1134/S107042721003002X>
6. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Металлы. 2010. № 3. С. 18–23.
7. *Won C.W., Nersisyan H.H., Won H.I., Lee J.H.* Refractory metal nanopowders: Synthesis and

- characterization // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2010. V. 14. № 3–4. P. 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2009.10.001>
8. *Nersisyan H.H., Ryu H.S., Lee J.H., Suh H., Won H.I.* Tantalum Network Nanoparticles from a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + kMg System by Liquid Magnesium Controlled Combustion // *Combust. Flame.* 2020. V. 219. September. P. 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.019>
  9. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Магнетермическое восстановление Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в режиме горения // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 9. С. 961–965. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18090105>
  10. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Восстановление оксидных соединений ниобия магнием в режиме горения // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 6. С. 604–608. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19050142>
  11. *Baba M., Ono Y., Suzuki R.O.* Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciothermic Reduction in the Molten CaCl<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
  12. *Suzuki R.O., Baba M., Ono Y., Yamamoto K.* Formation of Broccoli-Like Morphology of Tantalum Powder // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 389. № 1–2. P. 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.016>
  13. *Baba M., Suzuki R.O.* Dielectric Properties of Tantalum Powder with Broccoli-Like Morphology // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 392. № 1–2. P. 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.039>
  14. *Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O.* Niobium Powder Synthesized by Calciothermic Reduction of Niobium Hydroxide for Use in Capacitors // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. V. 78. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.11.014>
  15. *Suzuki N., Suzuki R.O., Natsui S., Kikuchi T.* Branched Morphology of Nb Powder Particles Fabricated by Calciothermic Reduction in CaCl<sub>2</sub> Melt // *J. Phys. Chem. Solids.* 2017. V. 110. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.032>
  16. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L.* Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6171363.
  17. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al.* Metalthermic Reduction of Refractory Metal Oxides: US Pat. 6849104.
  18. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al.* Metal Powders Produced by the Reduction of the Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6558447.
  19. *Schnitter C., Merker U., Michaelis A.* New Niobium Based Materials for Solid Electrolyte Capacitors // *Proc. 22nd Capacitor and Resistor Technol. Symp. New Orleans.* 2002. P. 26–31.
  20. *Haas H.* Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // *CARTS Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conference (October 18–21).* 2004. P. 5–8.
  21. *Haas D., Schnitter C.* Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // *Proc. EMC. Dresden.* 2005.
  22. *Haas H., Schnitter Ch., Sato N.* Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders // *CARTS Europe 2008 Helsinki,* 2008. P. 157–167.
  23. *Хаас Х., Бартманн У., Комя Т., Сато Н., Штарк Х.К.* Способ получения ниобиевых и танталовых порошков: Пат. РФ. 2397843. 2010. Б.И. № 24.
  24. *Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L.* Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide // *J. Metall.* 2013. V. 2013. P. 629341. <https://doi.org/10.1155/2013/629341>
  25. *Hwang S.M., Wang J.P., Lee D.W.* Extraction of Tantalum Powder via the Magnesium Reduction of Tantalum Pentoxide // *Metals.* 2019. V. 9. № 2. P. 205–207. <https://doi.org/10.3390/MET9020205>
  26. *Hwang S.M., Park S.J., Wang J.P. et al.* Preparation of Tantalum Metal Powder by Magnesium Gas Reduction of Tantalum Pentoxide with Different Initial Particle Size // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 100. November. P. 105620. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105620>
  27. *Park S.J., Hwang S.M., Wang J. et al.* Metallic Niobium Powder Reduced by Atmospheric Magnesium Gas with Niobium Pentoxide Powder // *Mater. Trans.* 2021. V. 62. № 1. P. 34–40. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020241>
  28. *Okabe T.H., Sato N., Mitsuda Y., Ono S.* Production of Tantalum Powder by Magnesiothermic

- Reduction of Feed Preform // *Mater. Trans.* 2003. V. 44. № 12. P. 2646–2653.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.44.2646>
29. *Yuan B., Okabe T.H.* Production of Fine Tantalum Powder by Preform Reduction Process Using Mg–Ag Alloy Reductant // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 443. № 1–2. P. 71–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.004>
30. *Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M. et al.* Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant // *ISIJ Int.* 2004. V. 44. № 2. P. 285–293.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.285>
31. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала // *Докл. АН.* 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565214230157>
32. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // *Металлы.* 2015. № 4. С. 93–97.
33. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // *Докл. АН.* 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565215320146>
34. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магнетермических порошков ниобия // *Металлы.* 2016. № 4. С. 20–26.
35. *Орлов В.М., Киселев Е.Н.* Восстановление оксидных соединений тантала парами магния в интервале 540–680°C // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 829–835.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22080097>
36. *Орлов В.М., Киселев Е.Н.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния в интервале 540–680°C // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 12. С. 1312–1319.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22120089>
37. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И.* Порошки тантала с мезопористой структурой // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2016. Т. 52. № 5. С. 500–504.  
<https://doi.org/10.7868/S0044185616050181>
38. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И., Осауленко Р.Н.* Порошки ниобия с мезопористой структурой // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. № 5. С. 444–449.  
<https://doi.org/10.1134/S0044185618050297>
39. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Восстановление оксидных соединений тантала парами кальция // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 5. С. 501–507.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23050123>
40. *Крыжанов М.В., Орлов В.М.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами кальция // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 11. С. 1292–1302.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23110076>
41. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
42. *Трусов Б.Г.* Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах // 4 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. 2005. <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTAPC2005/proc/2-11.pdf>, свободный (дата обращения 13.12.2023).
43. *Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Термодинамическое моделирование магнетермического восстановления тантала и ниобия из пентаоксидов // *Журн. прикл. химии.* 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 380–385.
44. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Термодинамическое моделирование процесса магнетермического восстановления танталатов магния и лития // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 6. С. 680–684.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15060111>
45. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Киселев Е.Н.* Особенности формирования пористой структуры порошков тантала и ниобия при магнетермическом восстановлении танталата и ниобата лития // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 986–992.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20080114>
46. *Müller R., Bobeth M., Brumm H. et al.* Kinetics of Nanoscale Structure Development during Mg-vapour Reduction of Tantalum Oxide // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145.  
<https://doi.org/10.3139/146.101567>
47. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ланин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Л.: Наука, 1969. 822 с.

УДК 541.49:577.112.37:544.4

## БИОНЕОРГАНИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 г. Э. Б. Зейналов<sup>1,\*</sup>, Э. Р. Гусейнов<sup>1</sup>, С. К. Шарифова<sup>1</sup>,  
А. Б. Гусейнов<sup>1</sup>, Ф. А. Абдуллаева<sup>1</sup>, Э. И. Сулейманова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Министерства науки и образования Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ-1143 Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, пр. Азадлыг, 20, Баку, AZ-1010 Азербайджан

\*e-mail: iradam@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.05.2024 г.

После доработки 24.08.2024 г.

Принята к публикации 26.08.2024 г.

Углеродные нанотрубки могут быть использованы в качестве активной матрицы для размещения и переноса биомодулирующих компонентов. Представляется, что область применения таких систем может распространяться и на реакции аэробного и пероксидного окисления углеводов. В работе исследованы железосодержащие многостенные углеродные нанотрубки (Fe@МУНТ) и дигидрат глицината марганца  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве активной каталитической системы аэробного окисления углеводов. Идентификацию полученных исходных соединений проводили с помощью инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии и элементного анализа. В качестве модельной тестовой реакции использован процесс аэробного окисления кумола. Установлено, что соединения, взятые отдельно, ускоряют реакцию в 10–12 раз по сравнению с контрольным образцом, тогда как при совместном использовании Fe@МУНТ и дигидрата глицината марганца скорость реакции возрастает многократно, достигая значения  $373 \text{ мм}^3 \text{ O}_2/\text{мин}$ . Предложена схема процесса окисления, описывающего наблюдаемый синергический эффект. Использование таких каталитических систем имеет интересную перспективу для дальнейших исследований в области бионеорганического катализа.

**Ключевые слова:** аминокислота, кристаллогидрат хлорида марганца(II), изопропилбензол (кумол), дигидрат глицината марганца, аэробное окисление, железосодержащие многостенные углеродные нанотрубки, скорость окисления, каталитическая активность, EDX-анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24080045, EDN: LOKARK

### ВВЕДЕНИЕ

Для промышленного производства оксигенатов был разработан ряд реакций каталитического окисления углеводов молекулярным кислородом. Однако, несмотря на активные усилия по поиску эффективных каталитических систем, эпоксидирование олефинов, гидроксильное ароматизирование и селективная конверсия алканов по-прежнему остаются сложной задачей. Все эти реакции являются экзотермическими, плохо регулируемые и только определенная группа каталитических систем мо-

жет действовать достаточно избирательно в мягких условиях [1]. Анализ литературы показывает, что среди таких селективных катализаторов особого внимания заслуживают металлокомплексные соединения для направленного регулирования метаболических процессов и металлосодержащие углеродные нанокатализаторы. В этом контексте речь идет о создании новых типов катализаторов, которые могли бы эффективно работать в биологических системах, регулируя биохимические процессы и осуществляя целенаправленные превращения субстратов,

в частности, в функциональных окислительно-восстановительных процессах.

Металлокомплексный катализ окисления углеводов получил широкое развитие в ряде фундаментальных трудов и в особом представлении не нуждается [2–6].

Превращения углеводов под действием металлокомплексных катализаторов представляются перспективным направлением. Действительно, в отличие от почти всех используемых в настоящее время окислительных процессов реакции с металлокомплексами протекают при относительно низких температурах и являются, как правило, селективными. То же самое можно отнести к нанокаталитическим системам [7] и, в частности, к углеродному нанокатализу [8–16].

Замечено, что реакции протекают значительно более эффективно, если в реакционной смеси присутствуют определенные добавки. В этом смысле интересен биомиметический подход, когда биологически активные соединения значительно усиливают активность катализаторов. Эти добавки, в частности аминокислоты и их производные или гетероциклические амины, часто являются потенциальными лигандами для металл-ионных центров [17–24]. Очень интересно, что во многих случаях только конкретные специфические молекулы могут играть роль эффективных сокатализаторов, а даже очень похожие соединения оказываются гораздо менее реакционноспособными или совсем не активными в катализе.

Среди активных сокатализаторов в реакциях аэробного и пероксидного окисления углеводов определенный интерес представляют аминокислоты и их производные [25]. Некоторые из этих реакций можно даже рассматривать как биомиметические модели соответствующих процессов окисления, протекающих в живых клетках.

В настоящей работе проведены эксперименты по совместному применению металлсодержащих углеродных нанотрубок с солью аминокислоты в реакции окисления кумола молекулярным кислородом. Ранее [26] показано, что сочетание углеродных

нанотрубок с солью аминокислоты может активно катализировать процесс аэробного окисления углеводов. В данной статье представлены результаты работ по синтезу и применению марганцевой соли аминокислоты  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и железосодержащих многостенных углеродных нанотрубок ( $\text{Fe@МУНТ}$ ), а также по изучению каталитической активности указанных соединений в модельной реакции окисления.

Цель работы – создание предпосылок для формирования новых биомиметических моделей процессов окисления, протекающих на клеточном уровне.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реагенты: аминокислотная кислота (глицин) (“х.ч.”), кристаллогидрат хлорида марганца(II)  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (“х.ч.”), изопропилбензол (кумол) (“х.ч.”),  $\text{Fe@МУНТ}$ .

**Синтез и исследование дигидрата глицина марганца  $[\text{Mn}(\text{Amk})_2]$ .** Марганцевую соль аминокислотной кислоты синтезировали по методике [27]. Синтезированный продукт – аморфный порошок светло-розового цвета, хорошо растворимый в воде, но не растворимый в спиртах, ацетоне и углеводородах.

Температуру плавления продукта определяли на оптическом микроскопе Der Mikro-Heiztisch VOËTIUS (Германия), оборудованном нагревательным столиком. На нем же выполнены фотографии синтезированного продукта на разных этапах плавления (рис. 1).

ИК-спектры образцов снимали на спектрометре Nicolet IS-10 фирмы ThermoScientific (США). В ИК-спектре синтезированного продукта отчетливо прослеживаются полосы поглощения валентных колебаний для  $\text{NH}$ -связей группы  $\text{NH}_3^+$  в областях  $\nu_{\text{NH}} = 3018.98$  и  $3069 \text{ см}^{-1}$ , а также характерные полосы поглощения фрагментов карбоксильной группы  $\nu_{\text{COO}^-/\text{C}=\text{O}}$  при  $1629$ ,  $1570.75$ ,  $1408.97$  и  $1343.66 \text{ см}^{-1}$ .

**Синтез и исследование  $\text{Fe@МУНТ}$ .** Синтез  $\text{Fe@МУНТ}$  осуществлялся пиролизом углеводородного сырья (циклогексана) в присут-

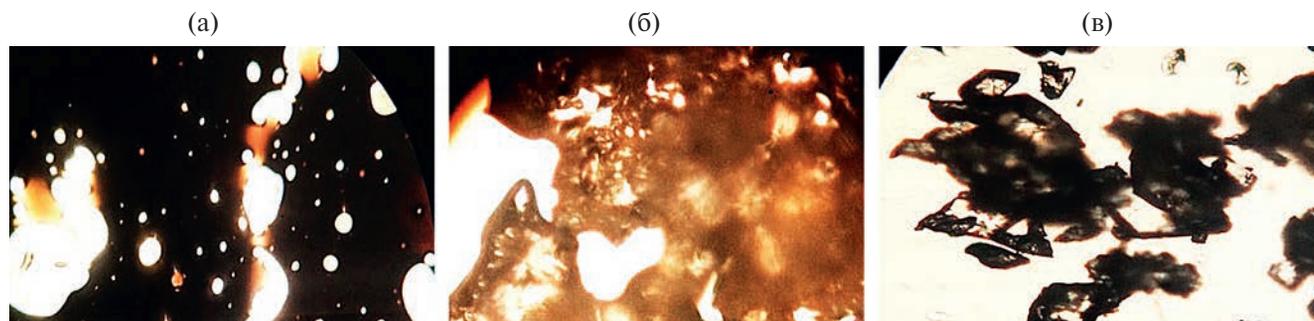


Рис. 1. Оптические изображения глицината марганца  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в процессе его плавления: а – 25°C, б – 230°C и в – 270°C.

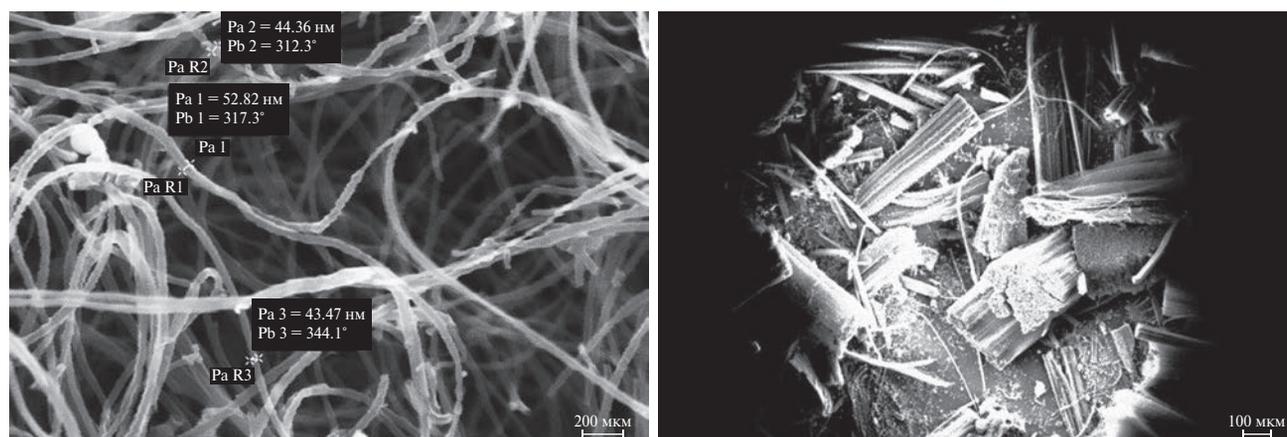


Рис.2. СЭМ-снимки синтезированных Fe@МУНТ.

ствии ферроцена (прекурсора-катализатора) с последующим осаждением химических паров (метод CVD) [28, 29]. Элементный анализ синтезированных Fe@МУНТ был проведен на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss (Sigma VP) (Германия). Для определения процентного содержания железа был использован стандартный метод определения зольности в углеродных нанотрубках [30].

Результаты СЭМ-анализа синтезированных Fe@МУНТ представлены на рис. 2. Видно, что синтезированный наноматериал состоит практически полностью из трубчатых структур, что указывает на его высокую чистоту. Углеродные нанотрубки имеют правильную форму без ответвлений и изломов, что говорит об их высоком качестве и малой дефектности. Измеренные на снимке диаметры трубок лежат в пределах 40–55 нм. Средняя длина полученных нанотрубок составляет 500–700 мкм.

На рис. 3 представлены результаты анализа элементного состава синтезированного образца. На поверхности Fe@МУНТ зафиксировано 93.6 мас.% углерода и 2.5 мас.% соединений железа. Объемное содержание железа, найденное по методу [30], несколько отличается и составляет 3.1 мас.%.

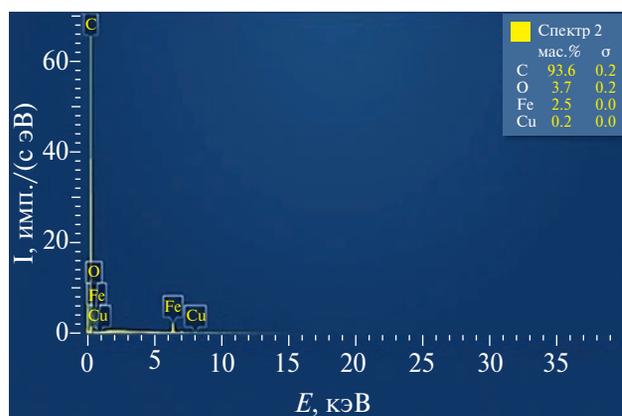


Рис. 3. Результаты EDX-анализа элементного состава синтезированных Fe@МУНТ.

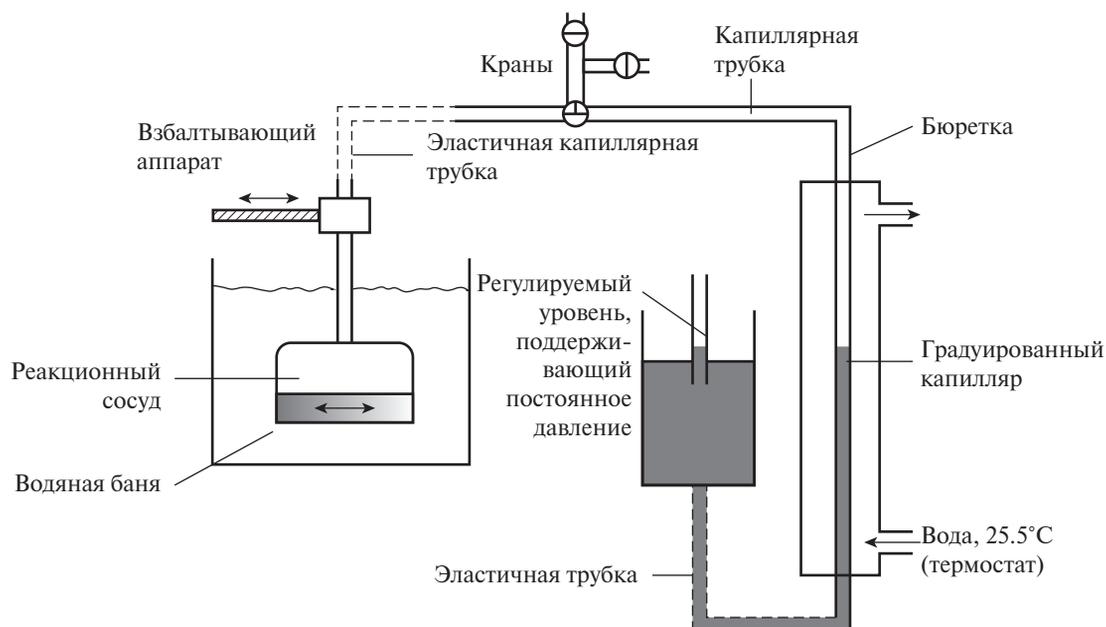


Рис. 4. Схематическое изображение газометрической установки для измерения количества поглощенного кислорода в реакциях окисления [18, 19].

**Аэробное окисление кумола в присутствии  $[\text{Mn}(\text{Amk})_2]$  и  $[\text{Fe}@\text{МУНТ}]$ .** Для определения активности добавок в окислительной среде использовали жидкофазное инициированное окисление кумола 2,2'-азобисизобутиронитрилом. Реакцию проводили при температуре  $100 (\pm 0.1)^\circ\text{C}$  и давлении кислорода  $p(\text{O}_2) = 20 \text{ кПа}$  (воздух). Это условие является наиболее подходящим для предварительного корректного определения активности любых примесей. Используемый кумол имел чистоту 98% (Aldrich). Объем реакционной смеси составлял  $10 \text{ см}^3$  ( $25^\circ\text{C}$ ) [31–33].

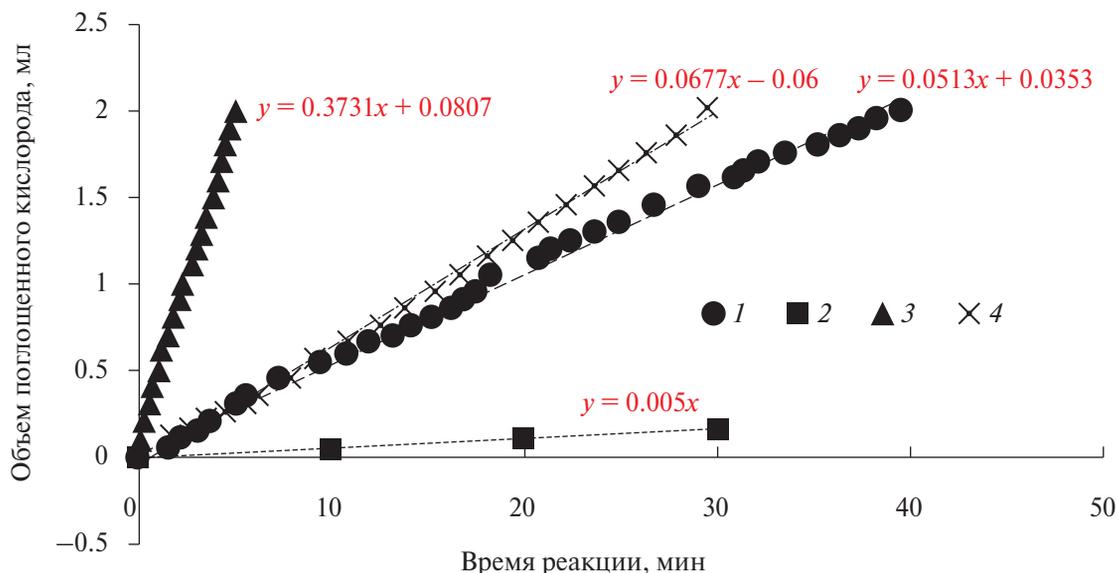
Скорость окисления измеряли по количеству потребленного кислорода с использованием объемной установки (рис. 4).

Кинетические кривые окисления подвергали графическому дифференцированию для определения скоростей окисления. Скорость окисления определяли по тангенсу угла наклона графических линий поглощения кислорода. Скорость поглощения кислорода  $1 \text{ мм}^3 \text{ O}_2/\text{мин} = 6.8 \times 10^{-7}/V$ , моль  $\text{O}_2/(\text{л с})$ , где  $V$  – реакционный объем,  $\text{см}^3$ . Средняя погрешность измерений составила 5–7%.

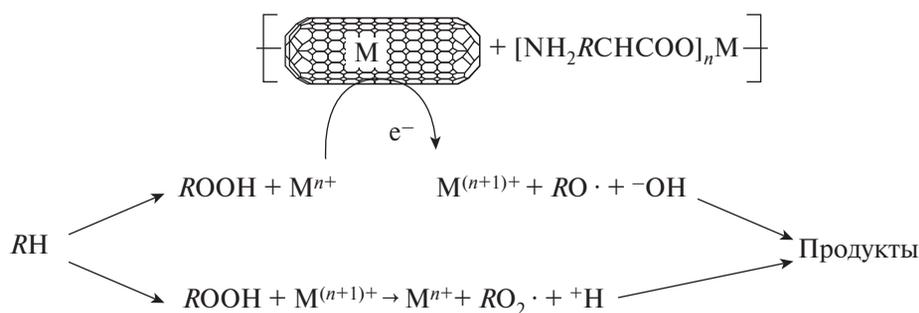
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены кинетические кривые поглощения кислорода при аэробном окислении изопропилбензола (кумола) при температуре  $100^\circ\text{C}$  в присутствии добавок  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}@\text{МУНТ}$ .

Из кинетики поглощения кислорода (рис. 5) видно, что комплекс Mn обладает значительной каталитической активностью и ускоряет реакцию в 10 раз (рис. 5, линия 1), а добавки  $\text{Fe}@\text{МУНТ}$  – в 12 раз (рис. 5, линия 4) по сравнению с образцом изопропилбензола, не содержащим добавок (рис. 5, линия 2). При совместном же использовании комплекса  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}@\text{МУНТ}$  скорость реакции многократно возрастает и достигает  $373 \text{ мм}^3 \text{ O}_2/\text{мин}$  (рис. 5, линия 3). Таким образом, при суммарной дозировке катализатора 2 г/л и температуре  $100^\circ\text{C}$  скорость реакции окисления кумола по сравнению с контрольным образцом возрастает в 75 раз. Полученные результаты свидетельствуют о проявлении необычно сильного каталитического эффекта и о перспективах использования синергических смесей комплексов аминокислот с металлсодержащими углеродными нанотрубками в качестве эффективных



**Рис. 5.** Кинетические зависимости поглощения кислорода при аэробном окислении кумола в отсутствие добавок (2) и в присутствии  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1), Fe@МУНТ (4) и смеси  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  + Fe@МУНТ (3) (объем реакционной смеси 10 см<sup>3</sup>, температура 100°C; количество добавок:  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 2 г/л (2),  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и Fe@МУНТ – по 1 г/л (3), Fe@МУНТ – 2 г/л (4)).



**Рис. 6.** Общая схема реакции аэробного окисления жидкого углеводорода (RH) в присутствии солей аминокислот и металлосодержащих углеродных нанотрубок (M – металл).

катализаторов для окислительно-восстановительных процессов в углеводородных и биологических системах.

Общая схема процесса представлена на рис. 6. В результате совместного действия металлов в составе углеродных нанотрубок (железа) и комплекса аминокислоты (марганца) гидропероксид (ROOH) интенсивно распадается с образованием радикалов, активно катализирующих цепной процесс окисления углеводорода. Таким образом, смесь металлокомплексов аминокислот с металлосодержащими углеродными нанотрубками можно рассматривать как активный каталитический комплекс в цепных ре-

акциях аэробного жидкофазного окисления углеводородов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и охарактеризованы марганцевая соль глицина  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и железосодержащие МУНТ. Согласно результатам СЭМ-анализа синтезированный наноматериал состоит практически полностью из трубчатых структур. Измеренные на снимках диаметры трубок лежат в пределах 43.47–52.82 нм, а средняя длина составляет 500–700 мкм.

Добавки  $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}]_2\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}@$ МУНТ в реакционную зону реакции аэробного окисления кумола ускоряют реакцию в 10–12 раз, тогда как при совместном использовании эквимолекулярных количеств указанных добавок наблюдается сильнейший синергический эффект (скорость реакции окисления кумола по сравнению с контрольным образцом возрастает в 75 раз) за счет интенсивного распада гидропероксида под действием образующегося активного каталитического комплекса.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moro-oka Y., & Akita M.* Bio-inorganic Approach to Hydrocarbon Oxidation // *Catal. Today*. 1998. V. 41. № 4. P. 327–338. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00023-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00023-6)
2. *Матиенко Л.И., Мосолова Л.А., Заиков Г.Е.* Металлокомплексный катализ в окислительных процессах. Кинетика и механизм // *Вестн. МИТХТ им. М.В. Ломоносова*. 2009. Т. 4. № 6. С. 3–32.
3. *Matienko L.I., Mosolova L.A., Zaikov G.E.* Selective Catalytic Hydrocarbons Oxidation: New Perspectives. N. Y.: Nova Science, 2010.
4. *Shulpin G.B., Kozlov Y.N., Shulpina L.S.* Metal Complexes Containing Redox-Active Ligands in Oxidation of Hydrocarbons and Alcohols: A review // *Catalysts*. 2019. V. 9. № 12. P. 1046. <https://doi.org/10.3390/catal9121046>
5. *Shulpin G.B., Shulpina L.S.* Oxidation of Organic Compounds with Peroxides Catalyzed by Polynuclear Metal Compounds // *Catalysts*. 2021. V. 11(186). P. 1–37. <https://doi.org/10.3390/catal11020186>
6. *Ma Z., Mahmudov K.T., Aliyeva V.A., Gurbanov A.V., da Silva M.F.C.G., Pombeiro A.J.* Peroxides in Metal Complex Catalysis // *Coord. Chem. Rev.* 2021. V. 437. P. 213859. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213859>
7. *Зейналов Э.Б., Гусейнов Э.Р.* Нанокатализ. Акцент // *Азерб. хим. журн.* 2018. № 2. С. 40–43.
8. *Зейналов Э.Б., Алиева А.З., Нуриев Л.Г., Ибрагимов Х.Д., Ищенко Н.Я.* Многостенные углеродные нанотрубки, содержащие металл в качестве катализатора // *Нефтегазовые технологии*. 2011. Т.6. С. 69–72.
9. *Zeynalov E.B., Friedrich J.F., Hidde G., Ibrahimov H.J., Nasibova G.G.* Brominated Carbon Nanotubes as Effective Catalysts for Petroleum Hydrocarbons Aerobic Oxidation // *Oil Gas Eur. Mag.* 2012. № 1. P.45–48.
10. *Zeynalov E.B., Allen N.S., Salmanova N.I., Vishnyakov V.M.* Carbon Nanotubes Catalysis in Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Hydrocarbons: Influence of Nanotube Impurities // *J. Phys. Chem. Solids*. 2019. V. 127. № 4. P. 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.12.031>
11. *Zeynalov E.B., Huseynov A.B., Huseynov E.R., Salmanova N.I., Nagiyev Ya.M., Abdurakhmanova N.A.* Impact of as-Prepared and Purified Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Hydrocarbons // *Chem. Chem. Technol.* 2021. V. 15. № 4. P. 479–485. <https://doi.org/10.23939/chcht15.04.479>
12. *Зейналов Э.Б., Нагиев Я.М., Гусейнов А.Б., Надири М.И., Гулиев А.Д., Салманова Н.И., Аббасов М.Х., Назаров Ф.Б., Анаева Р.Р.* Аэробно-пероксидное окисление нафталина в присутствии переходного металла на наноуглеродном носителе // *SOCAR Proc.* 2022. № 4. P. 142–149.
13. *Нагиев Я.М., Анаева Р.Р., Салманова Н.И., Надири М.И., Гусейнов А.Б., Зейналов Э.Б.* Каталитическая активность железосодержащих углеродных нанотрубок в реакции окисления фракции дизельного топлива // *SOCAR Proc.* 2023. № 3. P. 182–189.
14. *Efendieva L.M., Aliyeva L.I., Ismailov E.G., Nuriev L.G., Suleimanova S.A., Abbasov V.M.* Aerobic Oxidation of a Naphtene–Paraffin Concentrate in the Presence of Reduced Graphene Oxide // *Pet. Chem.* 2018. V. 58. P. 542–547.
15. *Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S., Ryabova N.V.* Catalytic Systems of Cumene Oxidation Based on Multiwalled Carbon Nanotubes // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 89. № 3. P. 462–468. <https://doi.org/10.1134/S0036024415030164>
16. *Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К., Алиева А.З., Кабеткина Ю.П.* Применение фуллеренов и нанотитан диоксидов в качестве перспективных катализаторов жидкофазного окисления углеводородов до карбоновых

- кислот // Процессы нефтехимии и нефтепереработки (спец. выпуск, посвященный 90-летию юбилею академика Зейналова Б.К.) 2007. Т. 3. № 30. С. 34–37.
17. *Siegbahn P.E., Blomberg M.R.* Transition-Metal Systems in Biochemistry Studied by High-Accuracy Quantum Chemical Methods // *Chem. Rev.* 2000. V. 100. № 2. P. 421–438. <https://doi.org/10.1021/cr980390w>
  18. *Crabtree R.H., Loch J.A., Gruet K., Lee G.-H., Borgmann C.* Substrate Binding and Activation Via Pendant Hydrogen-Bonding Groups as an Approach to Biomimetic Homogeneous Catalysis // *J. Organomet. Chem.* 2000. V. 600. № 7–11. P. 14995.
  19. *Dunietz B.D., Beachy M.D., Cao Y., Whittington D.A., Lippard S.J., Friesner R.A.* Large Scale Ab-Initio Quantum Chemical Calculation of the Intermediate in the Soluble Methane Monooxygenase Catalytic Cycle // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 2828–2839.
  20. *Shulpin B.G.* Metal-Catalyzed Hydrocarbon Oxygenations in Solutions: the Dramatic Role of Additives: A Review // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 189(1). P. 39–66. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00196-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00196-6)
  21. *Filizola M., Loew G.H.* Probing the Role of Protein Environment in Compound I Formation of Chloroperoxidase (CPO) // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 3599–3605.
  22. *Himo F., Eriksson L.A., Maseras F., Siegbahn P.E.M.* Catalytic Mechanisms of Galactose Oxidase: A Theoretical Study // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 8031–8036. <https://doi.org/10.1021/ja994527r>
  23. *Moenne-Loccoz P., Richter O.-M.H., Huang H.-W., Wasser J.M., Ghiladi R.A., Karlin K.D., Vries S. de.* Nitric Oxide Reductase from *Paracoccus Denitrificans* Contains an Oxo-Bridged Heme/Nonheme Diiron Center // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 9344–9345.
  24. *Hay B.P. & Hancock R.D.* The Role of Donor Group Orientation as a Factor in Metal Ion Recognition by Ligands // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 212. № 1. P. 61–78.
  25. *Shulpin G.B.* Metal-Catalysed Hydrocarbon Oxidations // *S. R. Chim.* 2003. V. 6. № 2. P. 163–178. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(03\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(03)00021-3)
  26. *Гусейнов Э.Р., Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Абдуллаева Ф.А., Садыхова Г.К.* Комплексная соль кобальта (II) с триптофаном как биомиметический катализатор в реакциях окисления углеводородов // Сб. тез. докл. XII Международн. конф. молодых ученых по нефтехимии. 2018. С. 429–431.
  27. *Zeynalov S.B., Huseynov E.R., Sharifova S.K., Abdullayeva F.A., Abbasov M.G., Sharifova A.K.* Synthesis and Study of Complex Compounds Based on Ferric Chloride (FeCl<sub>3</sub>) Reactions with Amino Acids // *Chem. Probl.* 2020. № 2 (18). P. 229–236. <https://doi.org/10.32737/2221-8688-2020-2-229-236>
  28. *Abdullayeva S., Musayeva N.N., Frigeri C., Huseynov A.B., Jabbarov R.B., Abdullayev R.B., Sultanov Ch.A., Hasanov R.F.* Characterization of High Quality Carbon Nanotubes Synthesized Via Aerosol–CVD // *Adv. Phys.* 2015. V. 11. № 4. P. 3229–3240. <https://doi.org/10.24297/jap.v11i3.6943>
  29. *Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Ушакова А.Е.* Способы получения упорядоченных углеродных нанотрубок и нановолокон методом химического осаждения из пара // Углеродные наноструктуры. 2006. № 2. С. 45–51.
  30. ГОСТ Р 58356–2019. Нанотрубки углеродные одностенные. Технические требования и методы испытаний.
  31. *Tsepalov V.F., Kharitonova A.A., Gladyshev G.P., Emanuel N.M.* Determination of the Rate Constants and Inhibition Coefficients of Phenol Antioxidants with the Aid of Model Chain Reactions // *Kinet. Catal.* 1977. V. 18. № 5. P. 1034–1041.
  32. *Zeynalov E.B., Vasnetsova O.A.* Kinetic Screening of Inhibitors of Radical Reactions. Baku: Elm, 2015. 228 p.
  33. *Zeynalov E.B., Allen N.S.* Simultaneous Determination of the Content and Activity of Sterically Hindered Phenolic and Amine Stabilizers by Means of an Oxidative Model Reaction // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 85. № 2. P. 847–853.

УДК 546.41; 544.47

## СТОХАСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$

© 2024 г. С. В. Арасланкин<sup>1, 2, \*</sup>, О. В. Нипрук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина., 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>2</sup>ООО “Экспонента”, ул. Станиславского, 26А, Рузаевка, 431448 Россия

\*e-mail: araslankin@bk.ru

Поступила в редакцию 16.07.2024 г.

После доработки 20.01.2025 г.

Принята к публикации 21.01.2025 г.

В статье рассматривается моделирование кинетики гидратации  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  по данным кондуктометрических измерений. Приведен обзор существующих кинетических моделей и реализовано их использование для описания полученных результатов. Показано, что наилучшее соответствие экспериментальным данным достигается в случае стохастических моделей. Практическая значимость работы заключается в возможности прогнозирования сроков схватывания растворов на основе строительного гипса.

**Ключевые слова:** неорганические вяжущие материалы, полугидрат сульфата кальция, гидратация, кинетическая модель, кондуктометрия, стохастический подход

DOI: 10.31857/S0002337X24080054, EDN: LNSIUK

### ВВЕДЕНИЕ

Неорганические вяжущие являются широко используемыми материалами в строительной отрасли. Главная их особенность заключается в способности образовывать пластичные растворы, переходящие с течением времени в искусственный камень. Одним из представителей данных материалов является строительный гипс, твердение которого обусловлено гидратацией его основной фазы  $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\beta\text{-C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0.5}$ ) и образованием  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ ) [1–3].

Как известно, гидратация  $\beta\text{-C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0.5}$  осуществляется посредством его растворения. Данное утверждение строится на различии в растворимости  $\beta\text{-C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0.5}$  и  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ , что подтверждает справедливость кристаллизационной теории твердения, в соответствии с которой было предложено несколько кинетических моделей [4].

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В целом выражение для скорости реакции гидратации  $\beta\text{-C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0.5}$  можно представить в виде  $da/d\tau = f(a)$ , где  $da/d\tau$  – скорость реакции,  $f(a)$  – некоторая функция от степени гидратации [5].

На рис. 1 показан общий вид зависимости степени гидратации ( $\alpha$ ) от времени ( $\tau$ ) в виде сигмоидальной кривой, на которой можно выделить три временных участка: индукционный ( $\alpha = 0$ ), активный ( $0 < \alpha < 0.9$ ) и затухающий ( $\alpha \geq 0.9$ ). При добавлении  $\beta\text{-C}\bar{\text{S}}\text{H}_{0.5}$  в воду происходит его растворение с последующим пересыщением водного раствора относительно ионов кальция и сульфат-ионов, которое начинается в течение индукционного периода. В свою очередь нуклеация и кристаллизация  $\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$  происходят в течение периода активной гидратации, а развитие кристаллизационной структуры – в течение затухающего периода [6].

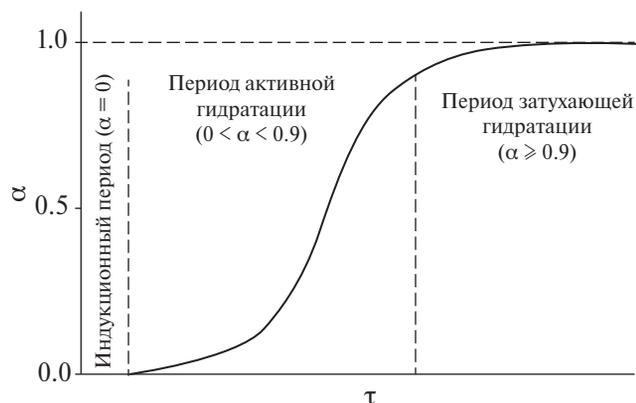


Рис. 1. Общий вид кинетической кривой гидратации  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$ .

Предпринято значительное количество попыток математического описания кинетики рассматриваемого процесса, основные из которых показаны в табл. 1.

Классическим выражением, описывающим кинетику реакции гидратации  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$ , принято считать уравнение Аврами (Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова) (2). Показатель степени  $n$  в уравнении (2) зависит от времени образования кристаллов  $\text{CSH}_2$  и характера их роста. В реальной системе закономерности роста кристаллов  $\text{CSH}_2$  могут изменяться в ходе протекания процесса. Данное обстоятельство приводит к дробным значениям  $n$ , получаемым на практике. Стоит также отметить, что уравнение (2) учитывает только стадию нуклеации и роста кристаллов  $\text{CSH}_2$  и не описывает период растворения  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$ , что обуславливает его ограниченную применимость [20].

Несмотря на это обстоятельство, в работе [16] приводятся сведения в поддержку

Таблица 1. Кинетические модели гидратации  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$

Источник	Год	Авторы	Кинетическая модель	N
[7]	1937	F.R. Himsworth	$\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha(1 - \alpha)$	(1)
[8–10]	1939–1941	M. Avrami	$\alpha = 1 - \exp(-K\tau^n)$	(2)
[11]	1958	R.F. Conley	$\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^{2/3}(1 - \alpha)^{2/3}$	(3)
[12]	1959	M.J. Ridge	$\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha$	(4)
[13]	1962	K. Schiller	$\frac{d\alpha}{d\tau} = 3 \left[ \frac{1}{k_1\alpha^{2/3}} + \frac{1}{k_2(1 - \alpha)^{2/3}} \right]^{-1}$	(5)
[14]	1964	M.J. Ridge	$\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha(1 - \alpha)^{2/3}$	(6)
[15]	1965	J.H. Taplin	$\frac{d\alpha}{d\tau} = 3 \left[ \frac{1}{k_1\alpha^{\varphi_1}} + \frac{1}{k_2(1 - \alpha)^{\varphi_2}} \right]^{-1}$	(7)
[16]	1970	E.C. Combe, D.C. Smith, M. Braden	$\alpha = 1 - \exp(-K\tau^{3/2})$ , где $K = m\lambda(2DC_0)^{3/2}$	(8)
[17]	1982	E. Karmazsin, C. Comel, M. Murat	$\frac{d\alpha}{d\tau} = k\alpha^{\vartheta_1}(1 - \alpha)^{\vartheta_2}$	(9)
[18, 19]	2019	A.F. Gualtieri	$\alpha = \frac{1 - \exp[-(k_g\tau)^n]}{1 + \exp[-(\tau - a)/b]}$	(10)

уравнения Аврамы (2) при  $n = 3/2$  в предположении, что реакция лимитируется диффузией. Однако в работах [20, 21] было показано, что уточненная кинетическая модель (8) не имеет существенных преимуществ и не соответствует расчетным данным.

Другие кинетические модели гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  ((1), (3)–(6)) были предложены в работах [7, 11–14]. Данные модели основываются на допущении, что скорости растворения  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  и кристаллизации  $\text{CSH}_2$  пропорциональны площади поверхности соответствующего кристалла. Учитывая игольчатую форму кристаллов  $\text{CSH}_2$ , авторы [12] утверждали, что изменение площади их поверхности от времени осуществляется прямо пропорционально изменению массы. На основании данного утверждения была предложена кинетическая модель (4), которая предполагает увеличение скорости реакции в течение всего процесса, что не является таковым. Поскольку рост скорости происходит только в первой половине реакции, становится очевидным, что уравнение (4) может рассматриваться только для описания отдельного участка кинетической зависимости [4].

В работе [13] оспаривается утверждение о линейном изменении площади поверхности кристаллов от их массы, что предполагает допущение на геометрию кристаллов  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  и  $\text{CSH}_2$ , которые рассматривались как сферы эквивалентного объема. В соответствии с данным предположением предложено уравнение (5).

Изменение характера скорости реакции гидратации учитывается в уравнении (1). Так, при  $\alpha = 0.5$  достигается максимальное значение скорости, после которого ( $\alpha > 0.5$ ) скорость реакции начинает уменьшаться. Несмотря на это, данная модель не получила подтверждения в силу асимметричности экспериментальных кинетических кривых.

Кристаллы  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  геометрически компактны, и изменение их площади поверхности пропорционально изменению массы в степени  $2/3$ . В соответствии с данным утверждением, в работе [14] предложено выражение (6) для скорости реакции гидратации, учитывающее растворение и кри-

сталлизацию путем рассмотрения площади поверхности.

Кинетические модели (5) и (6) строятся на допущении, что геометрия роста кристаллов не меняется со временем, что не является таковым. Учитывая данное обстоятельство, в работах [15, 17] предложены зависимости (7) и (9). Данные кинетические модели имеют существенный недостаток, связанный с введением дополнительных констант, необходимостью вычисления и установления их физического смысла. Кроме того, значения эмпирических констант не дают представления о физических изменениях геометрии кристаллов в процессе гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$ . Таким образом, уравнения (7) и (9) не имеют существенных преимуществ перед указанными выше и редко используются на практике [20, 21].

В работе [18] для описания кинетики реакции гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  была использована модель Гуальтьери (10) [19]. Исследования проводились с применением дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Показано, что кинетическая модель (10) наилучшим образом описывает полученные экспериментальные данные. Однако до настоящего времени отсутствуют дополнительные исследования в пользу указанной кинетической модели.

Общепринято, что гидратация  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  осуществляется через стадию растворения, с учетом которой были получены различные кинетические зависимости. Однако ни одна из рассмотренных кинетических моделей не учитывает изменение геометрии кристаллов  $\text{CSH}_2$  в процессе их роста при гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  с использованием двух эмпирических констант, получение численных значений которых возможно из линеаризованных зависимостей. Учитывая вышеизложенное, вопрос об адекватном математическом описании реакции гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  все еще остается открытым. Так как данный процесс во многом зависит от случайных факторов, для его описания вполне обосновано использование стохастического подхода.

Целью настоящей работы является математическое описание реакции гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  с использованием некоторых су-

ществующих кинетических моделей и с применением стохастического подхода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся  $\beta$ -CSH<sub>0.5</sub>, полученный путем неполной термической дегидратации CSH<sub>2</sub> в сушильном шкафу TR 60 (Nabertherm, Германия) при температуре 118°C и атмосферном давлении [22, 23].

Использование кондуктометрии для исследования кинетики реакции гидратации  $\beta$ -CSH<sub>0.5</sub> обусловлено возможностью оценки каждого временного периода, высокой чувствительностью метода к изменениям, значительным объемом получаемых результатов, автоматизацией процесса регистрации и импорта экспериментальных данных.

Для измерений была использована кондуктометрическая ячейка с графитовыми электродами TetraCon 325 (WTW, Германия). Постоянная ячейки  $0.475 \text{ см}^{-1} \pm 1.5\%$ . Встроенный датчик температуры NTC 30 (30 кОм при 25°C). Диапазон измерений от 1 до  $2 \times 10^6$  мкСм/см. Рабочая температура от  $-5$  до 80°C.

Предварительно проводилась калибровка ячейки в стандартном растворе KCl с концентрацией 0.01 моль/л (WTW, Германия). Перед началом кондуктометрических измерений электрохимическая ячейка TetraCon 325 подключалась к прибору inoLab Cond 7310 (WTW, Германия) и закреплялась на штативе. Затем погружалась в деионизированную воду с удельной электропроводностью не более 0.10 мкСм/см и выдерживалась в ней около 5 мин. Далее кондуктометр включали и подключали к персональному компьютеру с предварительно установленным на нем программным обеспечением MultiLab Importer. Затем 100 мл деионизированной воды переносили с помощью пипетки Мора в химический стакан емкостью 150 мл, который размещали на рабочей поверхности магнитной мешалки Intelli-Stirrer MSH-300i (Biosan, Латвия). Затем в стакан вводили предварительно промытые деионизированной водой магнитный перемешивающий элемент с тефлоновым покрытием и датчик температуры магнитной мешалки.

Все кондуктометрические измерения проводились при температуре 20°C, которую обеспечивали с помощью регулируемого нагрева, контролируемого датчиком температуры перемешивающего устройства. После включения перемешивания со скоростью 1000 об./мин и нагрева до температуры 20°C в воду погружали подключенную к кондуктометру электрохимическую ячейку. Далее с помощью навигационных кнопок прибор переводился в режим проведения измерений с интервалом между ними 5 с и импортом данных в персональный компьютер. Затем в перемешивающуюся воду вносили предварительно взвешенный на аналитических весах NT-124RCE (Vibra, Япония)  $\beta$ -CSH<sub>0.5</sub> в количестве 5.0000 г. Измерения осуществляли до достижения постоянного значения удельной электропроводности раствора, не изменяющегося в течение 5 мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов кондуктометрических измерений вне индукционного периода, т.е. в рамках убывающего участка зависимости  $\chi = f(\tau)$ , рассчитаны численные значения степени гидратации ( $\alpha_\tau$ ) в различный момент времени  $\tau$  в соответствии с выражением

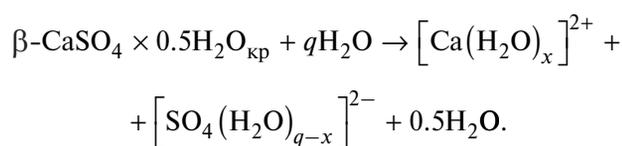
$$\alpha_\tau = \frac{\chi_{\max} - \chi_\tau}{\chi_{\max} - \chi_{\text{plat}}}, \quad (11)$$

где  $\chi_\tau$ ,  $\chi_{\max}$  и  $\chi_{\text{plat}}$  — удельная электропроводность раствора в момент времени  $\tau$ , максимальное ее значение и не изменяющееся с течением времени соответственно, мкСм/см.

Учитывая, что в течение индукционного периода реакция гидратации  $\beta$ -CSH<sub>0.5</sub> не протекает, в рамках возрастающего участка зависимости  $\chi = f(\tau)$  степень гидратации принята равной нулю.

Таким образом, результаты измерений удельной электропроводности и рассчитанные значения степени гидратации были использованы для построения соответствующих зависимостей, показанных на рис. 2. Видно, что в течение индукционного периода ( $\alpha = 0$ ) наблюдается значительный рост

удельной электропроводности. Как известно, указанный период начинается с контакта частиц  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  с молекулами воды, что приводит к адсорбции последних на поверхности кристаллов  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  вследствие электростатического взаимодействия полярных молекул растворителя с активными центрами в поверхностном слое частиц исходной фазы. Именно возникновение указанного взаимодействия обуславливает значительный рост  $\chi$ , связанный с переходом в раствор ионов кальция и сульфат-ионов с образованием гидратированных аквакомплексов по следующей схеме:



В процессе разрушения поверхностного слоя кристаллов  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  помимо перехода в раствор отдельных ионов вероятен отрыв структурных единиц, поведение которых в растворе подобно отдельному кристаллу. Насыщение и последующее пересыщение водного раствора приводят к кластеризации гидратированных ионов, ведущей к образованию зародышей  $\text{CSH}_2$ .

В течение последующего периода активной гидратации ( $0 < \alpha < 0.9$ ) происходит уменьшение  $\chi$  (рис. 2). Данное обстоятельство объясняется протеканием реакции, сопровождающейся кристаллизацией  $\text{CSH}_2$  и уменьшением концентрации ионов кальция и сульфат-ионов в растворе. Стоит отметить, что в начале рассматриваемого периода наблюдается рост скорости реакции, которая достигает максимального значения при  $\alpha = 0.55$ . В данном случае наблюдаемое отклонение от симметричности кинетической зависимости  $\alpha = f(\tau)$  вызвано влиянием стохастических факторов в условиях реального эксперимента. Последующее уменьшение скорости реакции происходит при  $\alpha > 0.55$ . По мере приближения к  $\alpha = 0.9$  удельная электропроводность раствора все еще значительно изменяется. Достижение равновесной концентрации ионов кальция и сульфат-ионов в растворе происходит в течение затухающего периода реакции. При  $\alpha \geq 0.9$  скорость процесса значительно уменьшается и в конечном итоге достигает значений, стремящихся к нулю.

Для описания экспериментальных данных использованы уравнения Аврами (2), Шиллера (5), Риджа (6) и Гуальтьери (10). Значения констант в моделях (2), (5) и (6)

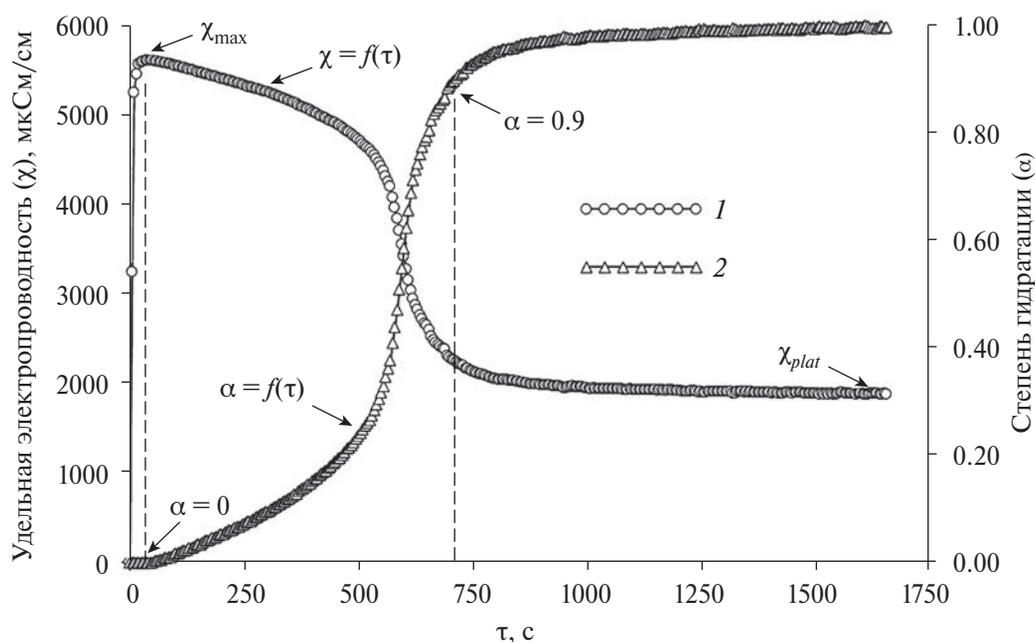


Рис. 2. Кинетические кривые гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  при 293 К: 1 – по данным кондуктометрических измерений, 2 – расчетные значения  $\alpha$ .

определялись посредством приведения указанных выражений к линейному виду (12), (13) и (14) соответственно:

$$\ln \ln \left( \frac{1}{1-\alpha} \right) = n \ln \tau + \ln K, \quad (12)$$

$$\frac{\tau}{1-(1-\alpha)^{1/3}} = \frac{1}{k_1} \left[ \frac{\alpha^{1/3}}{1-(1-\alpha)^{1/3}} \right] + \frac{1}{k_2}, \quad (13)$$

$$\frac{1}{2} \ln \left[ \frac{(1-(1-\alpha)^{1/3})^2}{1+(1-\alpha)^{1/3}+(1-\alpha)^{2/3}} \right] - \sqrt{3} \operatorname{arctg} \left[ \frac{2(1-\alpha)^{1/3}+1}{\sqrt{3}} \right] = k\tau + C. \quad (14)$$

В модели Гуальтьери (10) определение констант проводилось путем приближения расчетных значений функции к экспериментальным данным методом общего понижающего градиента исходя из условия

$$\sum_{i=1}^N \left\{ \alpha_i - \frac{1 - \exp[-(k_g \tau_i)^n]}{1 + \exp[-(\tau_i - a)/b]} \right\}^2 \rightarrow \min, \quad (15)$$

где  $N$  – общее количество измерений;  $\tau_i$  – время  $i$ -го измерения, с;  $\alpha_i$  – экспериментальное значение степени гидратации в момент времени  $\tau_i$ .

Учитывая игольчатую форму кристаллов  $\text{CSH}_2$ , показатель степени  $n$  в выражении (10) был принят равным 1 по аналогии с работой [18].

Полученные таким образом численные значения эмпирических констант в уравнениях (2), (5), (6) и (10) представлены в табл. 2.

Используя параметры, приведенные в табл. 2, построены диаграммы, отражающие соответствие рассчитанного времени ( $\tau_{calc}$ ) значениям из эксперимента ( $\tau_{exp}$ ) (рис. 3), и кинетические кривые гидратации  $\beta$ - $\text{CSH}_{0.5}$  (рис. 4), полученные из уравнений (2), (5), (6) и (10).

Из рис. 3 и 4 видно, что результаты, полученные с использованием всех рассматриваемых моделей, в той или иной степени отклоняются от эксперимента. Так, уравнение Аврами имеет хорошее соответствие эксперименту только в области малых ( $\alpha < 0.1$ ) и средних ( $\alpha \approx 0.5$ ) значений степени гидратации, что вызвано допущением на неизменность показателя степени  $n$  в выражении (2). При  $\alpha < 0.3$  кинетические кривые, полученные из уравнений Аврами и Шиллера, практически совпадают. Однако дальнейшее увеличение  $\alpha$  приводит к появлению различий между ними и существенным отклонениям от эксперимента. В случае уравнения Риджа начальное значение степени гидратации отлично от нуля, что объясняется допущением указанной модели на наличие в растворе  $\text{CSH}_2$  в момент времени  $\tau = 0$ . Данный подход позволяет описать закономерность изменения величины  $\alpha$  в начале реакции. Однако, как видно на рис. 3 и 4, уравнение Риджа плохо соотносится с экспериментом и, как следствие, не может применяться для описания рассматриваемого процесса. Наилучшее приближение к экспериментальным данным получила модель Гуальтьери, которая достоверно описывает примерно 2/3 рассматриваемого процесса. Несмотря на это, уравнение Гуальтьери имеет недостатки. Помимо несоответствия экспериментальным данным в области первой

**Таблица 2.** Кинетические параметры в уравнениях Аврами, Шиллера, Риджа и Гуальтьери

Модель	Значения констант	$\tau_{0.5}$ , с	$\tau_{0.9}$ , с
(2)	$K = 1.45 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ ; $n = 2.43$	566	928
(5)	$k_1 = 2.48 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; $k_2 = 6.65 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	630	1194
(6)	$k = 4.05 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; $C = -6.59$	710	1052
(10)	$k_g = 1.97 \times 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ; $a = 5.74 \times 10^2$ ; $b = 7.57 \times 10^1$	574	740

Примечание.  $\tau_{0.5}$ ,  $\tau_{0.9}$  – рассчитанные времена, соответствующие степени гидратации, равной 0.5 и 0.9.

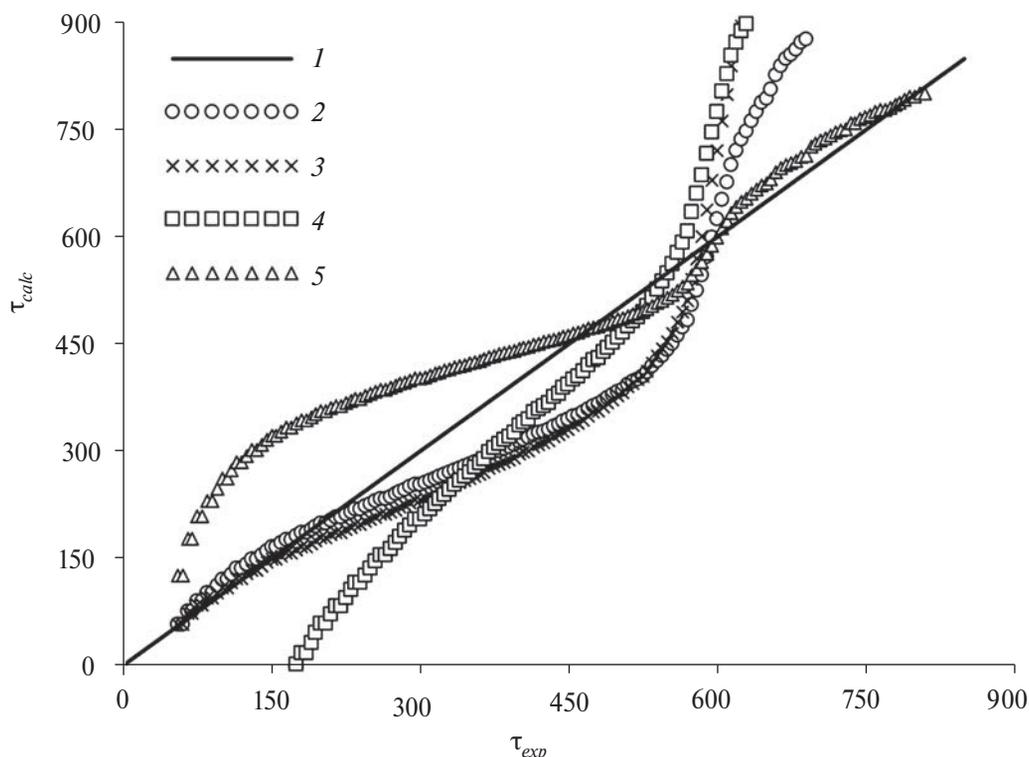


Рис. 3. Диаграмма корреляции времени  $\tau_{calc} = f(\tau_{exp})$ : 1 –  $\tau_{calc} = \tau_{exp}$ ; 2, 3, 4, 5 – время, рассчитанное из уравнений Аврами, Шиллера, Риджа и Гуальтьери соответственно.

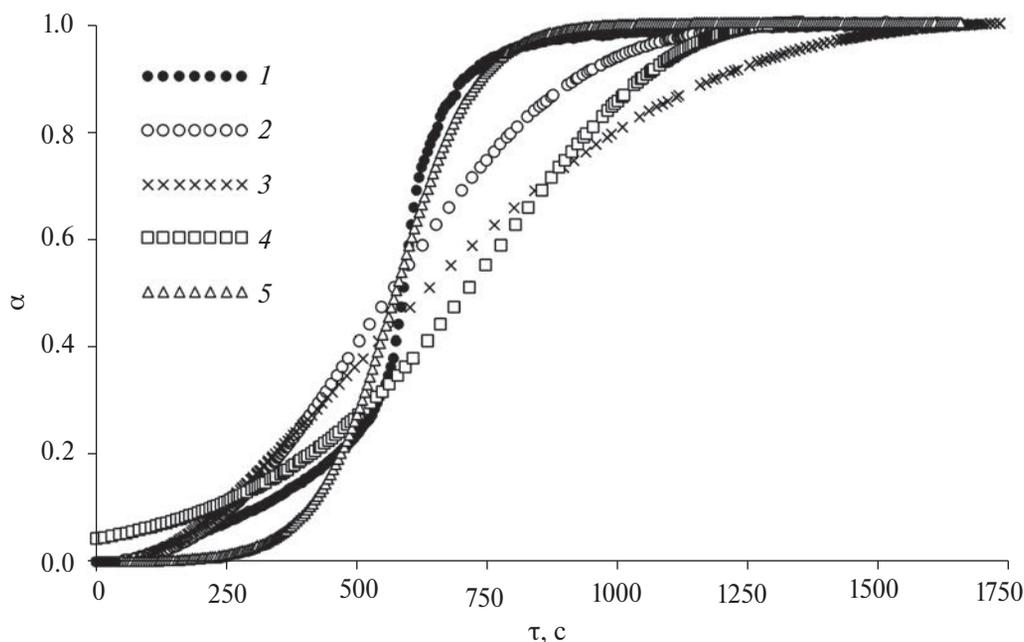


Рис. 4. Кинетические кривые гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  при 293 К: 1 – по данным эксперимента; 2, 3, 4, 5 – полученные из уравнения Аврами, Шиллера, Риджа и Гуальтьери соответственно.

трети реакции, указанная модель содержит четыре эмпирические константы, что в значительной степени затрудняет определение кинетических параметров.

Учитывая вышеуказанные обстоятельства, для более достоверного описания экспериментальных данных в данной работе была предпринята попытка использования

стохастического подхода, основанного на аппроксимации нелинейной зависимости степени гидратации от времени. Так как кривая  $\alpha = f(\tau)$  имеет S-образный вид, ее описание ограничивается семейством сигмоидальных функций, проверка которых показала наилучшую аппроксимацию для следующих выражений:

$$\alpha = \frac{1}{2} \operatorname{th}(k_{th}\tau - A) + \frac{1}{2}, \quad (16)$$

$$\alpha = \alpha_R + (k_{irr}\tau - B)^{1/3}, \quad (17)$$

где  $k_{th}$ ,  $k_{irr}$  – константы скорости в моделях (16) и (17),  $\text{с}^{-1}$ ;  $A$ ,  $B$  – постоянные;  $\alpha_R$  – степень гидратации, соответствующая максимальной скорости процесса, т.е. при  $d\alpha/d\tau \rightarrow \max$ .

Значения констант в моделях (16) и (17) определялись путем линеаризации

указанных выражений с приведением их к виду

$$\operatorname{arcth}(2\alpha - 1) = k_{th}\tau - A, \quad (18)$$

$$(\alpha - \alpha_R)^3 = k_{irr}\tau - B. \quad (19)$$

Полученные значения эмпирических констант в уравнениях (16) и (17) представлены в табл. 3.

Используя параметры, показанные в табл. 3, построены зависимости  $\tau_{calc} = f(\tau_{exp})$  (рис. 5) и кинетические кривые гидратации  $\beta\text{-CSH}_{0.5}$  (рис. 6), полученные из выражений (16) и (17).

Как видно на рис. 5 и 6, наилучшее соответствие экспериментальным данным в диапазоне  $0 < \alpha \leq 0.95$  имеет кинетическая модель (17). На указанном участке  $\alpha$  линейный вид модели (19) характеризуется  $R^2 = 0.999$ , что позволяет получить достовер-

Таблица 3. Кинетические параметры в уравнениях (16) и (17)

Модель	Значения констант	$\tau_{0.5}$ , с	$\tau_{0.9}$ , с
(16)	$k_{th} = 3.42 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ ; $A = 1.97$	576	897
(17)	$k_{irr} = 3.16 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ; $B = 1.87 \times 10^{-1}$	592	729

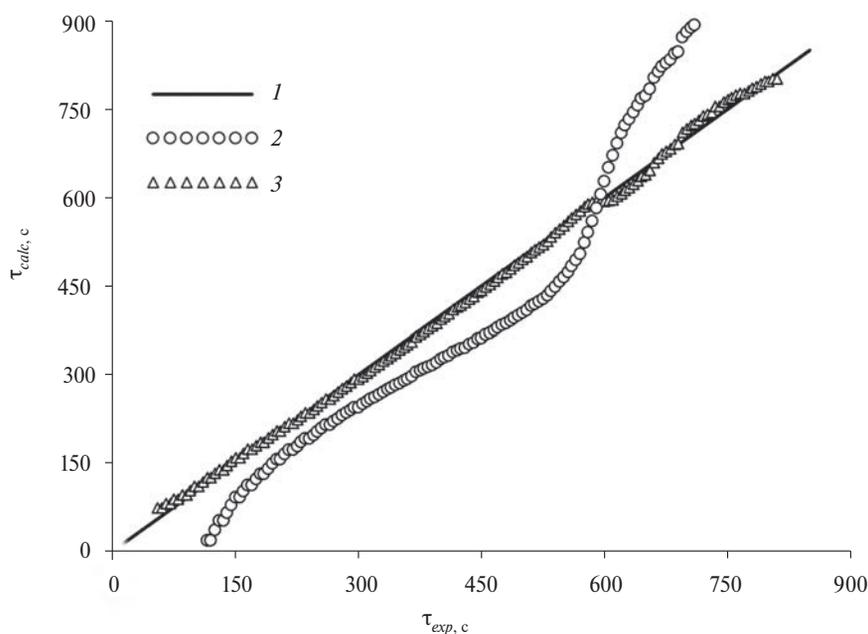


Рис. 5. Диаграмма корреляции времени  $\tau_{calc} = f(\tau_{exp})$ : 1 –  $\tau_{calc} = \tau_{exp}$ ; 2, 3 – время, рассчитанное из выражений (16) и (17).

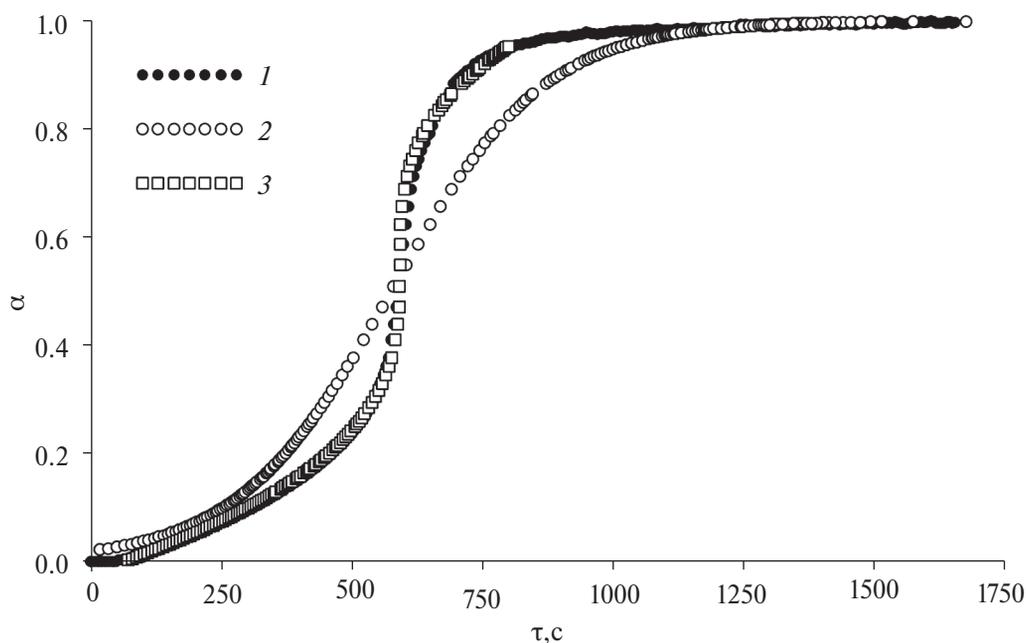


Рис. 6. Кинетические кривые гидратации  $\beta\text{-C}_2\text{SH}_{0.5}$  при 293 К: 1 – по данным эксперимента; 2, 3 – полученные из выражений (16) и (17).

Таблица 4. Остаточная сумма квадратов ( $RSS$ ) для времени

RSS в диапазоне $0.05 \leq \alpha \leq 0.95$					
(2)	(5)	(6)	(10)	(16)	(17)
$2.15 \times 10^6$	$9.15 \times 10^6$	$4.88 \times 10^6$	$6.15 \times 10^5$	$1.63 \times 10^6$	$8.95 \times 10^3$

ные значения кинетических параметров. В случае модели (16) результаты оказались далеки от похожего описания. Однако стоит выделить лучшее соответствие данной модели эксперименту в сравнении с уравнениями (2), (5) и (6) (табл. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты данной работы показывают несостоятельность детерминированных моделей с ограниченным количеством констант для описания результатов измерений. В данном случае использование стохастического подхода позволило наиболее точно описать экспериментальные данные, не прибегая к численным методам для нахождения значений эмпирических констант.

Практическая значимость работы заключается в возможности прогнозирования кинетики схватывания растворов на основе строительного гипса.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровяков В.Ф. Гипсовые вяжущие и их применение в строительстве // Рос. хим. журн. 2003. Т. 47. № 4. С. 18–25.
2. Chen X., Wu Q., Gao J., Tang Y. Hydration Characteristics and Mechanism Analysis of  $\beta$ -Calcium Sulfate Hemihydrate // Constr. Build. Mater. 2021. V. 296. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123714>
3. Abu Zeitoun E., Pritzel C., Sakalli Y., Trettin R. The Mechanism of the First Hydration-Dehydration Cycle of Pure  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  // Adv. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 2020. № 1. P. 1–11. <https://doi.org/10.1155/2020/1732621>
4. Полак А.Ф., Бабков В.В., Андреева Е.П. Твердение минеральных вяжущих веществ.

- Уфа: Башкирское книжное изд-во, 1990. 216 с.
5. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
  6. Singh N., Middendorf B. Calcium Sulphate Hemihydrate Hydration Leading to Gypsum Crystallization // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2007. V. 53. № 1. P. 57–77. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2007.01.002>
  7. Dunn J.S. The Setting of Calcium Sulphate Plasters // J. Soc. Chem. Ind. 1938. V. 57. № 7. P. 144–148. <https://doi.org/10.1002/jctb.5000570703>
  8. Avrami M. Kinetics of Phase Change. I General Theory // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. № 12. P. 1103–1112. <https://doi.org/10.1063/1.1750380>
  9. Avrami M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei // J. Chem. Phys. 1940. V. 8. № 2. P. 212–224. <https://doi.org/10.1063/1.1750631>
  10. Avrami M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 2. P. 177–184. <https://doi.org/10.1063/1.1750872>
  11. Conley R.F. The Hydration Reaction of Anhydrite. Doctor's Thesis. Indiana University, 1958.
  12. Ridge M.J. Acceleration of the Set of Gypsum Plaster // Aust. J. Appl. Sci. 1959. V. 10. P. 218–231.
  13. Schiller K. Mechanism of Re-crystallisation in Calcium Sulphate Hemihydrate Plasters // J. Appl. Chem. 1962. V. 12. № 3. P. 135–144. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010120310>
  14. Ridge M.J. Hydration of Calcium Sulphate Hemihydrate // Nature. 1964. V. 204. № 4953. P. 70–71. <https://doi.org/10.1038/204070a0>
  15. Taplin J.H. Hydration Kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate // Nature. 1965. V. 205. № 4974. P. 864–866. <https://doi.org/10.1038/205864a0>
  16. Combe E.C., Smith D.C., Braden M. Kinetics of Hydration of Autoclaved Calcium Sulphate Hemihydrate // J. Appl. Chem. 1970. V. 20. № 9. P. 287–292. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010200905>
  17. Karmazsin E., Comel C., Murat M. Proceedings of the 7th International Conference on Thermal Analysis. Ontario, 1982. P. 148.
  18. Gurgul S.J., Seng G., Williams G.R. A Kinetic and Mechanistic Study into the Transformation of Calcium Sulfate Hemihydrate to Dihydrate // J. Synchrotron Rad. 2019. V. 26. № 3. P. 774–784. <https://doi.org/10.1107/S1600577519001929>
  19. Gualtieri A.F. Synthesis of Sodium Zeolites from a Natural Halloysite // Phys. Chem. Miner. 2001. V. 28. P. 719–728. <https://doi.org/10.1007/s002690100197>
  20. Hand R. The Kinetics of Hydration of Calcium Sulphate Hemihydrate: A Critical Comparison of the Models in the Literature // Cem. Concr. Res. 1994. V. 24. № 5. P. 885–895. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90008-6)
  21. Beretka J., Touw J.W. Hydration Kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate: A Comparison of Models // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. V. 44. № 1. P. 19–30. <https://doi.org/10.1002/jctb.280440104>
  22. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. 408 с.
  23. Ключников Н.Г. Неорганический синтез. М.: Просвещение, 1988. 240 с.

УДК 538.9

## СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{AlGaInSbP}/\text{InP}(100)$ ИЗ РАСТВОРА-РАСПЛАВА МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГРАДИЕНТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ И ИХ СВОЙСТВА

© 2024 г. Л. С. Лунин<sup>1, 2, \*</sup>, М. Л. Лунина<sup>1, 2</sup>, А. В. Донская<sup>2</sup><sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, Чехова пр., 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия<sup>2</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346428 Россия

\*e-mail: lunin\_ls@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2024 г.

После доработки 08.09.2024 г.

Принята к публикации 18.09.2024 г.

Методом зонной перекристаллизации градиентом температуры впервые синтезированы пятикомпонентные твердые растворы  $\text{AlGaInSbP}$  на подложке  $\text{InP}$ . Выполнен термодинамический анализ выращенных твердых растворов, определен состав, кристаллическое совершенство, а также измерены спектры фотолюминесценции. Термодинамический анализ твердых растворов  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$  показал, что при  $0.01 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.0 \leq y \leq 1.0$  и  $0.0 \leq z \leq 0.6$  они являются изопериодическими. В области составов  $0.0 \leq x \leq 0.1$ ,  $0.0 \leq y \leq 1.0$  и  $0.2 \leq z \leq 0.7$  твердый раствор склонен к спиновальному распаду. Методами линейной интерполяции рассчитаны параметры гетерофазных равновесий в системе  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z} - \text{InP}$  в приближении регулярных растворов и выявлены области составов прямозонных ( $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_5$ ) переходов при  $x = 0.1$ ,  $0.0 \leq y \leq 0.9$ ,  $0.0 \leq z \leq 1.0$  и непрямоzonных ( $\Gamma_8 \rightarrow X_5$ ) переходов при  $x = 0.1$ ,  $0.5 \leq y \leq 0.9$ ,  $0.0 \leq z \leq 0.7$ . Установлено, что в температурном интервале  $773 \leq T \leq 973$  К, градиентах температуры  $10 \leq G \leq 80$  К/см, толщине жидкой зоны  $100 \leq l \leq 300$  мкм эпитаксиальные слои  $\text{AlGaInSbP}$  имели шероховатость  $\sim 6$  нм и высокое кристаллическое совершенство ( $B_{H/2} \approx 10''$ ).

**Ключевые слова:** раствор-расплав, гетерофазные равновесия, градиент температуры, толщина жидкой зоны, скорость роста, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X24080063, EDN: LNRXNE

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие электроники в значительной степени определяется достижениями технологии новых материалов. К новым перспективным материалам относятся, в частности, полупроводниковые гетероструктуры на основе многокомпонентных твердых растворов соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  [1–5]. Интерес к ним вызван возможностью формирования структурно совершенных гетеропереходов за счет одновременного согласования параметров решетки и коэффициентов термического расширения (КТР) сопрягающихся материалов, а также увеличением числа степеней свободы твердых растворов, что

позволяет синтезировать элементную базу приборов оптоэлектроники с заданными свойствами [6–8].

Твердый раствор  $\text{AlGaInSbP}$  до настоящего момента не был получен ни одним из эпитаксиальных методов. Имеется упоминание о данном твердом растворе [9], но только как об одном из множества претендентов на активный слой солнечного элемента из соединений  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  на кремниевой подложке. Твердый раствор  $\text{AlGaInSbP}$  может быть получен на основе четверного твердого раствора  $\text{AlGaInSb}$  [10–12] (путем добавления в него фосфора или из  $\text{AlGaInAs}$  замещением мышьяка фосфором и сурьмой), который

может быть согласован по параметру решетки с подложкой InP [11].

Известно, что выращивание пленок методами молекулярно-лучевой эпитаксии и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений в случае трех и более элементов в составе сопровождается образованием капель на поверхности роста из элементов III или V групп [13, 14]. Поэтому синтез таких твердых растворов из жидкой фазы перспективен, в первую очередь в силу контролируемости термодинамического и морфологического состояния межфазных границ, а также концентрации безызлучательных центров рекомбинации, что существенно для многих оптоэлектронных приборов. Метод зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ) [15] является одной из модификаций метода жидкофазной эпитаксии и характеризуется малым пересыщением на фронте кристаллизации, высокой изотермичностью и низкими значениями концентрационного переохлаждения. ЗПГТ используется для получения светодиодов, термофотоэлектрических преобразователей и некоторых электронных устройств, где для достижения высоких токов и напряжений требуется выращивание толстых легированных слоев, что недостижимо в методах МЛЭ и МОСГФЭ [16]. В последние годы при получении полупроводников  $A^{III}B^V$  и наноструктур на их основе наблюдается тенденция к снижению температур роста, чтобы подавлять поверхностную диффузию активных компонентов и летучесть компонентов V группы, что может обеспечить метод ЗПГТ. Результаты выращивания многих материалов  $A^{III}B^V$  методом ЗПГТ были обобщены в монографиях [17–20]. Увеличение количества элементов в твердом растворе приводит к сложностям при его выращивании и требует проведения термодинамического анализа для получения стабильных твердых растворов.

Цель настоящей работы заключалась в проведении расчетов методами линейной интерполяции параметров зонной структуры, анализе гетерофазных равновесий и областей спинодального распада в гетеросистеме  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}-InP$ ; исследо-

вании кинетических особенностей синтеза твердых растворов  $AlGaInSbP$  на подложках фосфида индия; изучении кристаллических и спектральных свойств гетероструктур  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}/InP(100)$ .

#### РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В ГЕТЕРОСИСТЕМЕ $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}-InP(100)$

Расчеты периодов кристаллических решеток  $a(x, y, z)$ , ширины запрещенной зоны  $E_g$  и условий изопериодического замещения для твердых растворов  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}$  проводили по формулам:

$$a_{layer} = xza_{AlSb} + yza_{GaSb} + (1-x-y)za_{InSb} + x(1-z)a_{AlP} + y(1-z)a_{GaP} + (1-x-y)(1-z)a_{InP},$$

$$a(T) = a_{AlSb}X_{AlSb}(1 + \alpha_{AlSb}\Delta T) + a_{GaSb}X_{GaSb}(1 + \alpha_{GaSb}\Delta T) + a_{InSb}X_{InSb}(1 + \alpha_{InSb}\Delta T) + a_{AlP}X_{AlP}(1 + \alpha_{AlP}\Delta T) + a_{GaP}X_{GaP}(1 + \alpha_{GaP}\Delta T) + a_{InP}X_{InP}(1 + \alpha_{InP}\Delta T),$$

$$E_{g\ layer} = xzE_{g\ AlSb} + yzE_{g\ GaSb} + (1-x-y)zE_{g\ InSb} + x(1-z)E_{g\ AlP} + y(1-z)E_{g\ GaP} + (1-x-y)(1-z)E_{g\ InP} - [xyzC_{AlGaSb} + xy(1-z)C_{AlGaP} + y(1-x-y)zC_{GaInSb} + y(1-x-y)(1-z)C_{GaInP} + x(1-x-y)zC_{AlInSb} + x(1-x-y)(1-z)C_{AlInP} + xz(1-z)C_{AlSbP} + yz(1-z)C_{GaSbP} + (1-x-y)z(1-z)C_{InSbP}].$$

Состав изопериодного твердого раствора  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}$  определяли методом линейной интерполяции периодов решеток бинарных компонентов с использованием данных табл. 1. Ширину запрещенной зоны пятикомпонентного твердого раствора  $AlGaInSbP$  интерполировали по ширине

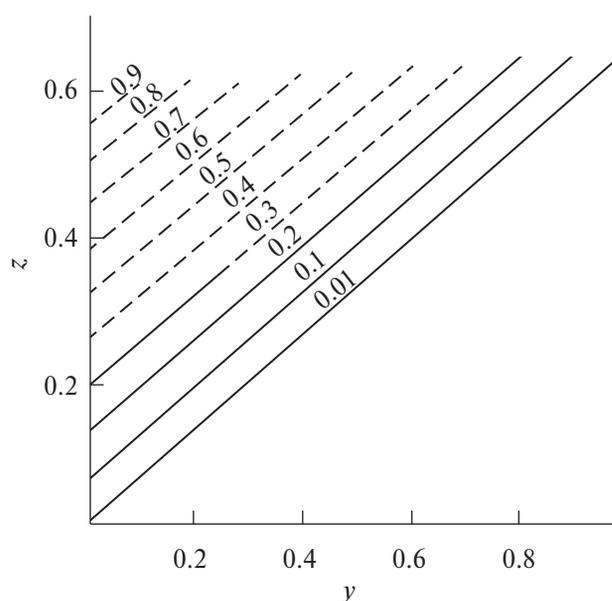
**Таблица 1.** Данные, необходимые для расчета параметров пятикомпонентных твердых растворов соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

Соединение	Период кристаллической решетки $a$ , Å	КТР $\alpha$ , $K^{-1} \times 10^6$	Ширина запрещенной зоны			Соединение	Коэффициент квадратичной нелинейности		
			$E_g^\Gamma$ , эВ	$E_g^X$ , эВ	$E_g^L$ , эВ		$C^\Gamma$ , эВ	$C^X$ , эВ	$C^L$ , эВ
AlP	5.451	4.70	3.56	2.45	4.15	AlGaP	-0.04	0.01	-0.01
GaP	5.440	5.81	2.78	2.26	2.67	AlGaAs	0.026	0.02	0.45
InP	5.868	4.75	1.35	2.21	1.85	AlGaSb	0.17	0.21	0.27
AlAs	5.662	5.20	2.90	2.16	2.39	AlInP	-0.48	0.57	0.89
GaAs	5.641	6.86	1.43	1.86	1.73	AlInAs	0.24	0.45	0.65
InAs	6.058	5.19	0.35	1.83	1.14	AlInSb	0.43	0.29	0.28
AlSb	6.135	4.88	2.22	1.62	1.90	GaInP	0.758	0.15	0.68
GaSb	6.094	6.70	0.72	1.03	0.81	GaInAs	0.60	0.15	0.50
InSb	6.479	5.05	0.18	2.0	1.84	GaInSb	0.43	0.24	0.33
						AlPAs	0.22	0.21	0.35
						AlPSb	1.20	2.09	2.39
						AlAsSb	0.72	1.00	0.99
						GaPAs	0.21	0.21	0.25
						GaPSb	1.20	2.07	2.27
						GaAsSb	1.21	0.97	0.97
						InPAs	0.27	0.27	0.26
						InPSb	1.20	1.51	1.60
						InAsSb	0.596	0.60	0.55

запрещенной зоны двух четырехкомпонентных — AlGaInSb и AlGaInP — с замещением компонентов по изолинии металлической подрешетки с учетом нелинейного вклада от эффектов смещения.

На рис. 1 представлены расчетные изопериодические линии для  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}/InP(100)$ . Общей тенденцией является их смещение в сторону больших  $z$  с увеличением концентрации Al в твердом растворе.

При определении ширины запрещенной зоны  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}$  проводились расчеты для трех основных энергетических зазоров, а именно: между потолком валентной зоны и тремя минимумами ( $\Gamma_5$ ,  $X_6$ ,  $L_5$ ) зоны проводимости. Величина  $E_g$  приравнивается к наименьшему зазору, причем прямозонные составы соответствуют случаю, когда минимальным является зазор между потолком валентной зоны  $\Gamma_8$  и минимумом зоны проводимости  $\Gamma_5$ , а непрямоzonные —



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}/InP(100)$  изопериодических линий (пунктиром обозначены области составов, подверженных распаду; цифры — содержание алюминия в твердом растворе).

между потолком валентной зоны  $\Gamma_8$  и минимумами зоны проводимости  $X_6, L_5$ .

На рис. 2 приведены зависимости ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) от состава твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$ . Общая тенденция – рост  $E_g$  при повышении концентрации алюминия. Причем с увеличением до определенного значения  $y$  при фиксированном  $x$  наблюдается нелинейное возрастание  $E_g$ , а затем ширина запрещенной зоны становится постоянной величиной. С увеличением  $x$  точка перелома на зависимости  $E_g(x)$  смещается в сторону меньших значений  $y$ . Черными треугольниками на рис. 2 обозначены результаты измерения ширины запрещенной зоны твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$  для фиксированных значений  $x = 0.1$  и  $z = 0.2$ .

На рис. 3 представлены области составов межзонных переходов  $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_5$  и  $\Gamma_8 \rightarrow X_5$  в пятикомпонентной гетероструктуре  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_y\text{In}_{0.9-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}(100)$ . Следует отметить, что в данном твердом растворе большая область составов (область 1) соответствует прямозонным переходам, что важно для фотоприемников с малым временем срабатывания. Также наличие области непрямых переходов (область 2) указывает на то, что твердый раствор  $\text{AlGaInSbP}$  применим для создания

гетеролазеров, т.к. в области  $\Gamma_8 \rightarrow X_5$  образуется несколько дополнительных инверсионных уровней. Изопериодические линии попадают в прямозонную область. Существует множество составов (область 3), где твердый раствор  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_y\text{In}_{0.9-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$  согласован не только по периоду решетки, но и по КТР, что дает возможность получать совершенные гетероструктуры для быстродействующих фотоприемников.

На рис. 4 представлены области спинодального распада при  $T = 793$  К для твердого раствора  $\text{AlGaInSbP}$  без учета возможного влияния напряжений на границе слой/подложка. Видно, что с ростом концентрации алюминия в твердом растворе область спинодального распада увеличивается. Однако, как показали расчеты, напряжения на гетерогранице  $\delta\alpha \approx 0.1\%$  сокращают область спинодального распада (рис. 4, заштрихованная область).

В табл. 2 представлены результаты расчета фазового равновесия в гетеросистеме  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}-\text{InP}(100)$ . Анализ фазового равновесия выявил одну характерную особенность рассматриваемой пятикомпонентной системы: при  $x \geq 0.3$  появляется зона несмешиваемости, где система уравнений фазового равновесия не существует.

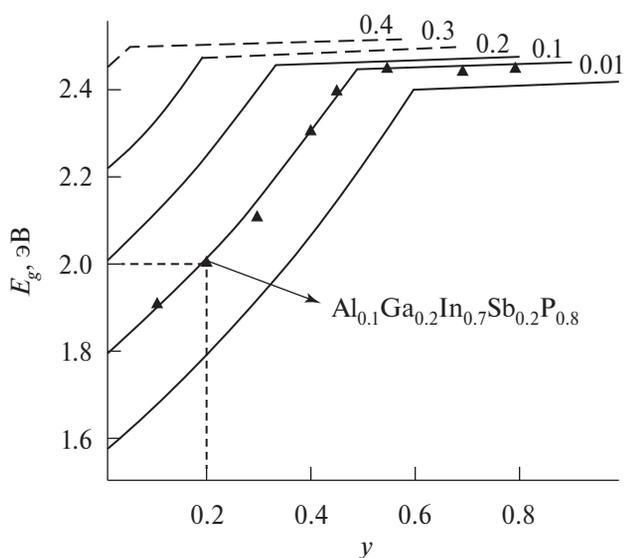


Рис. 2. Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g(x, y, z)$  гетероструктуры  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}/\text{InP}(100)$  (пунктиром обозначены области составов, подверженных распаду; цифры – содержание Al ( $x$ ),  $z = 0.2$ ,  $\blacktriangle$  – экспериментальные данные).

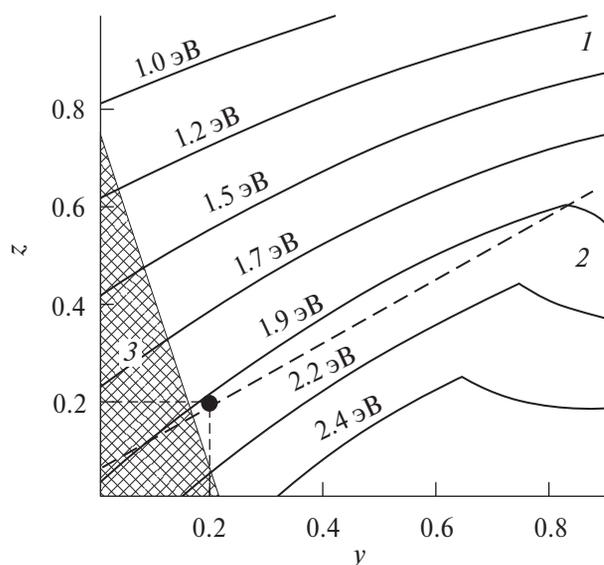
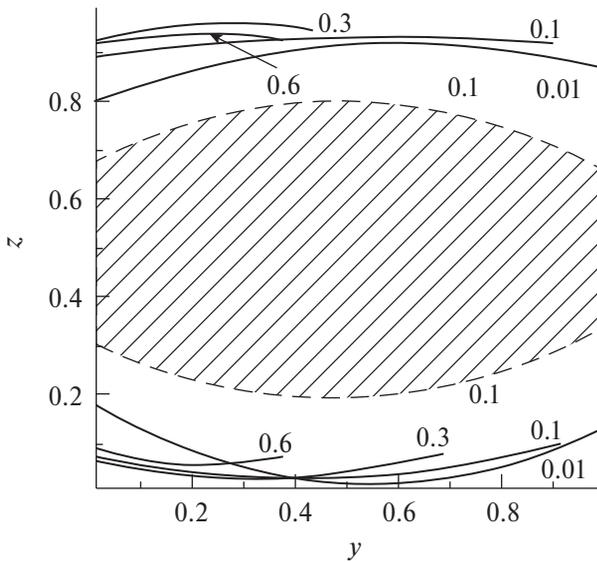


Рис. 3. Области составов прямозонных  $\Gamma-\Gamma$  (1) и непрямозонных  $\Gamma-X$  (2) переходов в твердых растворах  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_y\text{In}_{0.9-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$ ; область составов (3) соответствует твердым растворам, согласованным по КТР ( $\delta\alpha \leq 5\%$ ).



**Рис. 4.** Области спиноподобного распада твердых растворов  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}$  (цифры указывают концентрацию алюминия ( $x$ )); заштрихованная часть соответствует области спиноподобного распада твердого раствора при рассогласовании по КТР  $\delta\alpha \approx 0.1\%$ .

**Таблица 2.** Фазовое равновесие в гетеросистеме  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}/InP(100)$  (при  $x = 0.1$ )

y	z	Эксперимент			Расчет		
		X <sub>Ga</sub>	X <sub>P</sub>	X <sub>Sb</sub>	X <sub>Ga</sub>	X <sub>P</sub>	X <sub>Sb</sub>
0.05	0.25	0.12	0.48	3.70	0.10	0.50	2.80
0.10	0.30	0.20	0.44	3.85	0.24	0.47	3.40
0.15	0.35	0.28	0.42	3.91	0.30	0.45	3.80
0.20	0.40	0.32	0.38	4.12	0.37	0.37	4.40
0.25	0.45	0.45	0.32	4.36	0.46	0.30	4.60
0.30	0.50	0.55	0.28	5.20	0.56	0.28	4.66
0.35	0.55	0.68	0.24	5.40	0.65	0.22	4.72
0.40	0.60	0.70	0.20	5.56	0.78	0.18	5.12
0.45	0.65	0.72	0.18	5.60	0.80	0.16	5.44

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Синтез эпитаксиальных слоев для гетероструктур  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}/InP(100)$  осуществляли методом ЗПГТ при следующих технологических параметрах: температурный интервал  $773 \leq T \leq 973$  К, градиент температуры  $10 \leq G \leq 100$  К/см, толщина жидкой зоны  $25 \leq l \leq 550$  мкм [17]. В качестве подложечного материала использовались монокристаллические пластины фосфида индия с ориентацией по плоскостям (100). Фосфид индия электронного типа был легиро-

ван оловом или теллуrom с концентрацией  $5 \times 10^6 \leq n \leq 5 \times 10^8$  см<sup>-3</sup>. Пластины, предварительно отшлифованные и полированные до класса чистоты 14–20, подвергались химическому травлению HCl : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O при температуре 343 К в течение 90 с. Толщина подложек после обработки составила 350–400 мкм. Далее пластины InP промывали в дистиллированной воде и обрабатывали в парах толуола для удаления остатков органических веществ.

В качестве жидкой зоны использовали раствор-расплав чистых компонентов In, Al, Ga, P, Sb толщиной 25.0–550 мкм. В качестве перекристаллизуемого источника использовали предварительно синтезированные поликристаллы InAlPSb необходимого состава. Методика синтеза поликристалла описана нами ранее [21].

Полученные “сэндвичи” InP(100) / (жидкая зона In–Al–Ga–P–Sb) / поликристалл InAlPSb подвергали перекристаллизации в поле температурного градиента. Печь позволяла изменять температуру от комнатной до 1223 К и градиент температуры в пределах  $10 \leq G \leq 100$  К/см. Камеру вначале откачивали до  $10^{-3}$  Па, а затем наполняли водородом до 0.5 Па. Процесс ЗПГТ проводили в потоке водорода.

Выбор температурного режима осуществляли путем исследования температур ликвидуса фазовой диаграммы для каждого отдельного состава [20]. Кинетику синтеза изучали по методике, изложенной в работе [22].

Определение несоответствия параметров решеток подложки InP(100) и слоя твердого раствора  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}Sb_zP_{1-z}$  и оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялись методом регистрации рентгеновской дифракции (РД).

Составы полученных твердых растворов определяли рентгеноспектральным микроанализатором на растровом электронном микроскопе Camebax micro (фирма Cameca, Франция) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе первичного пучка 0.1–1.0 мкА. Погрешность измерений составляла  $\pm 0.01\%$  для тяжелых элементов и  $\pm 0.1\%$  для легких.

Оже-электронные спектры получены на спектрометре ЭСО-3 с электроанализатором типа “цилиндрическое зеркало” [23]. Энергетическое разрешение, измеренное по пику упруго-отраженных электронов, составляло 0.25%. Измерения проводили при ускоряющем напряжении электронной катушки 3 кВ и токе пучка 3 мкА, при этом диаметр пучка составлял 5 мкм. Давление остаточных газов в камере спектрометра при измерениях было  $10^{-7}$  Па.

Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя, оценка структурного совершенства гетероструктур AlGaInSbP/InP(100) осуществлялись методом РД. Измерение кривых дифракционного отражения (КДО) рентгеновского излучения проводилось на высокоразрешающем рентгеновском дифрактометре Ultima I V Rigaku (Япония) относительно плоскости подложки с высокими индексами (400). Определялись и анализировались полуширины КДО от эпитаксиального слоя и подложки. Учитывались также форма дифракционных кривых, наличие или отсутствие интерференционных максимумов, несущих информацию о кристаллическом состоянии слоя.

Морфологию поверхности гетероструктур AlGaInSbP/InP(100) исследовали на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 (FEI Company, США) и атомно-силовом микроскопе (АСМ) Solver-NV (NT-MDT, Россия). Размер скана составлял  $5 \times 5$  мкм. Обработка результатов АСМ проводилась в программном пакете Gwyddion путем измерения перепада высот рельефа поверхности “peak to peak” и оценки параметра среднеквадратичной шероховатости  $S_q$  по всей площади скана. Обработка АСМ-сканов включала стандартные операции: приведение к нулевому уровню, вычитание фона 3-го порядка, удаление царапин.

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) проводили на экспериментальной установке. В качестве монохроматора использовался прибор МДР-204 (ООО “Ломо Фотоника”, Россия) со спектральным диапазоном 190–5000 нм, а детектором служил фотоэлектронный умножитель R928 (Hamamatsu, Япония) с чувствительностью в спектраль-

ном диапазоне 185–900 нм. Источником возбуждения ФЛ выступал инжекционный лазер на длину волны 402 нм. Измерения ФЛ проводились при температуре 300 К. Измеренные спектры подвергались математической обработке путем применения сглаживающего фильтра Голя 5-го порядка.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вначале было исследовано распределение элементов твердого раствора  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$  по глубине эпитаксиального слоя (рис. 5). Видно, что содержание всех компонентов по толщине слоя изменяется. Характерной особенностью синтеза твердых растворов AlGaInSbP на подложках InP(100) является резкое убывание концентраций Al и P по толщине слоя, что связано с высокими коэффициентами активности алюминия ( $K_{\text{Al}} > 50$ ) и фосфора ( $K_{\text{P}} > 80$ ). Этот фактор затрудняет выращивание однородного по составу слоя [24]. Поэтому для получения слоя AlGaInSbP с постоянным составом по глубине мы использовали подпитку из поликристалла InAlPSb.

Скорость синтеза эпитаксиальных слоев твердого раствора AlGaInSbP на подложке InP(100) в процессе ЗПГТ зависит от температуры, ее градиента, состава и толщины

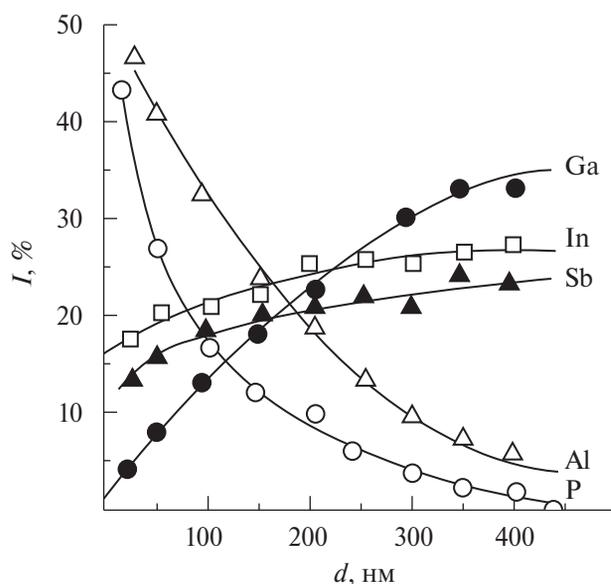


Рис. 5. Профиль распределения компонентов по глубине эпитаксиального слоя  $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{Sb}_z\text{P}_{1-z}$ , полученный оже-спектроскопией.

жидкой зоны. Знание зависимостей скорости синтеза твердых растворов от технологических параметров процесса ЗПГТ позволяет выбрать необходимые толщины эпитаксиальных слоев. Экспериментальные зависимости  $v(l, G, T)$  приведены на рис. 6. На кривых 1 и 2 четко выражены кинетическая ( $0 \leq l \leq 250$  мкм) и диффузионная ( $l > 300$  мкм) области. В промежутке между этими областями наблюдается смешанный режим синтеза эпитаксиальных слоев. Как и следовало ожидать, увеличение концентрации Al в жидкой фазе ( $C_{ж0}$ ) уменьшает скорость кристаллизации эпитаксиального слоя AlGaInSbP на подложке InP(100) (кривые 1 ( $C_{ж0} = 0.3$  мол. доли) и 2 ( $C_{ж0} = 0.1$  мол. доли)) при всех толщинах зон. Это связано с тем, что увеличение содержания Al в растворе-расплаве (Al-Ga-In-Sb-P) уменьшает его коэффициент диффузии, замедляет скорость растворения и кристаллизации твердой фазы в расплаве. Большее влияние на скорость кристаллизации ( $v$ ) сплавов AlGaInSbP на подложках InP при ЗПГТ оказывает градиент температуры процесса (рис. 6, кривая 3), чем температура (рис. 6, кривая 4).

Далее были измерены полуширины КДО для гетероструктур  $Al_{0.1}Ga_{0.2}In_{0.7}Sb_{0.2}P_{0.8}/InP(100)$ , синтезированных при различных градиентах температуры (рис. 7а) и толщине жидкой зоны (рис. 7б). Показано, что кристаллическое совершенство гетероструктур ухудшается при увеличении  $G$ , ширина КДО на половине ее высоты достигает  $B_{H/2} \geq 35''$  (рис. 7а). Этот эффект обусловлен нарушением теплового и диффузионного равновесия на границе роста. Следует отметить, что кривые 2, 3 (рис. 7а) и 1–3 (рис. 7б) включают низкоинтенсивные пики при отрицательных угловых смещениях. Мы связываем их наличие с возможным частичным синодальным распадом.

Зависимости  $B_{H/2}$  от толщины жидкой зоны  $l$  (рис. 7в) показали, что для тонких зон ( $l < 100$  мкм) наблюдается значительное ухудшение кристаллического состояния эпитаксиальных слоев AlGaInSbP, особенно при  $l < 50$  мкм, что выражается в увеличении  $B_{H/2}$  и перепада высот рельефа слоя

до 13 нм при  $S_q = 1.2$  нм (рис. 7в, вставка 1). Это связано с тем, что в тонких слоях не происходит полного растворения микрочастиц при перекристаллизации источника. Для толщин жидкой зоны в диапазоне 100–300 мкм кристаллическое состояние слоев улучшается, что выражается в уменьшении  $B_{H/2}$  и перепада высот рельефа поверхности до 6 нм при  $S_q = 0.32$  нм (рис. 7в, вставка 2). Однако увеличение  $l > 300$  мкм приводит к одновременному росту  $G$ , вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и  $B_{H/2}$  снова растет (рис. 7в).

Спектры ФЛ однородных по составу твердых растворов GaInP, GaInSbP и AlGaInSbP, синтезированных на подложках InP(100), полученные при 300 К, приведены на рис. 8. Основываясь на результатах РД (рис. 7), твердый раствор  $Al_{0.1}Ga_{0.2}In_{0.7}Sb_{0.2}P_{0.8}/InP(100)$  выращивали при  $T = 823$  К,  $l = 200$  мкм,  $G = 20$  К/см. Так как люминесценция при 300 К в основном обусловлена излучением, связанным с краем зоны (межзонные переходы), спектр ФЛ характеризуется одиночным пиком. Исследование показало, что с увеличением числа

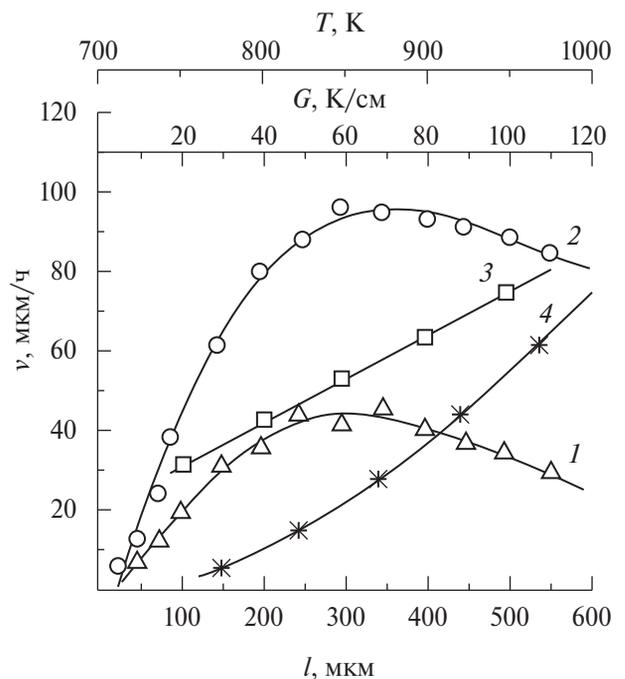
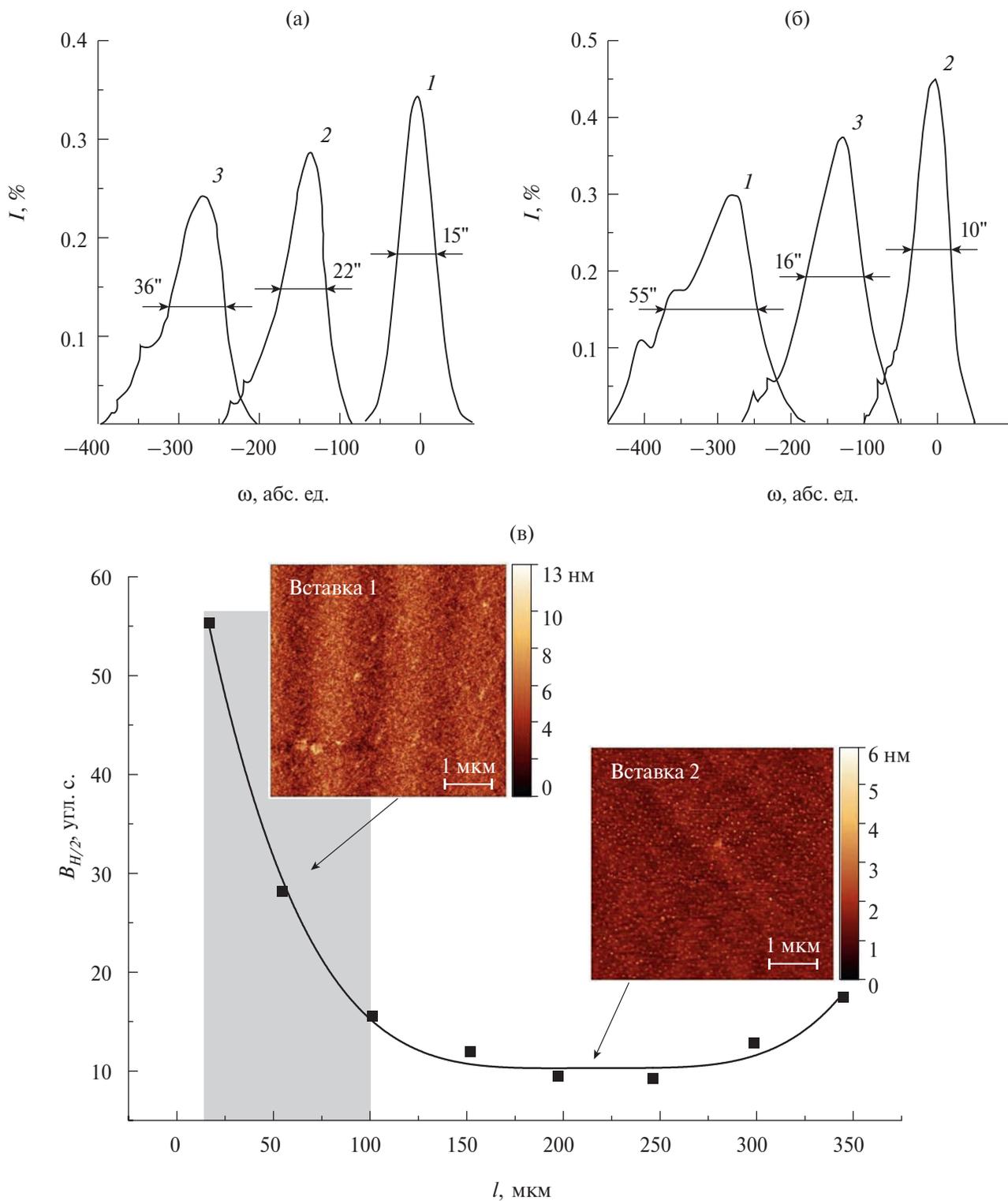


Рис. 6. Зависимости скорости синтеза твердого раствора  $Al_{0.1}Ga_{0.2}In_{0.7}Sb_{0.2}P_{0.8}$  на подложке InP(100) от толщины зоны  $l$  при  $C_{ж0} = 0.3$  (1) и 0.1 мол. доли (2), градиента температуры  $G$  (3) и температуры (4).

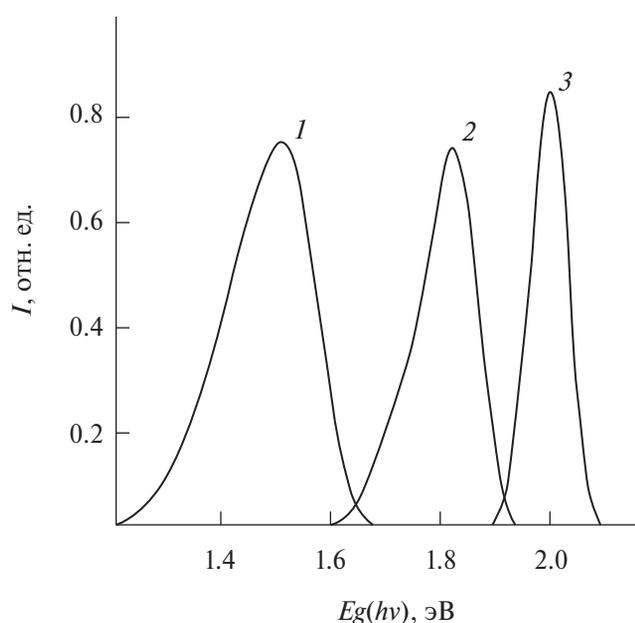


**Рис. 7.** Типичные дифрактограммы гетероструктур  $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.2}\text{In}_{0.7}\text{Sb}_{0.2}\text{P}_{0.8}/\text{InP}(100)$  при различных параметрах процесса: а –  $T = 823 \text{ K}$ ,  $l = 200 \mu\text{м}$ ,  $G = 20$  (1), 40 (2), 60 К/см (3); б –  $T = 823 \text{ K}$ ,  $G = 10 \text{ К/см}$ ,  $l = 20$  (1), 200 (2), 350 мкм (3); в – зависимость  $V_{H/2}(l)$ .

компонентов твердого раствора увеличивается интенсивность и уменьшается ширина полосы излучения на половине высоты

пика, что определяет кристаллическое совершенство эпитаксиального слоя. В случае трехкомпонентных слоев GaInP дефект-

ность определяется химическим составом или величиной ширины запрещенной зоны  $E_g$ , поскольку чем сильнее состав слоя отличается от состава подложки, тем больше разность параметров решеток на гетерогранице GaInP/InP(100) (рис. 8, кривая 1). В четверных системах наличие дополнительной химической степени свободы позволяет согласовывать параметры решеток на гетерогранице GaInSbP/InP(100) в большей степени, чем в тройных. В этом случае полуширина спектральной полосы ФЛ определяется рассогласованием по КТР слоя GaInSbP и подложки InP(100), поэтому спектр 2 уже, чем 1 (рис. 8). Сравнение спектров ФЛ GaInP/InP(100) и GaInSbP/InP(100) показывает, что для четырехкомпонентных твердых растворов выше интенсивность, а ширина на половине максимума излучения уменьшается. В пятикомпонентных твердых растворах AlGaInSbP устраняется рассогласование и по КТР. В результате интенсивность полосы излучения спектра ФЛ увеличивается, а ее ширина на половине максимума уменьшается (рис. 8, кривая 3). Следовательно, с улучшением кристаллического совершенства слоев AlGaInSbP улучшаются их люминесцентные свойства.



**Рис. 8.** Спектры ФЛ гетероструктур Ga<sub>0.2</sub>In<sub>0.8</sub>P/InP(100) (1), Ga<sub>0.2</sub>In<sub>0.8</sub>Sb<sub>0.2</sub>P<sub>0.8</sub>/InP(100) (2), Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.2</sub>In<sub>0.7</sub>Sb<sub>0.2</sub>P<sub>0.8</sub>/InP(100) (3).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен термодинамический анализ гетерофазных равновесий на устойчивость к спинодальному распаду твердого раствора Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>z</sub>P<sub>1-z</sub>. Определены изопериодные составы твердого раствора Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>z</sub>P<sub>1-z</sub> к подложке InP(100) (0.01 ≤ x ≤ 0.3, 0.0 ≤ y ≤ 1.0, 0.0 ≤ z ≤ 0.6); области прямозонных (Γ<sub>8</sub>→Γ<sub>5</sub>: 0.0 ≤ y ≤ 0.9, 0.0 ≤ z ≤ 1.0 при x = 0.1) и непрямозонных (Γ<sub>8</sub>→X<sub>5</sub>: 0.5 ≤ y ≤ 0.9, 0.0 ≤ z ≤ 0.7 при x = 0.1) переходов. Методами линейной интерполяции в приближении регулярных растворов рассчитаны интервалы ширины запрещенной зоны Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>z</sub>P<sub>1-z</sub> в зависимости от состава. Показано, что при z = 0.2, 0.0 ≤ y ≤ 1.0, 0.01 ≤ x ≤ 0.4 ширина запрещенной зоны может изменяться в пределах 1.58 ≤ E<sub>g</sub> ≤ 2.42 эВ.

По результатам анализа методом ЗПГТ впервые синтезированы гетероструктуры Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>z</sub>P<sub>1-z</sub>/InP(100). Выполнено исследование кинетики ЗПГТ и определены интервалы скоростей в зависимости от параметров ЗПГТ: температуры роста 773 ≤ T ≤ 973 К – 0.0 ≤ v ≤ 80 мкм/ч; градиента температуры 10 ≤ G ≤ 100 К/см – 20 ≤ v ≤ 75 мкм/ч; толщины жидкой зоны 10 ≤ l ≤ 200 мкм – 5.0 ≤ v ≤ 90 мкм/ч.

Методами РД и АСМ показано, что при 773 ≤ T ≤ 973 К, 10 ≤ G ≤ 80 К/см, 100 ≤ l ≤ 300 мкм эпитаксиальные слои AlGaInSbP обладают более совершенной кристаллической структурой и лучшей морфологией поверхности.

Исследования показали, что введение алюминия и частичная замена мышьяка и фосфора сурьмой позволяют в твердых растворах Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>z</sub>P<sub>1-z</sub>, согласованных с подложкой InP, получить ширину запрещенной зоны более 2 эВ (у четырехкомпонентного твердого раствора GaInAsP – 0.75–1.42 эВ [11]). Результаты расчета ширины запрещенной зоны твердого раствора Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>z</sub>P<sub>1-z</sub> и измерения спектров ФЛ выращенных гетероструктур Al<sub>x</sub>Ga<sub>y</sub>In<sub>1-x-y</sub>Sb<sub>z</sub>P<sub>1-z</sub>/InP(100) свидетельствуют о перспективе их использования в оптоэлектронных устройствах видимого диапазона.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственных заданий ФИЦ ЮНЦ РАН № 122020100254-3, а также в рамках инициативной НИР ЮРГПУ(НПИ) № ПЗ-392.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jung B.O., Lee W., Kim J. Enhancement in External Quantum Efficiency of AlGaInP Red  $\mu$ -LED Using Chemical Solution Treatment Process // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. № 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83933-3>
2. Yadan X., Ruping L., Liang M., Dan L., Yankun Y., Guozhang D., Qiang W. Fabrication of GaInPSb Quaternary Alloy Nanowires and Its Room Temperature Electrical Properties // *Appl. Phys. A.* 2016. V. 123. № 1. P. 1–6. <https://doi.org/10.1007/s00339-016-0590-x>
3. Нгуен Т.Д., Ким Д.О., Лу С.Д. Выращивание соединений InGaAsSb/GaSb для инфракрасных оптоэлектронных приборов // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2022. Т. 24. № 2. С. 250–255. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9265>
4. Shoji Y., Oshima R., Makita K., Ubukata A., Sugaya T. 1.5 eV GaInAsP Solar Cells Grown Via Hydride Vapor-Phase Epitaxy for Low-Cost GaInP/GaInAsP/Si Triple-Junction Structures // *Adv. Energy Sustainability Res.* 2023. V. 4. № 5. P. 2200198. <https://doi.org/10.1002/aesr.202370010>
5. Бабичев А.В., Гладышев А.Г., Дюделев В.В., Карачинский Л.Я., Новиков И.И., Денисов Д.В., Слипченко С.О., Лютецкий А.В., Пихтин Н.А., Соколовский Г.С., Егоров А.Ю. Гетероструктуры квантово-каскадных лазеров спектрального диапазона 4.6  $\mu\text{m}$  для реализации непрерывного режима генерации // *ПЖТФ.* 2020. Т. 46. № 9. С. 35–38. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.09.49371.18243>
6. Айдаралиев М., Зотова Н.В., Карандашев С.А., Матвеев Б.А., Ременный М.А., Стусь Н.М., Талалакин Г.Н., Шустов В.В., Кузнецов В.В., Когновицкая Е.А. Изопериодные структуры GaInPAsSb/InAs для приборов инфракрасной оптоэлектроники // *ФТП.* 2002. Т. 36. Вып. 8. С. 1010–1015.
7. Шмидт Н.М., Шабунина Е.И., Черняков А.Е., Иванов А.Е., Тальнишних Н.А., Закгейм А.Л. Температурное падение эффективности мощных синих InGaN/GaN-светодиодов // *ПЖТФ.* 2020. Т. 46. № 24. С. 45–48. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2020.24.50429.18512>
8. Мармалюк А.А., Иванов А.В., Курносое В.Д., Курносое К.В., Ладугин М.А., Лобинцов А.В., Падалица А.А., Романцевич В.И., Рябоштан Ю.Л., Сапожников С.М., Светогоров В.Н., Симаков В.А. Полупроводниковые лазеры на основе AlGaInAs/InP с повышенным электронным барьером // *Квантовая электроника.* 2019. Т. 49. № 6. С. 519–521.
9. Бугге Р., Мюрвогнес Й. Способ эпитаксиального выращивания границы раздела между материалами из III-V групп и кремниевой пластиной, обеспечивающий нейтрализацию остаточных деформаций: Патент РФ № 2696352С2. 2015.
10. Svensson S.P., Mahadik N.A., Kipshidze G., Donetski D., Zhao J., Belenky G. Review of Virtual Substrate Technologies for 6.3 Ångström Lattice Constants // *J. Vac. Sci. Technol., A.* 2023. V. 41. № 4. P. 040802. <https://doi.org/10.1116/6.0002715>
11. Vurgaftman I., Meyer J.R., Ram-Mohan L.R. Band Parameters for III–V Compound Semiconductors and Their Alloys // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89. № 11. P. 5815–5875. <https://doi.org/10.1063/1.1368156>
12. Гусейнов Р.Р., Танрывердиев В.А., Kipshidze G., Алиева Е.Н., Алигулиева Х.В., Абдуллаев Н.А., Мамедов Н.Т. Гетероэпитаксиальные структуры InAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> на градиентных буферных слоях GaInSb и AlGaInSb // *ФТП.* 2017. Т. 51. Вып. 4. С. 551–557. <http://doi.org/10.21883/FTP.2017.04.44351.8401>
13. Ludwig P., Bushell Z.L., Nattermann L., Knaub N., Stolz W., Volz K. Growth of Ga(AsBi) on GaAs by Continuous Flow MOVPE // *J. Cryst. Growth.* 2014. V. 396. P. 95–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.03.041>
14. Sterzer E., Knaub N., Ludwig P., Straubinger R., Beyer A., Volz K. Investigation of the Microstruc-

- ture of Metallic Droplets on Ga(AsBi)/GaAs // *J. Cryst. Growth*. 2014. V. 408. P. 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.09.006>
15. *Лозовский В.Н.* Зонная плавка с градиентом температуры. М.: Металлургия, 1972. 240 с.
16. *Малышев С.А.* Высокоскоростные фотодиоды на гетероструктурах на основе арсенида галлия и фосфида индия: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Минск: Ин-т физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 2010. 205 с.
17. *Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П.* Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
18. *Лозовский В.Н., Лунин Л.С.* Пятикомпонентные твердые растворы соединений А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1992. 193 с.
19. *Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Благин А.В.* Градиентная жидкофазная кристаллизация многокомпонентных полупроводниковых материалов. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
20. *Кузнецов В.В., Лунин Л.С., Ратушный В.В.* Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> // Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
21. *Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л., Казакова А.Е., Пащенко А.С., Чеботарев.* Синтез и свойства гетероструктур  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{In}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 12. С. 1245–1256. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17120016>
22. *Лунина М.Л., Лунин Л.С., Калинин В.В., Казакова А.Е.* Тонкопленочные гетероструктуры  $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{As}_z\text{Sb}_{1-z}/\text{GaSb}$ , выращенные в поле температурного градиента // *ФТТ*. 2018. Т. 60. № 5. С. 888–896. <https://doi.org/10.21883/FTT.2018.05.45782.252>
23. *Благин А.В., Валюхов Д.П., Лунин Л.С., Пигулев Р.В., Хабибулин И.М.* Масс-спектрометрическое исследование гетероструктуры  $\text{GaInPAsSb}/\text{GaSb}$  // *Неорган. материалы*. 2008. Т. 44. № 8. С. 903–905.
24. *Лунин Л.С., Лунина М.Л., Алфимова Д.Л., Пащенко А.С., Яковенко Н.А., Пащенко О.С.* Варизонные гетероструктуры  $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{P}_z\text{As}_{1-z}/\text{GaAs}$  для фотоэлектрических преобразователей // *ПЖТФ*. 2021. Т. 47. № 20. С. 27–30. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2021.20.51610.18907>

УДК 548.5

## РАСТВОР-РАСПЛАВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $\text{RAl}_2.07(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (R = La–Nd)

© 2024 г. В. В. Мальцев<sup>1</sup>, Е. В. Копорулина<sup>1</sup>, Е. А. Волкова<sup>1</sup>,  
А. Е. Афанасьев<sup>1, \*</sup>, Н. С. Упорова<sup>2</sup>, А. И. Жилиева<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО Российской академии наук,  
ул. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110 Россия

\*e-mail: aafanasik@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.05.2024 г.

После доработки 25.11.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

В работе обсуждаются результаты выращивания монокристаллов редкоземельно-алюминиевых диметаборатов  $\text{RAl}_2.07(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (R = La–Nd) из высокотемпературного раствора-расплава на основе  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ . Исследованы состав, термические свойства полученных кристаллов, а также спектры люминесценции легированных  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  твердых растворов  $(\text{Eu}, \text{Tb})\text{LaAl}_2.07(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ . Показано, что такие соединения склонны к постепенному разложению в открытых системах при температурах ниже температур плавления. Установлен механизм их разложения в зависимости от типа редкоземельного катиона. Образец, легированный  $\text{Tb}^{3+}$ , характеризуется эмиссией с максимальной интенсивностью при 541 нм, а  $\text{Eu}^{3+}$  — имеет наиболее интенсивный пик при 613 нм.

**Ключевые слова:** редкоземельно-алюминиевые бораты, монокристаллы, раствор-расплавная кристаллизация, кристаллическая структура, дифференциальная сканирующая калориметрия, спектроскопия, люминофоры

DOI: 10.31857/S0002337X24080076, EDN: LNJQHU

### ВВЕДЕНИЕ

Безводные редкоземельно-алюминиевые бораты последние три десятилетия вызывают значительный интерес в связи с перспективностью их использования в лазерных технологиях. На сегодняшний день их можно разделить на два семейства. Первое представлено ортоборатами  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  (R=Pr–Lu), которые в зависимости от температуры образования и типа редкоземельного (РЗ) катиона кристаллизуются в ромбоэдрической R32 и (или) моноклинных пр. гр. C2 и C2/c. Кристаллы более низкотемпературных диметаборатов  $\text{RAl}_2.07(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  второго семейства впервые были получены как побочная фаза при выращивании ортоборатов

с крупными (La–Nd) катионами и долгое время находились в тени первой, более изученной, разновидности [1]. В отличие от ортоборатов РЗ-диметабораты принадлежат к гексагональной сингонии (пр.гр.  $R\bar{6}2m$ ) с тетраэдрической координацией бора [2, 3].

Открытие в конце 90-х годов прошлого века минерала пепроссиита-(Ce) — природного аналога синтетических диметаборатов [4, 5], для которого описаны существенно более низкотемпературные условия образования, — привлекло внимание исследователей к этим соединениям с точки зрения сравнения их генезиса, морфологических и структурных особенностей. Позднее диметабораты РЗ-элементов смешанного

состава (в том числе близкого к идеальному составу пепроссиита-(Ce)), были получены как твердофазным синтезом [6], так и золь-гель-методом [7, 8], а также спонтанной раствор-расплавной кристаллизацией [9].

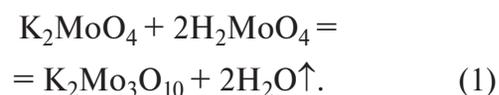
Первые структурные данные по лантановому диметаборату были опубликованы в 1998 г. [10]. Структура этого соединения была решена и уточнена методом монокристаллической рентгеновской дифракции в гексагональной пр. гр.  $R\bar{6}2m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 4.606(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.348(2) \text{ \AA}$  и  $V = 171.75 \text{ \AA}^3$ . Авторы показали, что синтезированное соединение изоструктурно описанному ранее  $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  [2]. Изучались и оптические свойства РЗ-алюминиевых диметаборатов [7, 8, 11].

Некоторые сведения об особенностях термического разложения диметаборатов РЗ-элементов приводятся в работе [1]. Инконгруэнтное плавление соединений этого ряда подтверждено на примере La-Al-диметабората при более высоких температурах (1150 и 1165°C) [6, 12]. Рентгенофазовый анализ и детальные электронно-микроскопические исследования образца La-Al-диметабората, расплавленного при 1165°C, показали преобладание в продуктах кристаллизации бората алюминия  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  и  $\text{LaBO}_3$  [12], что отличается от данных [1], где в качестве продуктов разложения фигурируют  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{NdBO}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Таким образом, данные о составах полученных твердых растворов РЗ-Al-диметаборатов в значительной степени фрагментарны и содержат противоречивые сведения об устойчивости и механизмах разложения.

Цель настоящей работы – поиск новых материалов для оптических применений, изучение их термической устойчивости и уточнение механизмов разложения. Проведены уточняющие определения температур плавления всех представителей РЗ-диметаборатов, а также сравнительное исследование механизма разложения на воздухе крайних членов этого ряда (La-Al- и Nd-Al-диметаборатов) при температурах на 150–200°C ниже значений, фиксируемых методом ДСК.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для кристаллизации РЗ-алюминиевых диметаборатов служили оксиды РЗ-элементов квалификации 99.996:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{B}_2\text{O}_3$ , молибдат калия  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и молибденовая кислота  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (или оксид молибдена  $\text{MoO}_3$ ) квалификации не ниже “х.ч.”. Все реактивы предварительно тщательно высушивались, перемешивались и наплавлялись в платиновый тигель. При исследовании условий кристаллизации и выращивании монокристаллов использовались вертикальные трубчатые печи сопротивления. Верхний температурный интервал при спонтанной кристаллизации не превышал 1000°C. Во всех экспериментах растворителем служил тримолибдат калия ( $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ), который предварительно синтезировался при 650°C из молибдата калия и молибденовой кислоты согласно реакции



Соотношение борат/растворитель в исходной шихте изменялось от 30/70 до 50/50 мас.%. Матрицей для замещения служил La-Al-диметаборат, в качестве элементов-примесей использовали Tb и Eu. Концентрации легирующей примеси подбирались экспериментально исходя из оптимальных для проявления люминесценции. Учитывались также соотношения размеров замещающих друг друга катионов и литературные данные по коэффициентам распределения при изоморфных замещениях в диметаборатах.

Состав, однородность и морфология полученных кристаллических фаз изучались на аналитическом сканирующем электронном микроскопе (АСЭМ) Leo 1420 VP с энергодисперсионной приставкой INCA 350. Учитывая пластинчатый габитус кристаллов диметаборатов, анализ проводили на хорошо развитых естественных ростовых гранях пинакоида {0001}. Коэффициенты распределения РЗ-элементов рассчитывались по формуле  $K_{\text{распр}} = C_{\text{кр}}/C_{\text{раств-расп}}$ , где  $C_{\text{кр}}$  – измеренное содержание РЗ-эле-

мента в кристалле, а  $C_{\text{раств-расп}}$  — его исходное содержание в растворенном борате.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен с использованием порошкового дифрактометра Rigaku MiniFlex300 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , непрерывный режим съемки,  $2\theta = 3^\circ\text{--}70^\circ$ ). Идентификация осуществлялась с помощью программного пакета Match!, базы данных Crystallographic Open Database (COD) и базы данных неорганических кристаллов ICSD [13].

Механизм и кинетику термического разложения La-Al- и Nd-Al-диметаборатов изучали в открытой системе при температурах 870, 950, 960, 980 и 990°C. Образцы на платиновых пластинках помещались в печь и выдерживались при фиксированной температуре. Для определения продуктов разложения пробы отбирались каждые 1–5 суток. Их идентификация проводилась на основе данных АСЭМ и РФА.

Синтезированные образцы исследовались методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter® (Netzsch, Германия). Измерения проводились в атмосфере аргона и воздуха в алундовых и PtRh20-тиглях в температурном диапазоне 50–1250°C со скоростью нагрева 20°C/мин.

Для предварительных исследований люминесцентных свойств легированных кристаллов La-Al-диметаборатов в качестве источника возбуждения применялась ртутная лампа низкого давления с излучением

в диапазоне 360–400 нм. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения на монокристаллах  $(\text{Eu}, \text{Tb})\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ , легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , измерены на рамановском спектрометре Horiba Labram HR 800 при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Фазообразование и состав кристаллов твердых растворов диметаборатов.** Как показали эксперименты, набор фаз, размер и качество полученных спонтанных кристаллов определяются типом замещающего редкоземельного катиона (табл. 1).

Так, в случае чистого La-Al-диметабората среди закристаллизованного материала обнаружены только крупные пластинчатые бесцветные кристаллы размером до 1 мм. По данным АСЭМ, на гранях пинакоида  $\{0001\}$  большинства индивидов отмечаются хорошо выраженные слои и полигональные спирали роста, гексагональная форма которых соответствует собственной симметрии этой простой формы. Ряд кристаллов имеет скелетную форму с хорошо проявленными отрицательными формами роста.

Исследования состава полученных кристаллов La-Al-диметаборатов с замещением лантана более мелкими РЗ-катионами подтвердили выводы авторов [3, 7] о предпочтительном вхождении в диметаборатную структуру крупных катионов начала РЗ-ряда.

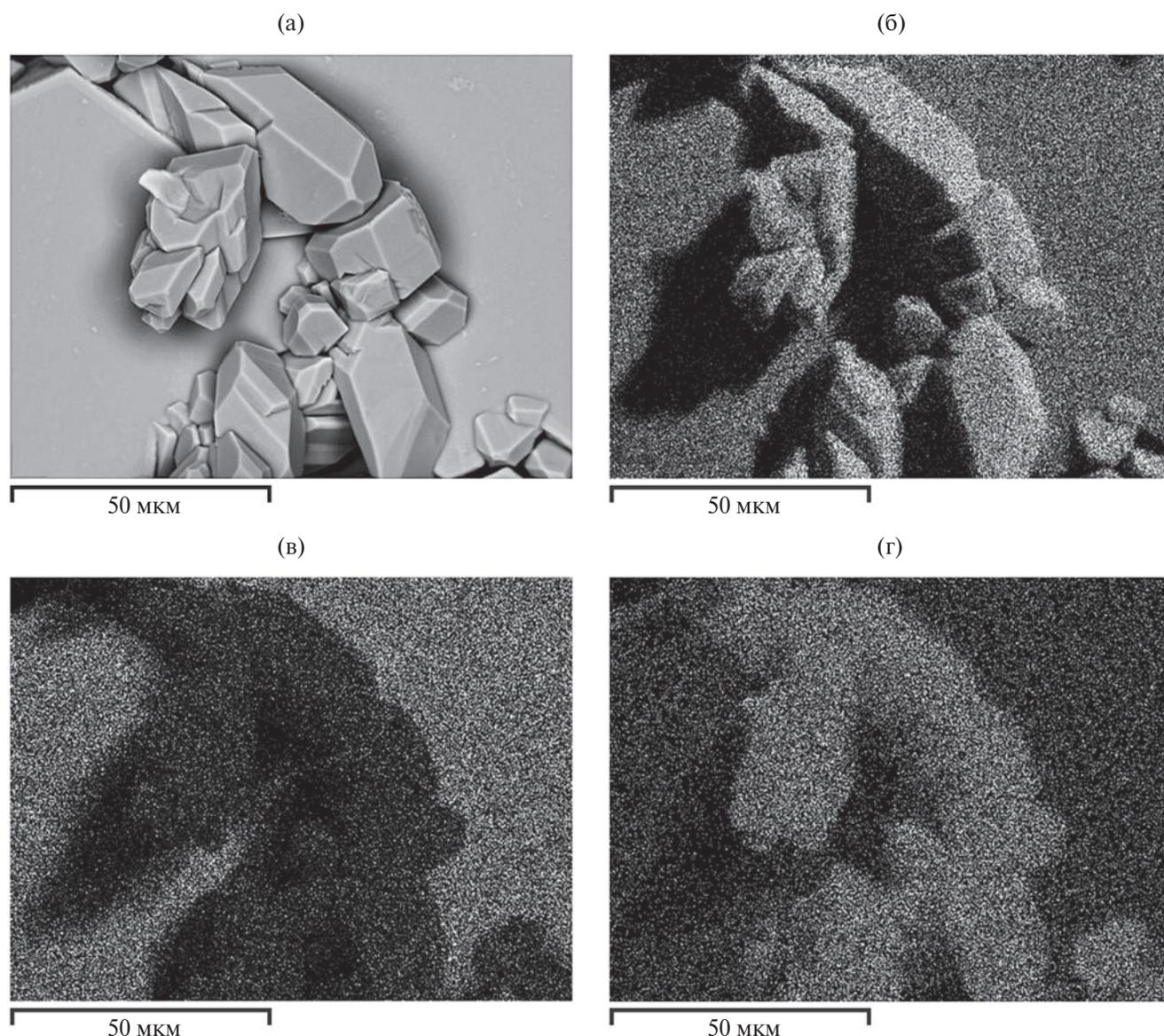
**Таблица 1.** Состав и тип кристаллов в зависимости от состава бората в исходной шихте и коэффициенты распределения РЗ-элементов

Исходный состав бората	Состав кристалла	Коэффициенты распределения	
$\text{LaAl}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	1	
$\text{CeAl}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$\text{CeAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	1	
$\text{PrAl}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$\text{PrAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	1	
$\text{NdAl}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	1	
$(\text{Tb}_{0.3}\text{La}_{0.7})\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$(\text{Tb}_{0.02}\text{La}_{0.88})\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	$K_{\text{Tb}} = 0.56$	$K_{\text{La}} = 1.19$
	$(\text{Tb}_{0.76}\text{La}_{0.24})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	$K_{\text{Tb}} = 2.55$	$K_{\text{La}} = 0.34$
$(\text{Eu}_{0.3}\text{La}_{0.7})\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_9$	$(\text{Eu}_{0.28}\text{La}_{0.72})\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$	$K_{\text{Eu}} = 0.94$	$K_{\text{La}} = 1.03$
	$(\text{Eu}_{0.69}\text{La}_{0.31})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$	$K_{\text{Eu}} = 2.30$	$K_{\text{La}} = 0.44$

При замещении  $\text{La}^{3+}$  ( $r\text{La}^{3+} = 1.17\text{\AA}$ ) атомами  $\text{Tb}^{3+}$  ( $r\text{Tb}^{3+} = 1.06\text{\AA}$ ) и  $\text{Eu}^{3+}$  ( $r\text{Eu}^{3+} = 1.09\text{\AA}$ ) в интервале  $1000\text{--}900^\circ\text{C}$  происходили как образование двух разных РЗ-боратов (ортоборатов  $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$  хантитовой модификации и более низкотемпературных диметаборатов), так и их сокристаллизация. Значения коэффициентов распределения  $\text{Tb}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  составляют 0.94 и 0.56 соответственно в диметаборатах, а в сокристаллизуемых ортоборатах возрастают до 2.30 и 2.55. Таким образом, фазой-концентратором  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  являются сокристаллизуемые ортобораты. По всей вероятности, на начальных

этапах охлаждения раствора-расплава формировались мелкие кристаллы Tb-Al- или Eu-Al-ортобората, свойственные элементам конца РЗ-ряда. В дальнейшем, по мере понижения температуры, происходило совместное образование ортоборатов и диметаборатов. Заключительная фаза охлаждения связана с кристаллизацией Tb(Eu)-Al-диметабората.

Картины распределения элементов в составе сокристаллизуемых фаз также свидетельствуют, что кристаллы ортоборатов существенно обогащены Tb и обеднены La по сравнению с диметаборатной частью сростка (рис. 1).



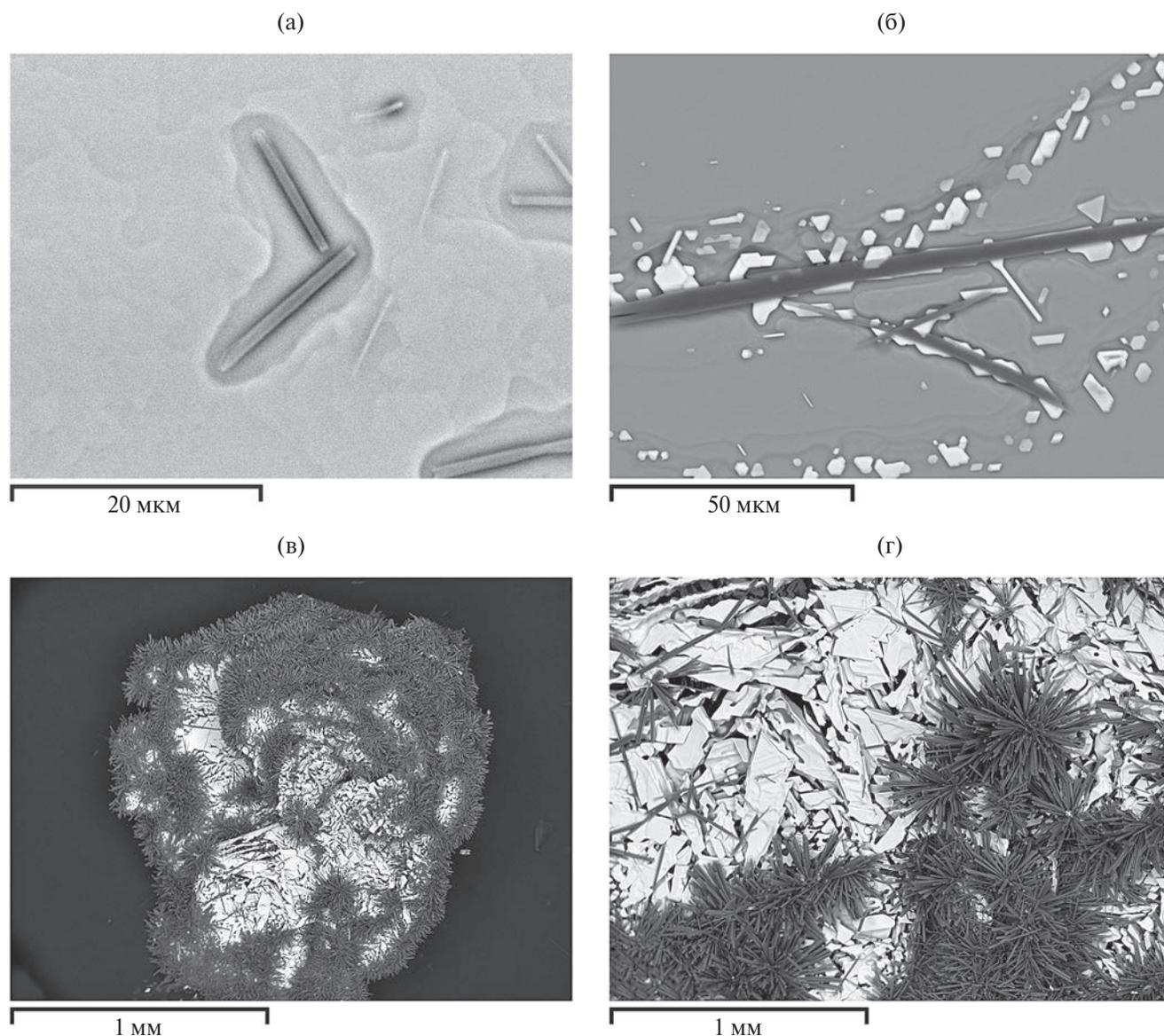
**Рис. 1.** Изображение участка сростка ортобората и диметабората в отраженных электронах (а) и распределение по нему Al (б), La (в), Tb (r).

**Термические исследования: устойчивость R-Al-диметаборатов ( $R = \text{La, Nd}$ ) при температурах ниже точки плавления.** Сравнительное изучение разложения на воздухе La-Al-диметабората с самым крупным R3-катионом и Nd-Al-диметабората с катионом наименьшего размера выявило различия в механизме этого процесса.

На АСЭМ-изображениях среди продуктов термической диссоциации La-Al-диметабората четко фиксируются две фазы. Одна из них представлена кристаллами игольчатого габитуса (фаза 1). Уплощенные кристаллы

второй фазы имеют преимущественно форму ромбов (фаза 2).

На рис. 2 показаны последовательные стадии разложения La-Al-диметабората при самой низкой из использованных температур ( $960^\circ\text{C}$ ). После выдержки образцов в течение 1 сут на поверхности пластинок исходного диметабората фиксируются новообразованные одиночные тонкие игольчатые кристаллы (рис. 2а). При увеличении времени выдержки при этой температуре до 2 сут появляется новая, более яркая в отраженных электронах фаза (рис. 2б). При этом доля поверхности исходного кристалла без



**Рис. 2.** Поверхность кристалла La-Al-диметабората после выдержки при  $960^\circ\text{C}$  в течение 1 (а), 2 (б) и 5 сут (в, г).

проявлений разложения по-прежнему достаточно велика. Образцы, отожженные при 960°C в течение 5 сут (рис. 2в, 2г), полностью покрыты продуктами разложения и не содержат фрагментов исходной поверхности. Значительные области скопления хорошо сформированных игольчатых кристаллов сменяются зонами, практически целиком сложены более яркими в отраженных электронах кристаллами второй фазы.

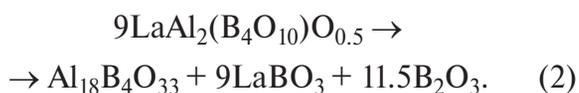
Гораздо более существенное влияние на интенсивность процессов разложения оказывает температура прокаливания. Так, после отжига исходных образцов при 980 и 990°C в течение 1 сут площади их поверхности, содержащие продукты термической диссоциации, увеличиваются по сравнению с данными, полученными для 960°C при таком же времени выдержки (рис. 3).

При этом, исходя из морфологических признаков, фазовый состав новообразований не меняется, в то время как степень их выраженности значительно повышается. Размер игольчатых кристаллов фазы 1, образующих крупные гнезда, сопоставим с размерами этой фазы после 5 сут выдержки при 960°C. Отсутствующая при более низких температурах после 1 сут отжига фаза 2 при высокотемпературных режимах четко фиксируется и составляет значительную часть всех продуктов разложения. Энерго-

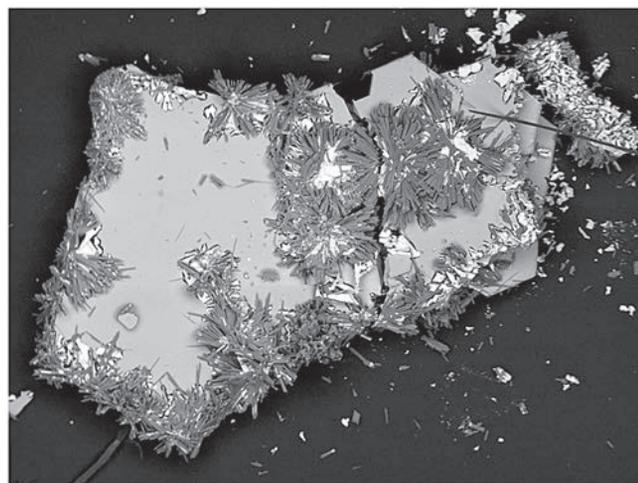
дисперсионные спектры этих фаз позволяют предполагать, что игольчатые кристаллы фазы 1 являются алюмоборатом  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ , а ромбовидные индивиды фазы 2 – боратом лантана  $\text{LaBO}_3$ . На картинах распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении хорошо видно, что кристаллы фазы 1 обогащены алюминием как по отношению к исходному диметаборату, так и в сравнении с фазой 2, в то время как фаза 2 характеризуется повышенным содержанием РЗ-элемента (рис. 4).

Рентгенограмма La-Al-диметабората (рис. 5), прокаленного при 990°C в течение 5 дней, помимо характеристических пиков исходного образца содержит рефлексы, соответствующие фазам  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  и  $\text{LaBO}_3$ . Учитывая данные АСЭМ, можно предполагать, что игольчатые кристаллы фазы 1 соответствуют алюмоборату  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ , а ромбические кристаллы фазы 2 – борату лантана  $\text{LaBO}_3$ . Хорошо выраженное на дифрактограммах гало может быть связано с присутствием аморфного  $\text{B}_2\text{O}_3$ , который также формируется при разложении диметабората.

Исходя из полученных данных можно предположить следующую схему разложения La-Al-диметабората:

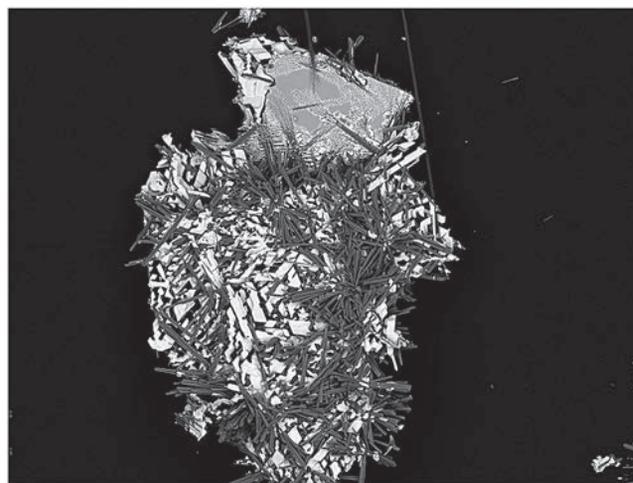


(a)



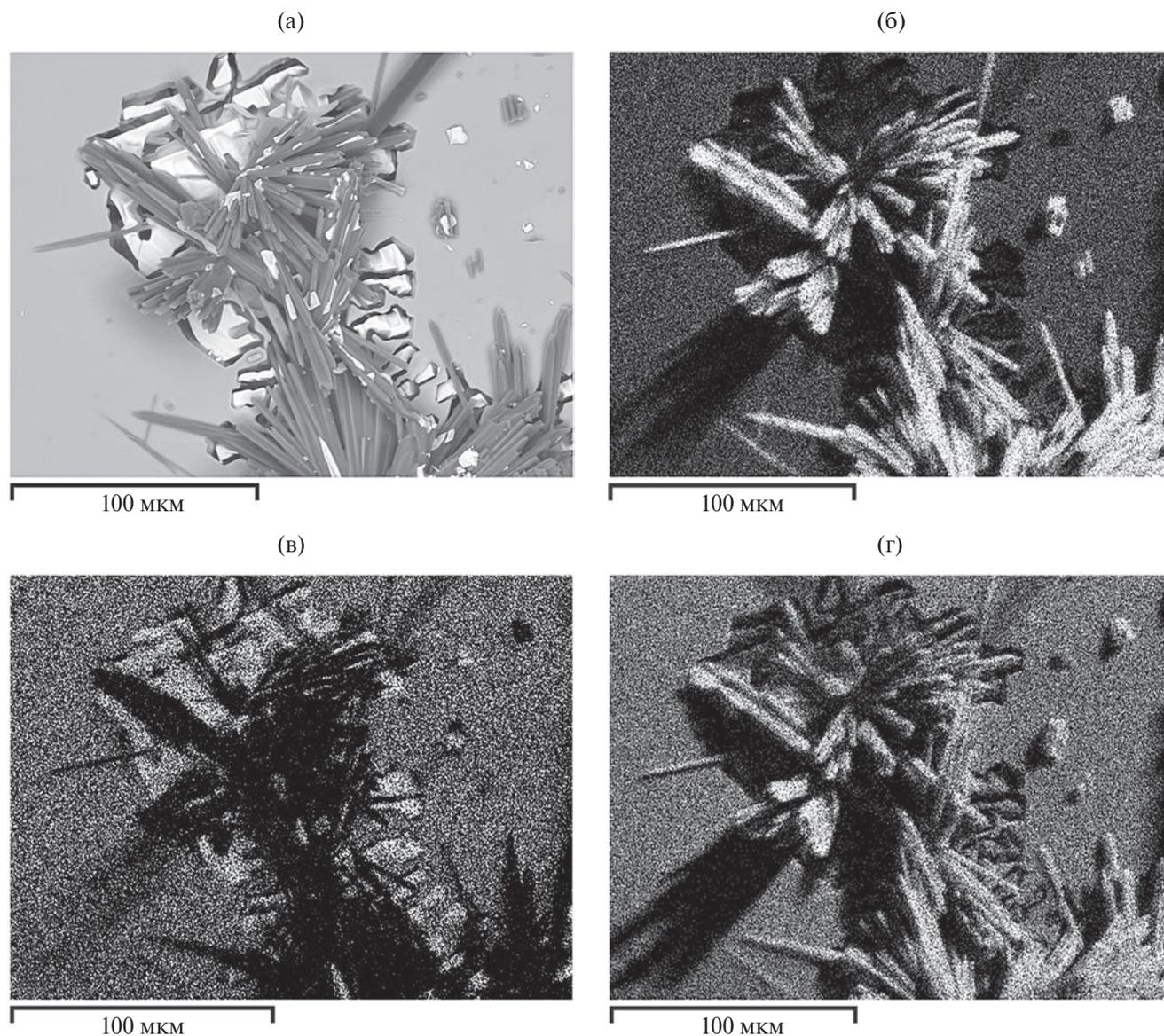
600 мкм

(б)



400 мкм

Рис. 3. Поверхность кристалла La-Al-диметабората после выдержки при 980 (а) и 990°C (б) в течение 1 сут.



**Рис. 4.** Сrostок игольчатых кристаллов фазы 1 и ромбовидных кристаллов фазы 2 на фоне участка поверхности исходного La-Al-диметабората после прокаливания при 980°C в течение 1 сут в отраженных электронах (а) и распределение по нему Al (б), La (в) и O (г).

Здесь и далее для упрощения расчетов используется формула исходного диметабората с заселенностями позиций Al и O и, соответственно, формульными коэффициентами для этих элементов, незначительно отличающимися от установленных в результате структурных расшифровок.

Идентифицированные продукты термической диссоциации хорошо согласуются с данными, полученным в работе [10] при частичной раскристаллизации расплавленного La-Al-диметабората.

В отличие от лантанового представителя после отжига Nd-Al-диметабората при 960°C в течение 1 сут на сколах, границах слоев роста и других неоднородных участках поверхности кристаллов отчетливо фиксируются одновременно обе новообразованные фазы (рис. 6). В большинстве случаев они совместно формируют своеобразные гнезда (рис. 6б). Вне скоплений новообразованных кристаллов поверхность исходного образца Nd-Al-диметабората не изменена в пределах разрешающей способности электронного микроскопа.

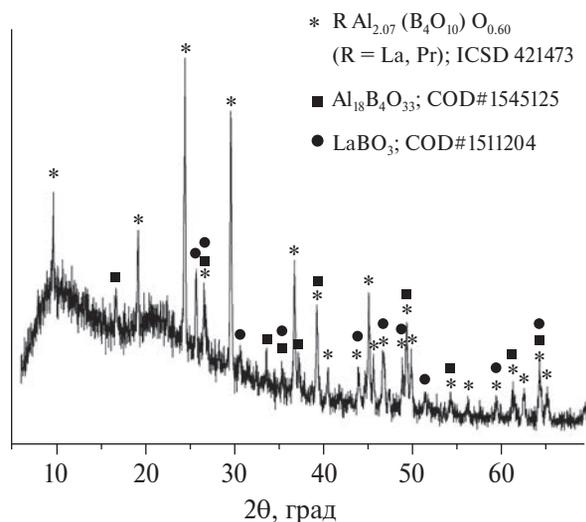


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов разложения La-Al-диметабората после отжига при 990°C в течение 5 сут.

При увеличении времени выдержки кристаллов до 2 сут при этой же температуре количество указанных фаз принципиально не меняется. Вместе с тем отмечено текстурирование поверхности, не сопровождающееся появлением дополнительного контраста на изображениях в отраженных электронах (рис. 7а). При этом на исходно гладкой поверхности пластинчатых кристаллов Nd-Al-диметабората появляются серии достаточно глубоких борозд, формирующих четкие контуры удлиненных новообразо-

ванных индивидов неодим-алюминиевого ортобората  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , ориентированных друг относительно друга по принципу паркетной укладки (рис. 7б, 7в). При увеличении времени выдержки при этой температуре до 5 сут степень обособленности индивидов повышается, некоторые из них приобретают четкую огранку (рис. 7в), свойственную кристаллам низкотемпературной тригональной модификации РЗ-алюминиевых боратов. Параллельно с этим наблюдается незначительное увеличение их содержания в продуктах разложения фаз  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  и  $\text{NdBO}_3$  (рис. 7г).

Отжиг при более высоких температурах (980 и 990°C) приводит к разложению уже вторичного Nd-Al-ортобората по схеме, описанной для этой группы соединений авторами [10], что сопровождается укрупнением кристаллов  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  и  $\text{NdBO}_3$  и увеличением их количества (рис. 8).

Данные РФА образца Nd-Al-диметабората, отожженного при 980°C в течение 2 сут, подтверждают присутствие в полученном материале Nd-Al-ортобората моноклинной модификации, а также соединений  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  и  $\text{NdBO}_3$  (рис. 9). Однако единичные находки мелких хорошо ограненных кристаллов, представленных на рис. 7в, позволяют предполагать присутствие в про-

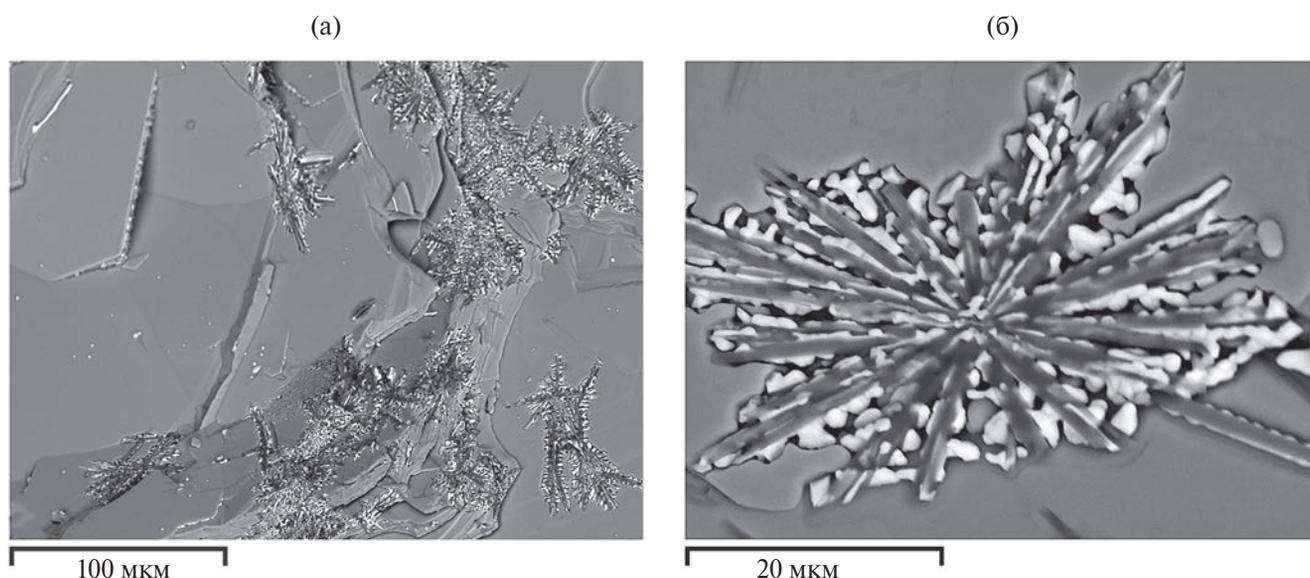


Рис. 6. Поверхность кристалла Nd-Al-диметабората после выдержки при 960°C в течение 1 сут: новообразованные фазы (а) и гнездоподобное образование (б).

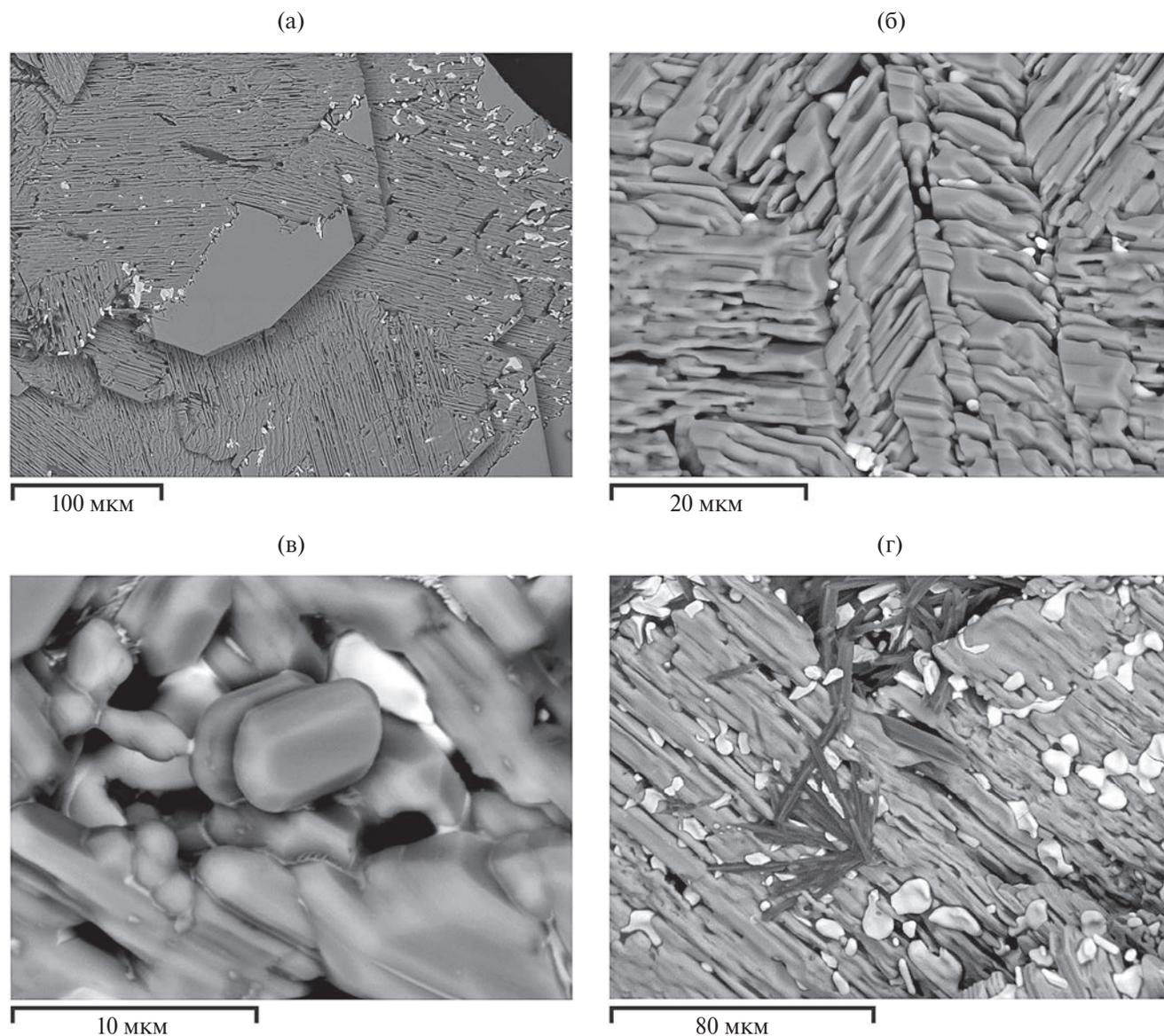


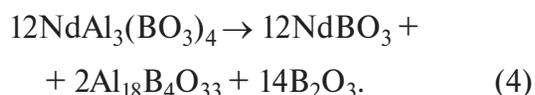
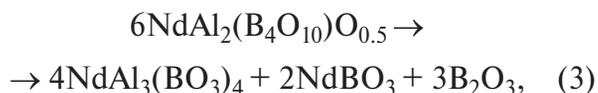
Рис. 7. Морфология и фазовый состав поверхности образцов Nd-Al-диметабората после отжига при 960°C в течение 2 (а, б) и 5 сут (в, г).

дуктах разложения обеих модификаций РЗ-алюминиевого ортобората (моноклинной с пр. гр. *C2/c* и тригональной с пр. гр. *R32*).

На основе результатов проведенных экспериментов, а также выводов [3] предполагается, что в диапазоне 960–990°C для Nd-Al-представителя существуют две схемы разложения. При достаточно слабом термическом воздействии (960°C, 1 сут) диссоциация происходит аналогично La-Al-диметаборату (2).

При увеличении времени прокаливания при 960°C, а также температуры процесса до

980–990°C разложение происходит в два этапа через образование, очевидно, более стабильного в данном температурном интервале Nd-Al-ортобората:



При отжиге Nd-Al-диметабората при более низких температурах (870 и 930°C),

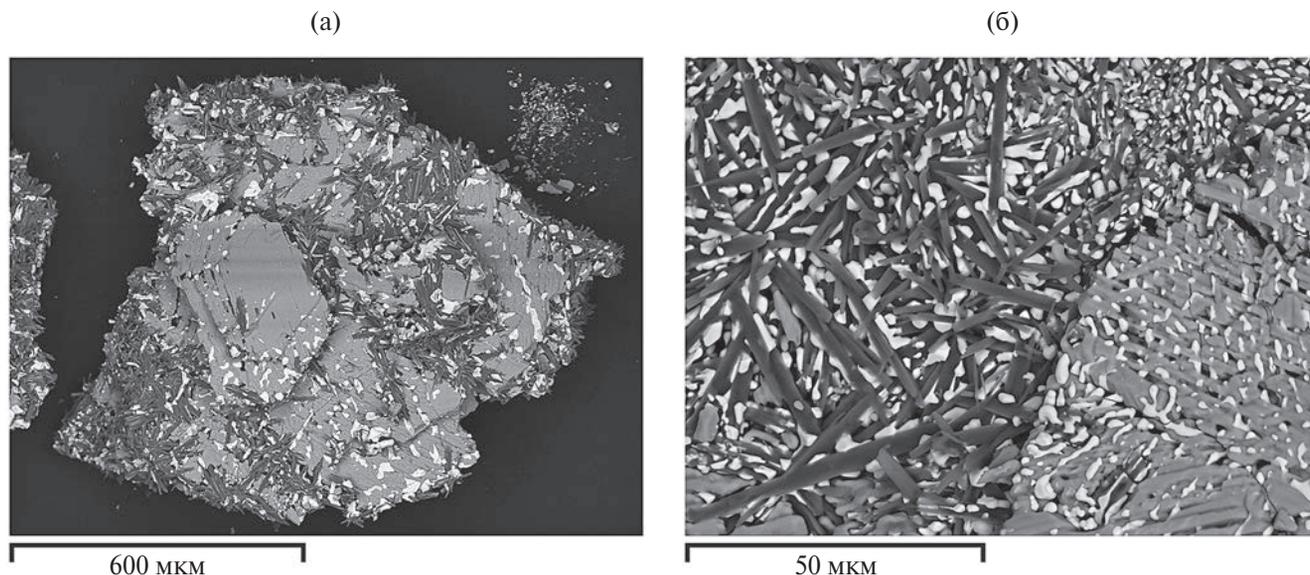


Рис. 8. Изображение в отраженных электронах образца Nd-Al-диметабората после отжига при 980°C в течение 2 сут: продукты разложения (а) и кристаллы  $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$  и  $\text{NdBO}_3$  (б).

в области менее благоприятной для формирования моноклинной модификации Nd-Al-ортобората, его разложение происходит преимущественно по схеме (2) (при 870°C) с незначительными проявлениями новообразованной фазы РЗ-алюминиевого ортобората (при 930°C). В связи с этим более короткий путь разложения La-Al-диметабората обусловлен, по всей вероятности, отсутствием у крупного иона  $\text{La}^{3+}$  соответствующей модификации РЗ-алюминиевого ортобората.

**Термический анализ.** Инконгруэнтное плавление при близких температурах подтверждено на примере La-Al-диметабората [3]. Однако для этого соединения авторами [4, 11] приводятся температуры 1150 и 1165°C, отличающиеся от определенных ранее. Поэтому при выборе корректного способа измерения термических характеристик  $\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  методом термического анализа первоначально проводилось сравнение влияния атмосферы и материала тигля путем нагрева одинаковых образцов с контролем начальных и пиковых температур экзотермического эффекта. Результаты контрольных измерений приведены на рис. 10.

Показана схожесть температур начала термической реакции (в пределах 1°C) для

различных вариантов атмосферы измерения (инертный газ, воздух), а также материала тигля (платинородий, алунд). Вместе с тем значение температуры пика и его ширина зависят от скорости нагрева и теплопроводности материала тигля, значительный разброс данных может свидетельствовать о взаимодействии образца как с материалом тигля, так и с внешней средой. Таким образом, температуры эффектов при термическом анализе для РЗ-алюминиевых ди-

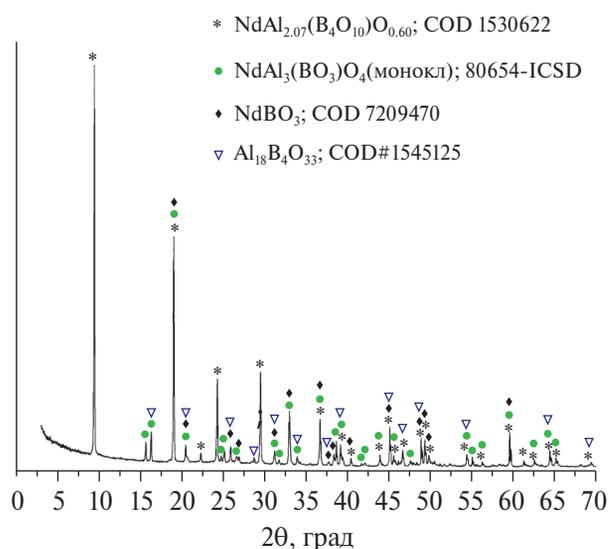
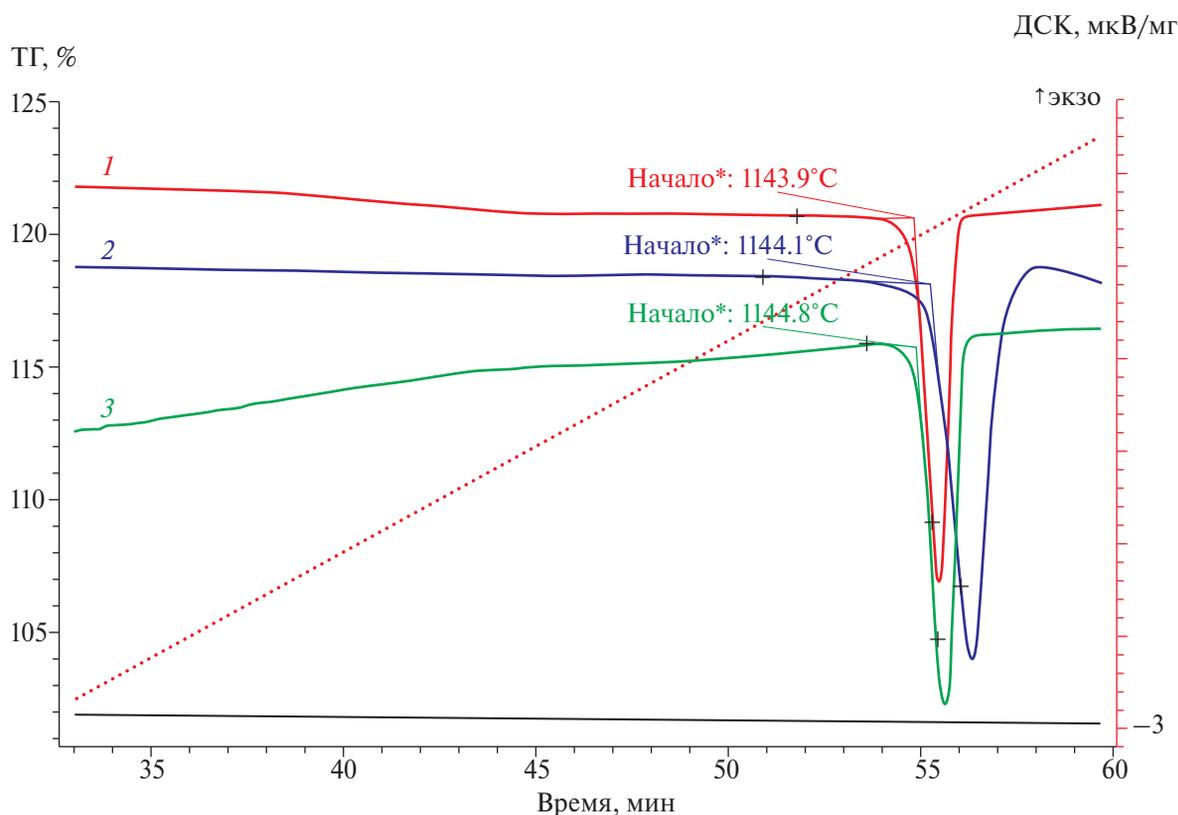


Рис. 9. Рентгенограмма продуктов разложения Nd-Al-диметабората после отжига при 980°C в течение 2 сут.



**Рис. 10.** Сравнительные ДСК-кривые, полученные при скорости сканирования  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ , и температуры разложения (начала эндотермических реакций) монокристаллического образца La-Al-диметабората, полученные при различных условиях: 1 – Rh–Pt-тигель/аргон; 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -тигель/воздух; 3 – Rh–Pt-тигель/воздух; черная кривая – ТГ.

метаборатов корректнее сравнивать именно по началу термической реакции, а не по ее максимальной температуре, что объясняет значительный разброс приведенных значений. Термический анализ с циклическим нагревом (рис. 11) проводился при  $50 \rightarrow 1250 \rightarrow 600 \rightarrow 1250 \rightarrow 50^\circ\text{C}$ . На кривой ДСК, соответствующей первичному нагреву, был зафиксирован только один эндотермический эффект (начало  $1144^\circ\text{C}$ , максимум  $1156^\circ\text{C}$ ), соответствующий плавлению соединения. При этом не обнаружен экзотермический эффект, связанный с кристаллизацией La-Al-диметабората при охлаждении. При повторном нагреве зафиксированы три пика различной интенсивности: эндотермические реакции при  $685$  и  $1147^\circ\text{C}$ , а также экзотермический эффект с максимумом при  $974^\circ\text{C}$ , относящиеся к фазовым превращениям во вновь образованных фазах алумобората и ортобората лантана. Это подтверждают данные по термическому разложению образцов, представленные выше.

На кривой ТГ отмечена нарастающая потеря массы в интервале  $900\text{--}1300^\circ\text{C}$ , что связано, по-видимому, с частичным удалением образующегося при разложении борного ангидрида ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Общая потеря массы, отмеченная на кривой ТГ, составляет около  $1.2$  мас.%. Эти наблюдения согласуются с данными [3].

Термические характеристики La-Al-диметаборатов в сравнении с другими катионами (Ce–Nd) показаны на рис. 12.

Определение температур и типа плавления РЗ-алюминиевых диметаборатов с La, Ce, Pr, Nd показало, что они плавятся в интервале  $1145\text{--}1135^\circ\text{C}$  в зависимости от типа РЗ-катиона. Как видно из представленных данных, температура инконгруэнтного плавления образцов РЗ-алюминиевых диметаборатов уменьшается от наиболее крупного катиона  $\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  до обладающего меньшим размером катиона неодим-алюминиевого диметабората. Эти данные соответствуют ранее при-

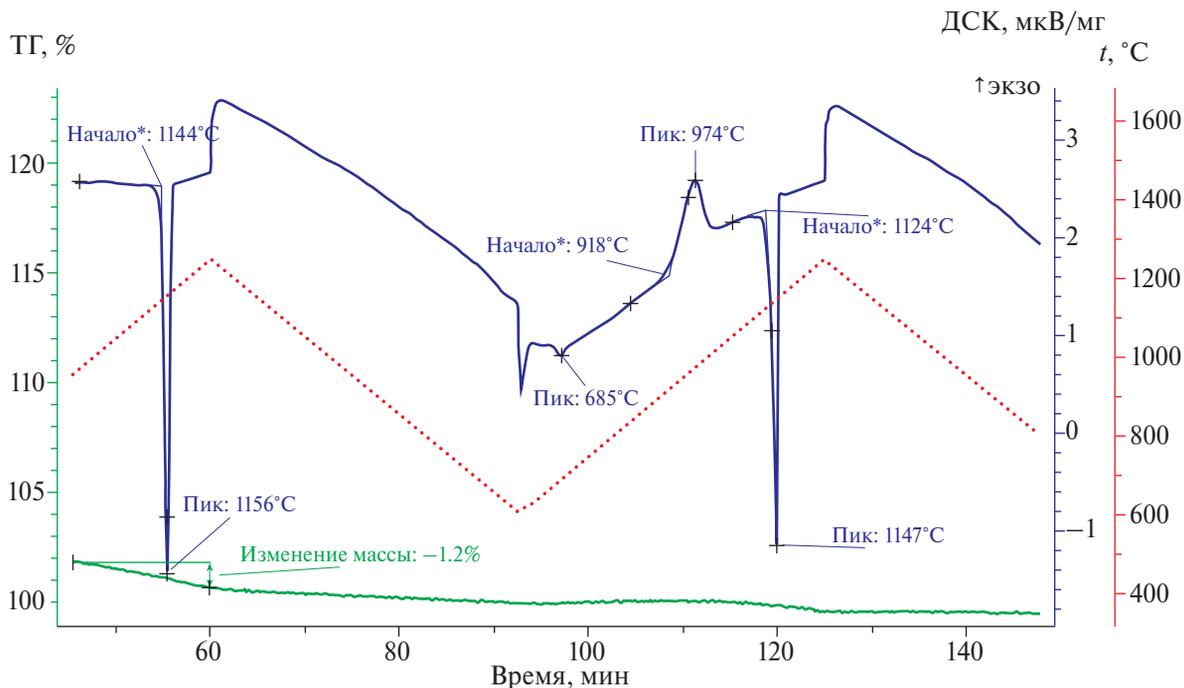


Рис. 11. ТГ–ДСК-кривые образца La-Al-диметабората, полученные при скорости сканирования 20°C/мин в циклическом режиме нагрева и последующего охлаждения.

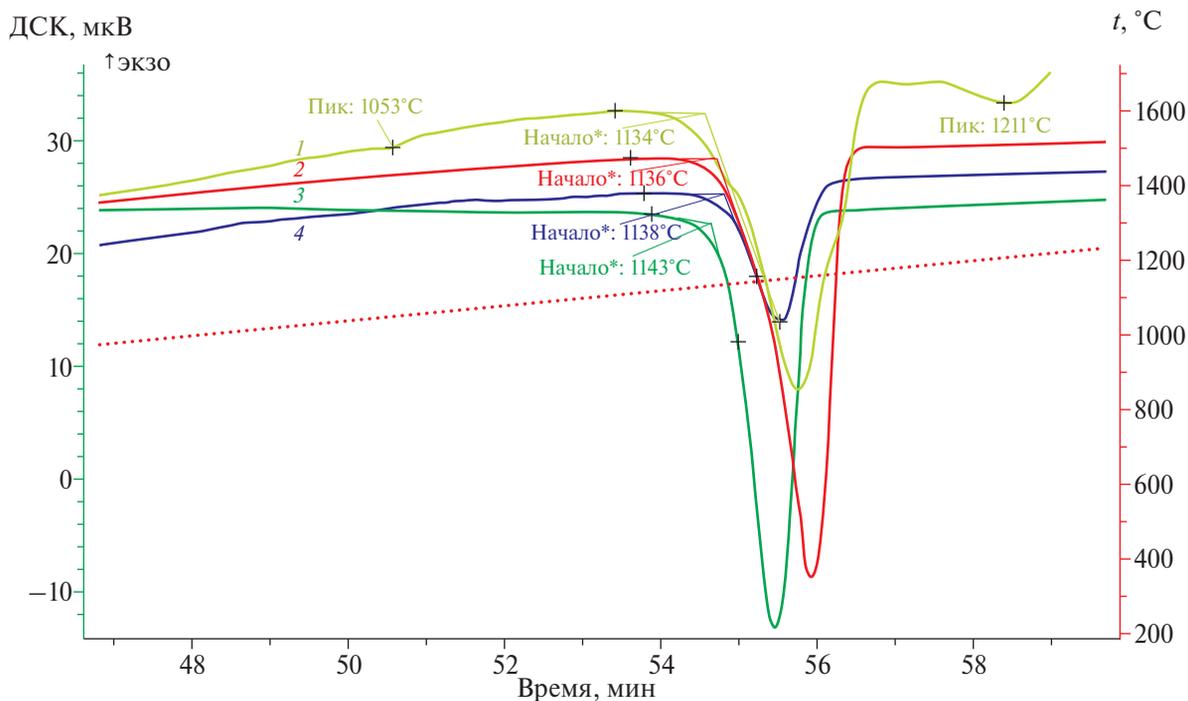


Рис. 12. ДСК-кривые для кристаллов  $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (1),  $\text{PrAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (2),  $\text{CeAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (3),  $\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (4).

веденным в [3], хотя и несколько отличаются максимальными и минимальными температурами для La- и Nd-представителей. Для образца  $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  следует отметить

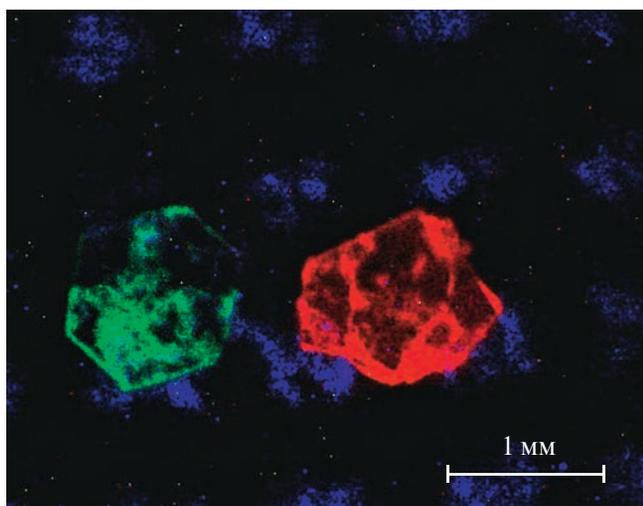
появление дополнительных эндотермических эффектов при 1053 и 1211°C. Эти пики могут быть связаны с формированием новых фаз, в частности ортобората  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,

по механизмам, описанным выше для  $\text{NdAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  и отличающимся от разложения  $\text{LaAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ .

Также можно говорить о стабильности структур диметаборатов в зависимости от соотношения размеров катионов R/Al. Наиболее устойчивая, в том числе термически, структура получается при максимальном соотношении размеров катионов – La/Al. При этом количество и качество спонтанных кристаллов в этом случае также максимально. Соответственно, данное соотношение можно считать оптимальным для формирования структуры диметабората. Уменьшение соотношения радиусов катионов приводит к уменьшению количества, качества и размеров получаемых кристаллов, а также к некоторому снижению их термической устойчивости.

**Люминесцентные свойства ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ):La-Al-диметаборатов.** Предварительные исследования показали, что диметаборат лантана, легированный трехвалентным европием, проявляет красную ФЛ, а примесь  $\text{Tb}^{3+}$  в монокристалле  $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  отвечает за его характерное зеленое свечение (рис. 13).

Результаты первичных спектроскопических исследований люминесценции монокристаллов  $\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$



**Рис. 13.** Визуальная люминесценция кристаллов  $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (слева) и  $\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (справа) при возбуждении УФ-излучением (360–390 нм).

и  $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  представлены на рис. 14.

Лантан-алюминиевый диметаборат, легированный трехвалентным европием, показывает очень интенсивную ФЛ в красной области видимого спектра – в диапазоне от 580 до 630 нм при  $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм (рис. 14а). Спектры ФЛ  $\text{Eu}^{3+}$  состоят из линий, связанных с переходами с уровня  $^5D_0$  на уровни  $^7F_J$ . При этом переходов с более высоко лежащего возбужденного уровня  $^5D_1$  не наблюдается, что связано с высокой вероятностью безызлучательных переходов на нижний возбужденный уровень  $^5D_0$ . Присутствие индуцированных электродипольных переходов между состояниями с одинаковой четностью ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_{2,4}$ ) наблюдается за счет локализации  $\text{Eu}^{3+}$  в позициях без центра инверсии и несимметричного окружения. Магнитодипольный переход  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  по интенсивности уступает переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , что также говорит в пользу нецентросимметричного окружения. Наиболее интенсивная линия излучения принадлежит переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , расположенному в красной области видимого спектра ( $\lambda_{\text{изл}} = 613$  нм).

На рис. 14б показаны спектры ФЛ образца  $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ , которые демонстрируют стандартные переходы ионов  $\text{Tb}^{3+}$  внутри 4f-оболочки с нижнего возбужденного уровня  $^5D_4$  на основное состояние  $^7F_J$ . Возбуждение ионов  $\text{Tb}^{3+}$  дает характерное излучение согласно переходам с нижнего возбужденного уровня  $^5D_4$  на термы основного состояния  $^7F_J$  ( $J = 3, 4, 5, 6$ ), при этом наиболее выражено зеленое результирующее излучение для перехода  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  при 540–560 нм. Наиболее интенсивная эмиссионная линия принадлежит этому переходу, расположенному в зеленой области видимого спектра ( $\lambda_{\text{изл}} = 541$  нм).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены эксперименты по раствор-расплавной кристаллизации РЗ-алюминиевых диметаборатов с катионами La, Ce, Pr и Nd и примесями  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ . Исследованы морфологические особенно-

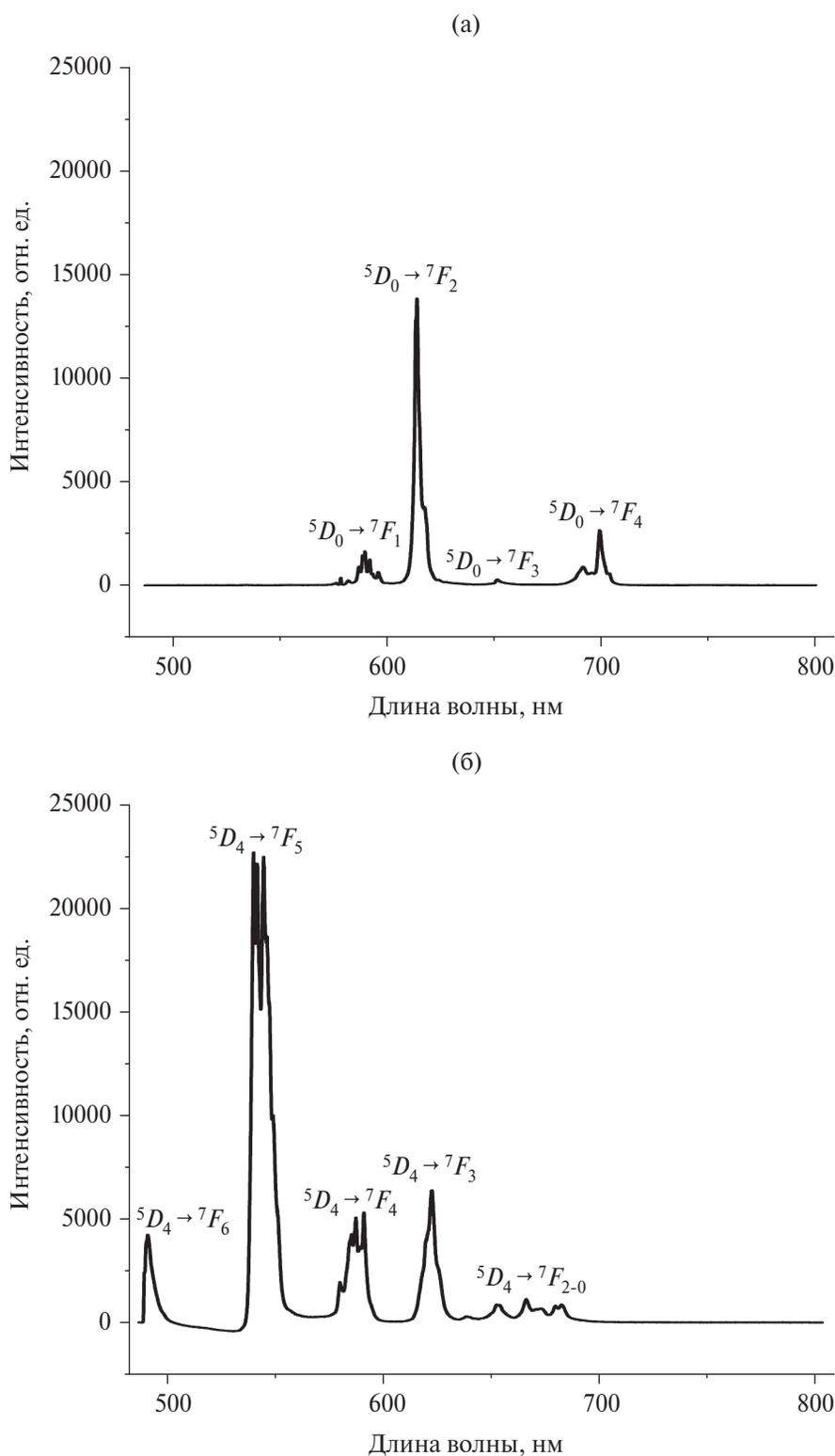


Рис. 14. Спектры ФЛ кристаллов  $\text{La}_{0.7}\text{Eu}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (а),  $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  (б).

сти и термические характеристики полученных кристаллов, а также возможность использования таких материалов в качестве люминофоров.

Показано, что воспроизводимое получение кристаллов твердых растворов заданного состава обеспечивается в системе 50 мас.% диметабората–50 мас.%  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  в интер-

вале 1000–900°C. Морфология кристаллов диметаборатов характеризуется небольшим количеством простых форм, и набор этих форм и стабильность габитуса таких кристаллов может быть диагностической характеристикой этих соединений.

В ходе работ по выращиванию кристаллов выявлены существенные ограничения, касающиеся вхождения в соответствующую позицию R-катиона диметаборатной структуры более мелких (по сравнению с лантаном) РЗ-элементов середины ряда. Предел замещения лантана элементами середины ряда ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) не должен превышать 30 ат.%. При получении кристаллов с диметаборатной структурой для еще более мелких элементов-примесей это значение, предположительно, находится в диапазоне  $0.13 \leq \text{Er} + \text{Yb} < 0.3$ . Коэффициенты распределения РЗ-элементов закономерно снижаются по мере уменьшения радиуса катиона-примеси и составляют 0.94 и 0.56 для Eu и Tb соответственно.

Изучен механизм постепенного разложения кристаллов РЗ-алюминиевых диметаборатов в открытых системах при температурах ниже температур инконгруэнтного плавления, зафиксированных с помощью ДСК. Установлен различный механизм их разложения в зависимости от типа РЗ-катиона, что подтверждает, объясняет и существенно дополняет результаты предшествующих исследований [1, 12].

Ортоборат с тербием характеризуется зеленой эмиссией с максимальной интенсивностью при 541 нм, а также несколькими менее интенсивными пиками. В монокристалле  $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  также отмечен интенсивный пик 543 нм, соответствующий переходу  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ . Ион  $\text{Eu}^{3+}$  имеет несколько пиков на длинах волн от 591 до 710 нм, причем наиболее интенсивный пик при 613 нм соответствует переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ . В нашем случае пики зафиксированы в области 580 и 630 нм при возбуждении в УФ ( $\lambda_{\text{возб}} = 395$  нм), что соответствует  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ -переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектроскопические и термические исследования выполнены в рамках госзадания

ИГГ УрО РАН, тема № 124020300057-6 на оборудовании ЦКП “Геоаналитик” (ИГГ УрО РАН).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы “Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии” АААА-А16-116033010121-7.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пашкова А.В., Сорокина О.А., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Белов Н.В. Новая серия двойных метаборатов // ДАН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 103–106.
2. Пуцаровский Д.Ю., Карпов О.Г., Леонюк Н.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура нестехиометричного Nd, Al-диметабората  $\text{NdAl}_{12.07}[\text{B}_4\text{O}_{10}]_{\text{O}_{0.6}}$  // ДАН СССР. 1978. Т. 241. № 1. С. 91–94.
3. Antipin A.M., Volkova E.A., Rassulov V.A., Kuzmin N.N., Borovikova E.Yu., Latanova E.A., Koporulina E.V. A New Double-cell Polytype of Samarium Aluminum Dimetaborate: Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Characterization // Mater. Today Commun. 2022. V. 31. P. 103317. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103317>
4. Della Ventura G., Parodi G., Mottana A., Chausson M. Pepprosiite-(Ce), a New Mineral from Campagnano (Italy): the First Anhydrous Rare-earth-element Borate // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. P. 53–58. <https://doi.org/10.1127/ejm/5/1/0053>
5. Capitelli F., Chita G., Leonyuk N., Koporulina E., Bellatreccia F., Della Ventura G.  $\text{REEAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.60}$  Dimetaborates (REE = La, Pr); Synthesis and X-ray Structural Characterization // Z. Kristallogr. 2011. V. 236. P. 219–225. <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1310>
6. Guo S., Liu L., Xia M., Wang X. C., Bai L., Xu B., Huang Q., Chen C. W. Crystal Growth, Structure and Optical Properties of a New Acentric Crystal

- La<sub>2</sub>Al<sub>4.68</sub>B<sub>2</sub>O<sub>22</sub> with Short UV Absorption Edge // *New J. Chem.* 2016. V. 40. P. 4870–4873. <https://doi.org/10.1039/C5NJ03646A>
7. Ren Q., Zhao Y., Wu X., Zheng J., Ren Y., Hai O. Luminescence Properties and Energy Transfer of LaAl<sub>2.03</sub>B<sub>4</sub>O<sub>10.54</sub>: Dy<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> Phosphors // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 243. P. 122623. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122623>
  8. Ren Q., Zhao Y., Wu X., Du L., Pei M., Hai O. Luminescence Properties and Energy Transfer of Color-tunable LaAl<sub>2.03</sub>B<sub>4</sub>O<sub>10.54</sub>: Tm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Phosphors // *Polyhedron*. 2021. V. 204. P. 115266. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115266>
  9. Qiao X., Cheng Y., Qin C., Tao Z., Huang Y., Cai P., Chen C., Seo H.J. Preparation and Spectral Characteristics of Ce<sup>3+</sup>-activated Boroaluminate LaAl<sub>2</sub>B<sub>3</sub>O<sub>9</sub> // *Appl. Phys. A*. 2015. V. 118. P. 749–756. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8795-3>
  10. Yang P., Yu W., Wang J., Wei J., Liu Y. LaAl<sub>2.03</sub>(B<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)O<sub>0.54</sub> // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1998. V. 54. P. 11–12. <https://doi.org/10.1107/S010827019701072X>
  11. Konone N.V., Viagin O.G., Seminko V.V., Maksimchuk P.O., Koporulina E.V., Leonyuk N.I., Malyukin Y.V. Quantum Splitting in Praseodymium-doped Lanthanum Aluminum Dimetaborate Crystals at X-ray Excitation // *Spectrosc. Lett.* 2017. V. 50. № 7. P. 359–363. <https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1321021>
  12. Копорулина Е.В., Мальцев В.В., Леонюк Н.И., Волкова Е.А. Синтез, особенности морфологии и состава кристаллов твердых растворов RAl<sub>2.07</sub>(B<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)O<sub>0.6</sub> (R – La, Ce, Pr, Gd) // *Неорг. материалы*. 2020. Т. 56. № 7. С. 780–787. <https://doi.org/10.31857/s0002337x20070076>
  13. Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD; Fachinformationzentrum (FIZ) Karlsruhe: Karlsruhe, Germany. 2021.

УДК 546.24'776'875'21 : 544.332.2.031

## СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ И $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$

© 2024 г. О. А. Замятин<sup>1</sup>, Д. А. Лексаков<sup>1,2</sup>, З. К. Носов<sup>1</sup>, И. Г. Федотова<sup>1</sup>,  
М. В. Краснов<sup>1</sup>, Е. М. Титова<sup>1</sup>, А. А. Сибиркин<sup>1,\*</sup>

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

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1/3, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: asibirkin@chem.unn.ru

Поступила в редакцию 22.12.2023 г.

После доработки 25.06.2024 г.

Принята к публикации 26.06.2024 г.

Нагреванием точных навесок ортотеллуровой кислоты, кристаллогидратов гептамолибдата аммония и нитрата висмута синтезированы и методом рентгеновской дифрактографии идентифицированы сложные оксиды теллура, молибдена и висмута  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ , являющиеся перспективными исходными веществами для получения висмутсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования этих сложных оксидов:  $-2940.3 \pm 39.8$  кДж/моль для  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $-4128.6 \pm 66.2$  кДж/моль для  $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $-1383.3 \pm 11.5$  кДж/моль для  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ . Эти значения получены как разность стандартных энтальпий растворения перечисленных сложных оксидов и смесей бинарных оксидов соответствующего состава в концентрированной соляной кислоте.

**Ключевые слова:** висмут(III), молибден(VI), теллур(IV), теллур(VI), сложные оксиды, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0002337X24080082, EDN: LNGEPT

### ВВЕДЕНИЕ

Эта работа открывает цикл исследований, посвященных изучению термических свойств многокомпонентных теллуритных стекол, выполненных методом реакционной калориметрии. К настоящему времени значительное число исследований термических свойств теллуритных стекол и фазовых переходов в таких стеклах и соответствующих стеклообразующих расплавах выполнено обработкой сигналов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [1–3]. Применение двух надежных независимых калориметрических методов (ДСК и реакционной калориметрии) позволит получить взаимно согласованные результаты.

В задачу данной работы входило определение энтальпий образования  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,

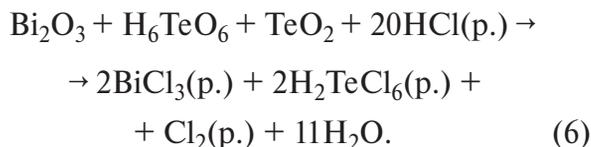
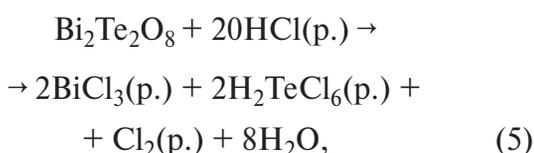
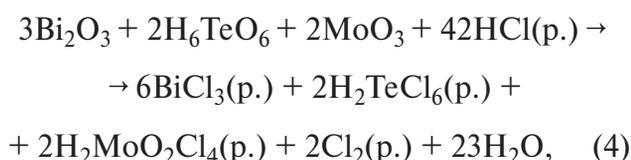
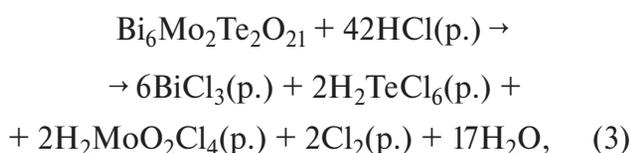
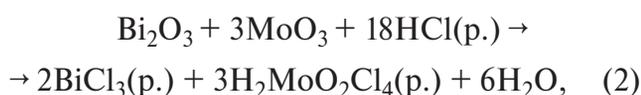
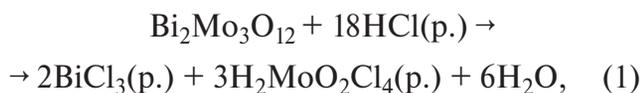
$\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ , которые являются перспективными исходными веществами для получения многокомпонентных теллуритных стекол [4, 5] и, в частности, висмутсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Сложный оксид  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  можно считать стеклообразующим веществом, поскольку он способен образовывать стекла не только в системах с диоксидом теллура, но и с другими бинарными оксидами, причем область стеклообразования окружает состав  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  [6–8]. Кроме того, это соединение изучается как катализатор окисления органических веществ [9–11] и их превращений в условиях облучения [12, 13].

В проводимых нами исследованиях сложные оксиды  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$

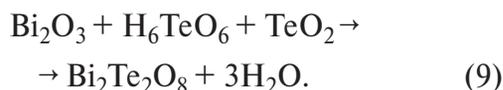
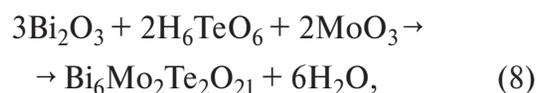
и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$  используются как компоненты шихты для получения стекол. Некоторые из них могут оказаться продуктами кристаллизации теллуридных стекол. Сведения об энтальпиях образования этих веществ будут востребованы в дальнейшем для характеристики термических свойств стекол и тепловых эффектов фазовых переходов, протекающих при кристаллизации стекол.

Информация об энтальпиях образования  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$  и  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  в литературе не найдена. Опубликован [14] единственный результат определения энтальпии образования сложного оксида  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , который требует уточнения, и этот вопрос будет обсуждаться в настоящей работе.

Целью работы является нахождение энтальпий образования сложных оксидов  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ . Исследование выполнено методом реакционной калориметрии на основании значений энтальпий растворения этих оксидов и смесей соответствующих им бинарных оксидов, взятых в требуемом молярном соотношении, в концентрированной соляной кислоте. Экспериментально определены тепловые эффекты реакций (1)–(6):



Разности тепловых эффектов этих реакций, взятых попарно, позволяют рассчитать тепловые эффекты процессов (7)–(9), приводящих к образованию сложных оксидов  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$  соответственно из ранее охарактеризованных неорганических веществ:



Из энтальпий реакций (7)–(9) и известных стандартных энтальпий образования бинарных оксидов теллура, молибдена, висмута, ортотеллуровой кислоты и воды на основании закона Гесса нетрудно получить энтальпии образования сложных оксидов  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Использованные исходные вещества и их характеристика.** В работе использованы сложные оксиды  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ , полученные совместным нагреванием точных навесок пентагидрата нитрата висмута  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  квалификации “ч.д.а.” (ГОСТ 4110-75), тетрагидрат гептамолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  квалификации “х.ч.” (ГОСТ 3765-78) и ортотеллуровая кислота  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , полученная растворением простого вещества теллура в 30 %-ном растворе пероксида водорода квалификации “медицинская” (ГОСТ 177-88) в присутствии азотной кислоты квалификации “х.ч.” (ГОСТ 4461-77).

Каждое из перечисленных исходных веществ подвергалось дополнительной очистке кристаллизацией из водного раствора, причем при приготовлении растворов нитрата висмута и ортотеллуровой кисло-

ты в растворы дополнительно вводилась азотная кислота квалификации “х.ч.” (ГОСТ 4461-77), а к раствору гептамолибдата аммония добавлялся водный аммиак квалификации “х.ч.” (ГОСТ 3760-79).

**Получение сложных оксидов.** Сложный оксид  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  получен совместным нагреванием точных навесок нитрата висмута и гептамолибдата аммония при  $800^\circ\text{C}$ . Сложный оксид  $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  получен выдерживанием смеси навесок нитрата висмута, гептамолибдата аммония и ортотеллуровой кислоты при  $800^\circ\text{C}$ . Сложный оксид  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$  получен прокаливанием смеси навесок нитрата висмута и ортотеллуровой кислоты при  $600^\circ\text{C}$ .

Содержание компонентов в смесях точно соответствовало отношению числа атомов висмута, молибдена и теллура в синтезируемых сложных оксидах. Каждую из смесей исходных веществ растирали в фарфоровой ступке и подвергали термической обработке на воздухе в течение 8 ч.

**Приготовление смесей исходных веществ.** Смеси  $\text{Vi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3$ ,  $3\text{Vi}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_3 + 2\text{H}_6\text{TeO}_6$  и  $\text{Vi}_2\text{O}_3 + \text{TeO}_2 + \text{H}_6\text{TeO}_6$ , соответствующие по составу сложным оксидам  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ , приготовлены тщательным перемешиванием и растиранием в фарфоровой ступке точных навесок бинарных оксидов элементов и ортотеллуровой кислоты (табл. 1). Навески компонентов отобраны с погрешностью не более  $\pm 0.002$  г на аналитических весах Shimadzu AUX 320.

Таблица 1. Состав смесей исходных веществ

Смесь	Масса компонента, мг			
	$\text{Vi}_2\text{O}_3$	$\text{MoO}_3$	$\text{TeO}_2$	$\text{H}_6\text{TeO}_6$
$\text{Vi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3$	932	864	—	—
$3\text{Vi}_2\text{O}_3 + 2\text{MoO}_3 + 2\text{H}_6\text{TeO}_6$	2796	576	—	918
$\text{Vi}_2\text{O}_3 + \text{TeO}_2 + \text{H}_6\text{TeO}_6$	2330	—	798	1148

**Аппаратура для калориметрических измерений.** Измерение энтальпий растворения сложных оксидов и смесей бинарных оксидов между собой и с ортотеллуровой кисло-

той выполнено в калориметре ДАК-1 при температуре  $25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Растворение проводилось в стеклянной ампуле, оборудованной стеклянной мешалкой-бойком. Навески твердых веществ, подлежащих растворению, помещались в тонкостенный капилляр и запаивались в нем.

Для растворения твердых веществ использован 10М водный раствор соляной кислоты. Точная масса этого раствора наливалась в ампулу, после чего в ту же ампулу помещались капилляр с твердым веществом и мешалка.

Для регистрации теплового потока калориметр дополнительно оснащался аналого-цифровым преобразователем, передающим сигнал калориметра (в милливольтгах) с интервалом 1 с в файл, формируемый персональным компьютером.

**Методика измерений и расчетов.** Ампула с соляной кислотой, капилляром с веществом и мешалкой помещалась в калориметр и выдерживалась в нем до достижения температуры  $25^\circ\text{C}$ , о чем свидетельствовало отсутствие теплового потока в измерительной ячейке. Далее капилляр в ампуле разрушали мешалкой, что приводило к соприкосновению реагентов и их взаимодействию. Сигнал от измерительной ячейки регистрировался в виде колоколообразной кривой, площадь под которой пропорциональна количеству выделяющейся или поглощающейся в результате растворения теплоты.

Для повышения точности измерений в каждом опыте вводилась поправка на количество теплоты, выделяющееся в калориметрической ячейке в результате раздавливания капилляра и перемешивания содержимого системы. Для этого после выполнения калориметрического опыта и прекращения теплопередачи содержимое ячейки подвергалось очередному истиранию и перемешиванию примерно таким же образом, как это было выполнено при вскрытии капилляра с твердым веществом, т.е. с близкими усилиями при надавливании, интенсивностью и продолжительностью перемешивания, приемами вращения штока мешалки пальцами.

Определение стандартных энтальпий образования сложных оксидов теллура, молибдена и висмута выполнено исходя из измеренных значений энтальпий растворения сложных оксидов и смесей оксидов элементов и ортотеллуровой кислоты заданного состава в концентрированном растворе соляной кислоты. Разность энтальпий этих реакций позволяет получить значение энтальпии реакции образования сложных оксидов из бинарных оксидов и ортотеллуровой кислоты. Далее из этого значения вычислялись величины энтальпий образования сложных оксидов из простых веществ по закону Гесса. Значения стандартных энтальпий образования бинарных оксидов и ортотеллуровой кислоты были взяты из справочников [15–21]. Границы доверительного интервала стандартных энтальпий реакций (1)–(9) соответствуют доверительной вероятности 95%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Получение и идентификация сложных оксидов.** Сложные оксиды традиционно получают методом твердофазного синтеза, выполняя термическую обработку смесей бинарных оксидов соответствующего состава [22, 23]. В последние десятилетия синтез сложных оксидов проводят, используя в качестве исходных веществ неорганические кислоты и их соли, способные в индивидуальном состоянии разлагаться с образованием в конечном итоге нелетучих бинарных оксидов элементов [10–13, 24, 25]. Этот способ был использован нами в работе, поскольку он предполагает протекание нескольких стадий взаимодействия веществ, на каждой из которых образуются промежуточные продукты в виде недостаточно сформированной твердой фазы. Такая несовершенная твердая фаза обладает более высокой реакционной способностью по сравнению с бинарными оксидами, применяемыми, как правило, в состоянии высокой кристалличности.

Синтезированные образцы идентифицированы методом рентгеновской порошковой дифрактографии (рис. 1). Регистрация дифрактограмм выполнена на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6100 (излуче-

ние  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $60^\circ$ , скорость сканирования  $2$  град/мин).

Полученные сложные оксиды представляли собой фазово-чистые твердые вещества, соответствующие картам ICDD 21-0103 ( $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ), 46-0376 ( $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ ) и 86-0737 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ ). Дифрактограмма сложного оксида  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  хорошо согласуется с таковой для этого соединения, полученного из смеси бинарных оксидов [22]. Синтезированный образец  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  можно считать идентичным образцу, синтезированному в работах [11, 13, 23, 25], согласно приведенным в них дифрактограммам.

**Состояние висмута(III), молибдена(VI) и теллура(IV) в солянокислых водных растворах.** Образование комплексов висмута(III) с хлорид-ионами было выполнено потенциометрическим, спектрофотометрическим, полярографическим методами, методами растворимости и ионного обмена [26]. Значения констант образования хлоридных комплексов висмута, полученные несколькими независимыми методами, хорошо согласуются между собой. Так, согласно [27], значения логарифмов первых шести общих констант образования комплексов  $[\text{BiCl}_n]^{3-n}$  при  $25^\circ\text{C}$  составляют  $2.2 \pm 0.1$ ,  $3.5 \pm 0.1$ ,  $5.8 \pm 0.1$ ,  $6.75 \pm 0.15$ ,  $7.3 \pm 0.2$ ,  $7.36 \pm 0.1$  соответственно. Эти данные указывают на образование стабильных хлоридных комплексов висмута(III) в солянокислых водных

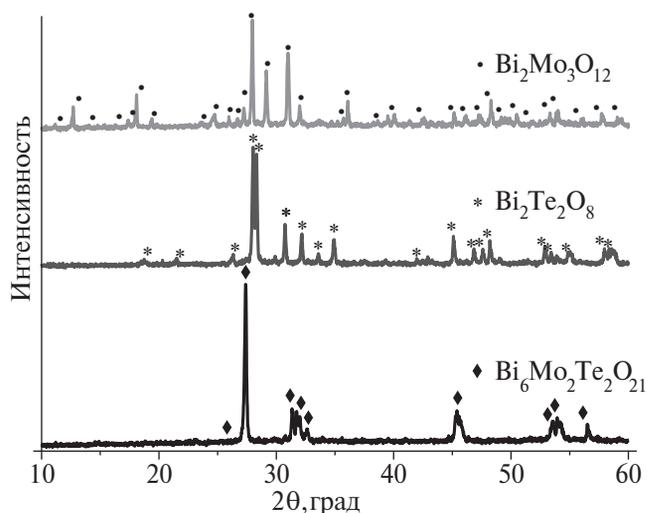


Рис. 1. Дифрактограммы сложных оксидов  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ .

растворах, причем первые четыре иона хлора присоединяются к иону висмута более прочно, чем пятый и шестой. Это обеспечивает высокую растворимость соединений висмута(III) в таких средах. Из совокупности значений констант равновесия комплексообразования следует, что в солянокислых водных растворах преобладающей формой хлоридного комплекса является нейтральный комплекс  $\text{BiCl}_3$ , который представлен в приведенных химических уравнениях.

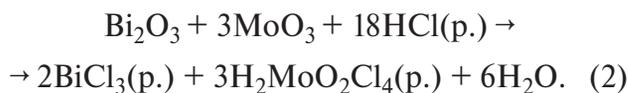
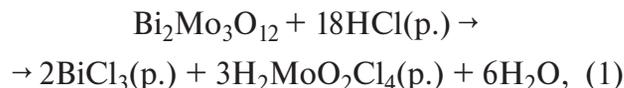
Хлоридные комплексы теллура(IV) не отличаются высокой стабильностью, которая характерна для хлоридных комплексов висмута(III) [28, 29]. Методом растворимости и спектрофотометрическим методом [28] показано образование растворимых в воде комплексных соединений теллура, содержащих до шести хлорид-ионов на один ион  $\text{Te}^{4+}$ , причем гексахлоротеллуриг-анионы  $\text{TeCl}_6^{2-}$  преобладают в концентрированных солянокислых растворах, содержащих более 7 моль/л  $\text{HCl}$ . Таким образом, содержание хлороводорода в применяемой в исследовании соляной кислоте является достаточным для полного растворения в ней изучаемых производных теллура(IV).

Хлоридные комплексы молибдена(VI) рассматривают [30] как растворимые в воде продукты присоединения хлороводорода к диоксодихлориду молибдена  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , а именно,  $\text{HMoO}_2\text{Cl}_3$  [30] или  $\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4$  [31]. Экспериментально установлено, что в любой из форм на один атом молибдена приходится два атома кислорода, и такое их отношение является постоянным в нескольких растворителях [30]. Руководствуясь этим и принимая во внимание характерное для ионов  $\text{Mo}^{6+}$  координационное число 6, в данной работе состав хлоридного комплекса молибдена представлен формулой  $\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4$ .

Таким образом, поведение висмута(III), молибдена(VI) и теллура(IV) в среде концентрированной соляной кислоты свидетельствует о достаточной полноте протекания реакций (1)–(9), и это позволяет предполагать, что они протекают необратимо.

**Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .** В ка-

лориметре проведены следующие химические реакции:



В табл. 2 приведены экспериментально измеренные стандартные энтальпии этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



$$\Delta_r H_{298}^\circ(7) = -131.1 \pm 39.8 \text{ кДж/моль},$$

стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}) &= \Delta_r H_{298}^\circ(7) + \\ &+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_3) = \\ &= -131.1 \text{ кДж/моль} - 573.9 \text{ кДж/моль} - \\ &- 3 \times 745.1 \text{ кДж/моль} = -2940.3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

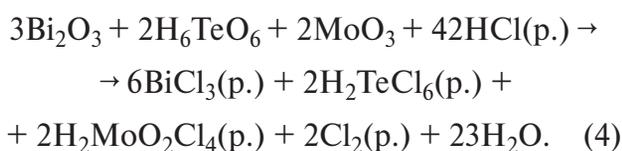
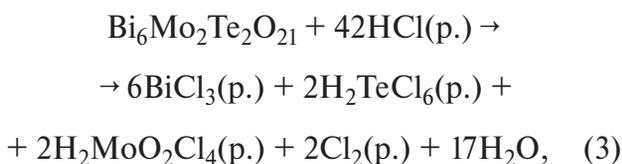
Найденное значение стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , равное  $-2940.3 \pm 39.8$  кДж/моль, хорошо согласуется с результатом [14], равным  $-2915.8 \pm 8.2$  кДж/моль, но несколько превосходит его. В работе [14] стандартная энтальпия образования  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  получена в результате обработки другого термохимического цикла, отличающегося применением другого реактива для растворения образцов, а именно водного раствора триэтанолamina и щелочи. Мы повторили попытку растворить молибдат висмута  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  в водном растворе гидроксида натрия и триэтанолamina. Оказалось, что количество твердого вещества, взятого для растворения, значительно уменьшилось, но жидкая фаза представляла собой взвесь и обладала заметной опалесценцией. Это

**Таблица 2.** Стандартные энтальпии растворения сложного оксида  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и смеси  $\text{Vi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3$

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl, г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$ , мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 18\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow 2\text{ViCl}_3(\text{p.}) + 3\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 6\text{H}_2\text{O}$					
1	0.3360	2.8179	374.3	-59.10	-157.9
2	0.1846	1.3851	205.7	-32.97	-160.4
3	0.0663	2.1701	73.8	-13.25	-179.5
4	0.4589	1.7430	511.1	-71.18	-139.3
5	0.2509	2.5095	279.5	-45.62	-163.2
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(1) = -160.1 \pm 16.6$ кДж/моль					
$\text{Vi}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 + 18\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow 2\text{ViCl}_3(\text{p.}) + 3\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 6\text{H}_2\text{O}$					
1	0.1664	2.0330	185.3	-55.66	-300.3
2	0.2874	2.6660	320.1	-87.94	-274.7
3	0.1464	2.3144	163.1	-48.70	-297.0
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(2) = -291.2 \pm 35.6$ кДж/моль					

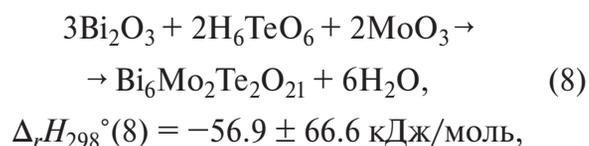
свидетельствует о неполном переходе молибдата висмута в раствор и, как следствие, может быть причиной отклонения в меньшую по абсолютной величине сторону ранее полученного значения стандартной энтальпии образования  $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  от найденного в этой работе. Растворение молибдата висмута в концентрированном растворе соляной кислоты в проведенных экспериментах не сопровождалось появлением опалесценции.

**Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ .** В калориметре проведены следующие химические реакции:



В табл. 3 приведены экспериментально измеренные значения стандартных энтальпий этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$ .

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Vi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}) &= \Delta_r H_{298}^\circ(8) + \\ &+ 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Vi}_2\text{O}_3) + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_6\text{TeO}_6) + \\ &+ 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_3) - 6\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = \\ &= -56.9 \text{ кДж/моль} - 3 \times 573.9 \text{ кДж/моль} - \\ &- 2 \times 1287.4 \text{ кДж/моль} - \\ &- 2 \times 745.1 \text{ кДж/моль} + \end{aligned}$$

**Таблица 3.** Стандартные энтальпии растворения сложного оксида  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и смеси состава  $3\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{MoO}_3$

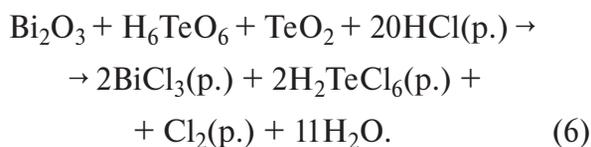
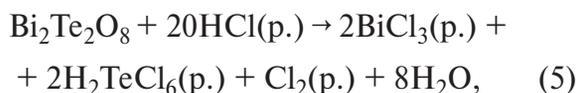
Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl, г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$ , мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21} + 42\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow$ $\rightarrow 6\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 2\text{Cl}_2(\text{p.}) + 17\text{H}_2\text{O}$					
1	0.2560	1.9206	125.7	-88.34	-702.8
2	0.2231	2.4149	109.5	-77.49	-707.6
3	0.1579	2.0037	77.5	-56.62	-730.6
4	0.2326	2.3095	114.2	-79.23	-693.8
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(3) = -708.7 \pm 15.0$ кДж/моль					
$3\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{MoO}_3 + 42\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow$ $\rightarrow 6\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 2\text{Cl}_2(\text{p.}) + 23\text{H}_2\text{O}$					
1	0.2133	2.0544	99.4	-76.49	-769.5
2	0.2763	2.2106	128.8	-98.82	-767.3
3	0.1312	3.0003	61.2	-43.60	-712.7
4	0.1174	2.1123	54.7	-44.46	-812.3
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(4) = -765.6 \pm 64.5$ кДж/моль					

$+ 6 \times 285.83$  кДж/моль =  $-4128.6$  кДж/моль.

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}) =$$

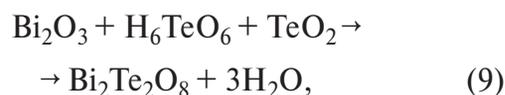
$$= -4128.6 \pm 66.2 \text{ кДж/моль.}$$

**Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ .** В калориметре проведены следующие химические реакции:



В табл. 4 приведены экспериментально измеренные значения стандартных энтальпий этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



$$\Delta_r H_{298}^\circ(9) = -56.1 \pm 11.5 \text{ кДж/моль,}$$

стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ .

Таким образом,

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8) = \Delta_r H_{298}^\circ(9) +$$

$$+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{O}_3) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_6\text{TeO}_6) +$$

$$+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{TeO}_2) - 3\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= -56.1 \text{ кДж/моль} - 573.9 \text{ кДж/моль} -$$

$$- 1287.4 \text{ кДж/моль} -$$

$$- 323.4 \text{ кДж/моль} + 3 \times 285.83 \text{ кДж/моль} =$$

$$= -1383.3 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8) = -1383.3 \pm 11.5 \text{ кДж/моль.}$$

**Таблица 4.** Стандартные энтальпии растворения сложного оксида  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$  и смеси состава  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{TeO}_2$

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl, г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$ , мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8 + 20\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow 2\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + \text{Cl}_2(\text{p.}) + 8\text{H}_2\text{O}$					
1	0.2245	2.1254	280.2	-52.92	-188.9
2	0.2485	2.2592	310.2	-59.46	-191.8
3	0.1939	2.4053	242.0	-50.51	-208.8
4	0.1287	1.7145	160.6	-33.68	-209.7
5	0.2734	2.5874	341.3	-68.87	-201.8
6	0.0669	1.7847	83.5	-18.13	-217.1
7	0.1092	1.6454	136.3	-29.02	-212.9
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(5) = -204.4 \pm 9.9$ кДж/моль					
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{TeO}_2 + 20\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow 2\text{BiCl}_3(\text{p.}) + 2\text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + \text{Cl}_2(\text{p.}) + 11\text{H}_2\text{O}$					
1	0.0966	1.3004	113.0	-30.32	-268.3
2	0.1558	1.4475	182.2	-48.40	-265.7
3	0.1858	2.4510	217.3	-56.39	-259.5
4	0.1680	1.2463	196.5	-50.84	-258.7
5	0.2757	1.5076	322.4	-82.98	-257.4
6	0.1112	2.4989	130.0	-32.92	-253.2
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(6) = -260.5 \pm 5.8$ кДж/моль					

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования сложных оксидов  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{Te}_2\text{O}_{21}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ , равные  $-2940.3 \pm 39.8$  кДж/моль,  $-4128.6 \pm 66.2$  кДж/моль и  $-1383.3 \pm 11.5$  кДж/моль соответственно. Значения получены как разность стандартных энтальпий растворения этих соединений и смесей бинарных оксидов соответствующего состава в концентрированной соляной кислоте.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект 22-73-10099).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Balueva K.V., Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Motorin S.E., Dorofeev V.V.* Thermophysical characterization of  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  glasses for optical applications // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. V. 553. P. 120465. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120465>
2. *Кутын А.М., Плехович А.Д., Балуева К.В., Дорофеев В.В.* Характеристики стеклования и термодинамические функции стекол  $(1-x)(0.75\text{TeO}_2 - 0.25\text{WO}_3) + x\text{La}_2\text{O}_3$  // *Неорг. материалы*. 2018. Т. 54. № 7. С. 744–751. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070151>

3. *Кутьин А.М., Плехович А.Д., Сибиркин А.А.* Кинетика кристаллизации стекол  $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x$  по данным ДСК // Неорг. материалы. 2015. Т. 51. № 12. С. 1389–1392. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15120052>
4. *Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Замятин О.А., Горева И.Г., Гаврин С.А.* Шихта для получения теллурично-молибдатных стекол (варианты): Патент РФ № 2587199. Опубл. 20.06.2016. Бюл. 17.
5. *Zamyatin O.A., Leksakov D.A., Krasnov M.V., Sibirkin A.A., Nosov Z.K.* Glass Formation, Optical and Thermal Properties of Glasses in the  $\text{Te}_2\text{MoO}_7\text{–Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{–ZnWO}_4$  Pseudo Ternary System // Inorg. Chem. Commun. 2024. V. 161. № 3. P. 112102. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112105>
6. *Krapchanska M., Jordanova R., Dimitriev Y., Bachvarova-Nedelcheva A.* Glass Formation in the System  $\text{MoO}_3\text{–TiO}_2\text{–Bi}_2\text{O}_3$  // J. Optoelectron. 2010. V. 12. № 8. P. 1692–1695. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5441-8>
7. *Jordanova R., Aleksandrov L., Bachvarova-Nedelcheva A., AtaaLa M., Dimitriev Y.* Glass Formation and Structure of Glasses in  $\text{B}_2\text{O}_3\text{–Bi}_2\text{O}_3\text{–MoO}_3$  System // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. P. 2663–2668. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2010.12.056>
8. *Milanova M., Jordanova R., Dimitriev Y., Klisurski D.* Glass Formation in the  $\text{MoO}_3\text{–Bi}_2\text{O}_3\text{–PbO}$  System // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. P. 5591–5593. <https://doi.org/10.1023/B:JMSSC.0000039296.40866.7c>
9. *Ghule A., Tzing S.-H., Chang J.-Y., Ghule K., Chang H., Ling Y.C.* Synthesis and Monitoring of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  Catalyst Formation Using Thermo-Raman Spectroscopy // Eur. J. Inorg. Chem. 2004. V. 8. P. 1753–1762. <https://doi.org/10.1002/ejic.200300604>
10. *Carrazán S.R.G., Martín C., Mateos R., Rives V.* Influence of the Active Phase Structure Bi–Mo–Ti–O in the Selective Oxidation of Propene // Catal. Today. 2006. V. 112. P. 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.044>
11. *Ji Chul Jung, Howon Lee, Heesoo Kim, Young-Min Chung, Tae Jin Kim, Seong Jun Lee, Seung-Hoon Oh, Yong Seung Kim, In Kyu Song.* A Synergistic Effect of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  and  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$  Catalysts in the Oxidative Dehydrogenation of  $\text{C}_4$  Raffinate-3 to 1,3-Butadiene // J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. V. 271. P. 261–265. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.03.016>
12. *Martínez-de la Cruz A., Obregón Alfaro S.* Synthesis and Characterization of Nanoparticles of  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  Prepared by Co-precipitation Method: Langmuir Adsorption Parameters and Photocatalytic Properties with Rhodamine B // Solid State Sci. 2009. V. 11. P. 829–835. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.01.007>
13. *HongHua Li, KunWei Li, Hao Wang.* Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Bismuth Molybdate Materials // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 116. P. 134–142. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.02.058>
14. *Aiswarya P.M., Shyam Kumar S., Rajesh Ganesan, Gnanasekaran T.* Determination of Standard Molar Enthalpies of Formation of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (s),  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (s),  $\text{Bi}_6\text{Mo}_2\text{O}_{15}$  (s) and  $\text{Bi}_6\text{MoO}_{12}$  (s) by Solution Calorimetry // Thermochim. Acta. 2019. V. 682. P. 178401. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178401>
15. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд., перераб. / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983. 232 с.
16. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965–1972.
17. *Varin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 1885 p.
18. *Каранетьянци М.Х., Каранетьянци М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.
19. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Рогозкин Б.Д., Коробов И.В.* Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
20. *Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф.* Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977. 392 с.
21. *Ефимов А.И., Белоруков Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.
22. *Mengxiang D., Xiouzhen Y.*  $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{Mo}_2\text{O}_{21}$  – A New Artificial Crystal and Its Growth Method

- and Physical Properties // *Chin. J. Geochem.* 1989. V. 8. № 2. P. 187–191.  
<https://doi.org/10.1007/BF02840442>
23. *Di Zhou, Hong Wang, Li-Xia Pang, Clive A. Randall, Xi Yao.* Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MoO<sub>3</sub> Binary System: An Alternative Ultralow Sintering Temperature Microwave Dielectric // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92 (10). P. 2242–2246.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03185.x>
24. *Hartmanová M., Le M.T., Van Driessche I., Hoste S., Kundracik F.* Phase Composition and Charge Transport in Bismuth Molybdates // *Russ. J. Electrochem.* 2005. V. 41. № 5. P. 455–460.  
<https://doi.org/10.1007/s11175-005-0090-3>
25. *Ji Chul Jung, Heesoo Kim, Ahn Seop Choi, Young-Min Chung, Tae Jin Kim, Seong Jun Lee, Seung-Hoon Oh, In Kyu Song.* Preparation, characterization, and catalytic activity of bismuth molybdate catalysts for the oxidative dehydrogenation of *n*-butene into 1,3-butadiene // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. V. 259. P. 166–170.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.06.022>
26. *Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И.* Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: СО РАН, 2001. 360 с.
27. *Миронов В.Е., Кульба Ф.Я., Федоров В.А., Никитенко Т.Ф.* Потенциометрическое исследование хлоридных комплексов висмута // *Журн. неорган. химии.* 1963. Т. 8. Вып. 8. С. 1852–1856.
28. *Набиванец Б.И., Капанян Э.Е.* Состояние теллура(IV) в растворах HCl и LiCl // *Журн. неорган. химии.* 1968. Т. 13. № 7. С. 1817–1822.
29. *Dobrovolski J., Korewa R.* Research on Some Complex Compounds Containing the TeCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> Anion // *Roczniki chemii.* 1959. V. 33. P. 1459–1464.
30. *Шапиро К.Я., Волк-Карачевская И.В., Кулакова В.В., Юркевич Ю.Н.* Экстракция молибдена(VI) из солянокислых растворов кетонами // *Журн. неорган. химии.* 1967. Т. 12. № 10. С. 2767–2772.
31. *Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.* Химические свойства неорганических веществ. М.: АРГАМАК–МЕДИА, 2019. 480 с.

УДК 544.228

## СОЗДАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{YFeO}_3$ , ДОПИРОВАННОГО $\text{Sr}^{2+}$ , ОБЛАДАЮЩИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2024 г. В. Ф. Кострюков, А. С. Паршина, И. Я. Миттова

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

*e-mail*: [vc@chem.vsu.ru](mailto:vc@chem.vsu.ru)

Поступила в редакцию 15.03.2024 г.

После доработки 19.11.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Золь–гель-методом синтезирован нанокристаллический  $\text{YFeO}_3$  при наличии и отсутствии допирования ионами  $\text{Sr}^{2+}$ . Структура материала и элементный состав определены с помощью рентгенофазового анализа и локального рентгеноспектрального анализа. Методом *spin-coating* на поверхности кремниевой подложки были сформированы тонкие пленки синтезированных нанопорошков. Исследование поверхностного удельного сопротивления на воздухе и в присутствии детектируемых газов продемонстрировало наличие у полученных материалов сенсорного отклика на  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}$ . Концентрация исследуемых газов составила 50 ppm, величина сенсорного сигнала – более 50%.

**Ключевые слова:** перовскиты, феррит иттрия, тонкие пленки, газочувствительность, сенсорный сигнал, золь–гель-синтез, допирование

**DOI:** 10.31857/S0002337X24080097, **EDN:** LMZUEB

### ВВЕДЕНИЕ

Необходимость измерения концентрации газов, обеспечение контроля обратной связи, мониторинг выбросов в процессах горения стали стимулом для разработки датчиков газов с использованием различных подходов [1]. Чистые ионные проводники используются в потенциометрических, смешанных или амперометрических датчиках [2, 3], а смешанные (ионно-электронные) – в полупроводниковых датчиках [4, 5].

Помимо классических полупроводниковых сенсоров на основе оксидов (преимущественно олова и индия) [6, 7], существенное внимание уделяется сложным оксидам со структурой перовскита и общей формулой  $\text{ABO}_3$ .

По сравнению с простыми оксидами соединения со структурой перовскита имеют ряд преимуществ, основное из которых заключается в возможности изменения состава, структуры, электрофизических свойств

и реакционной способности материалов путем частичного замещения катионов в обеих позициях. Это позволяет регулировать зонную структуру, природу и концентрацию адсорбционных центров, концентрацию носителей заряда, а также каталитические свойства. Так, в работах [8, 9] рассмотрены материалы со структурой перовскита, выступающие полупроводниками с проводимостью как *n*, так и *p*-типа. Титанаты металлов группы ПА наиболее часто используются в кислородных датчиках и для повышения сенсорного сигнала легируются донорами [10–12]. Помимо титанатов, газочувствительные свойства проявляют также кобальтиты [13, 14] и манганиты [15]. Однако наиболее исследованными являются ферриты, особенно  $\text{LaFeO}_3$ , который применяется для детектирования  $\text{CO}$ , при этом в качестве легирующих компонентов выступают двухзарядные ионы стронция, свинца и др. [16–19] Одним из близких аналогов  $\text{LaFeO}_3$  является феррит иттрия, от которого

также можно ожидать проявления газочувствительных свойств. Данные об их исследовании в литературе отсутствуют.

Целью данной работы являлось получение нанопорошков системы Y–Fe–O со структурой перовскита, допированных катионами Sr<sup>2+</sup>, и исследование их газочувствительных свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

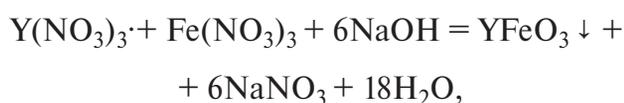
Для синтеза нанопорошков системы Y–Fe–O был выбран золь–гель–метод, который хорошо зарекомендовал себя в ходе предыдущих работ [20–22].

В качестве исходных веществ использовали следующие соли: 6-водный нитрат иттрия(III) Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 9-водный нитрат железа(III) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 4-водный нитрат стронция(II) Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Осадителем выступал NaOH. Все используемые реактивы имели квалификацию “х.ч.”.

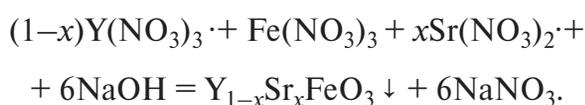
К 350 мл кипящей воды при перемешивании через делительную воронку по каплям добавляли 50 мл исходных солей – нитратов иттрия, железа (или кобальта) и стронция. Соли Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O брали в соотношении 1 : 1. Массу нитрата стронция рассчитывали в стехиометрическом соотношении к нитрату иттрия. Концентрации растворов составляли 0.008 моль/л. После введения солей кипячение продолжали еще 4–5 мин, при этом раствор приобретал коричнево-красный цвет. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры. Затем по каплям добавляли осадитель – гидроксид натрия (NaOH) с концентрацией 1 моль/л.

Синтез проходил в соответствии со следующими реакциями:

для системы Y–Fe–O



для системы Y–Sr–Fe–O



Образовавшийся осадок фильтровали на вакуум-фильтре и высушивали при комнатной температуре, затем отжигали в муфельной печи. Условия отжига: температура 750°C, время 60 мин.

Структуру, элементный состав образцов, а также параметры кристаллической решетки определяли с помощью рентгенофазового анализа (Thermo ARL X'TRA) и локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) в режиме “окна” (JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker). Также в работе использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) (ZEISS Libra 120) для установления реального размера частиц. Ширину запрещенной зоны определяли, измеряя диффузное отражение (спектрометр PerkinElmer Lambda 650).

Для исследования газочувствительных свойств синтезированные порошки были диспергированы в этиловом спирте с добавлением в качестве ПАВ бромида цетилтриметиламмония до образования пасты, а затем методом spin-coating (SpinNXG-P1H) нанесены на токопроводящий элемент (кремниевую пластину) и отожжены в течение 1 ч при температуре 100°C. Режим нанесения обеспечивал фиксированную толщину получаемой пленки 150 ± 5 нм. Далее у полученных пленок четырехзондовым методом (ЦИУС-4) определяли удельное поверхностное сопротивление на воздухе и в присутствии детектируемых газов (СО и NH<sub>3</sub> концентрации 50 ppm). Требуемая концентрация угарного газа достигалась путем разбавления аттестованной газовой смеси сухим синтетическим воздухом. Измерения проводились в стационарной системе (замкнутая камера объемом 50 л). Перед каждым новым экспериментом система продувалась синтетическим воздухом. Расчет сенсорного сигнала проводили по формуле [23]

$$S_r = \frac{R_b - R_r}{R_b} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $S_r$  – сенсорный сигнал,  $R_b$  – удельное поверхностное сопротивление пленок на воздухе,  $R_r$  – удельное поверхностное со-

противление пленок в присутствии детектируемого газа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов феррита иттрия номинального состава  $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ). Все пики соответствуют эталонной дифрактограмме  $YFeO_3$  с орторомбической структурой (номер карты 01-086-0170), кроме одного пика, принадлежащего фазе  $Y_2O_3$  с кубической структурой (номер карты 01-086-1326) [24]. Процентный расчет по методу корундовых чисел показал, что образцы содержат 96% феррита иттрия и 4% оксида иттрия(III).

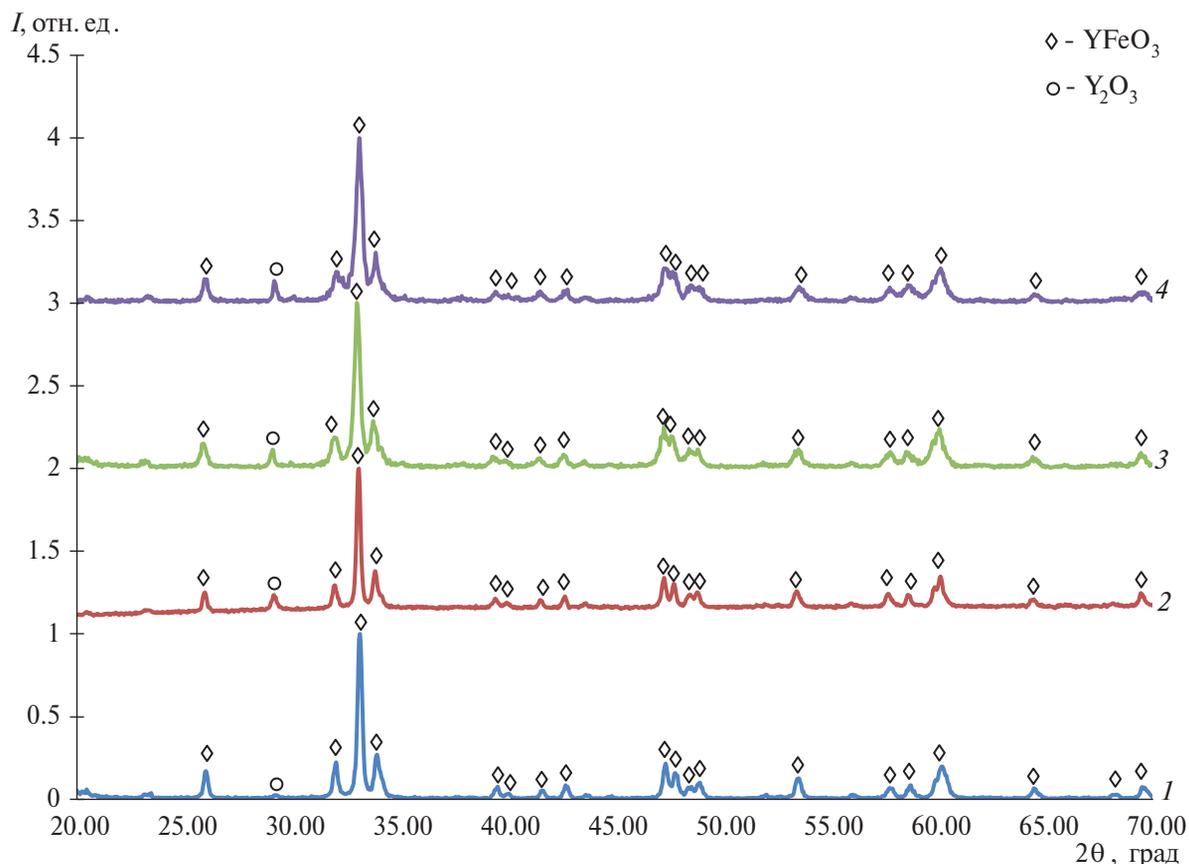
На приведенных дифрактограммах (рис. 1) имеет место небольшое смещение пиков, что свидетельствует о встраивании стронция в позиции иттрия в кристаллической решетке.

При помощи пакета программ UnitCell-Win на основании индексов Миллера, полученных из расшифровки дифрактограмм, был проведен расчет параметров кристаллической решетки (точность – 4-й знак после запятой). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из результатов следует, что при допировании феррита иттрия ионами стронция объем элементарной ячейки растет, что логично исходя из сравнения ионных радиусов стронция (0.127 нм) и иттрия (0.106 нм) и также подтверждает встраивание стронция в кристаллическую решетку феррита иттрия.

Для дополнительного подтверждения включения стронция в кристаллическую решетку  $YFeO_3$  был проведен ЛРСМА полученных образцов (табл. 2).

Наблюдается увеличение реального содержания ионов  $Sr^{2+}$  в кристалле при увеличении номинальной степени допирования.



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава  $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$  (1 –  $YFeO_3$ , 2 –  $Y_{0.95}Sr_{0.05}FeO_3$ , 3 –  $Y_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ , 4 –  $Y_{0.85}Sr_{0.15}FeO_3$ ), полученных методом совместного осаждения, после отжига при температуре  $750^\circ C$  в течение 60 мин.

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек нанокристаллов  $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$  после отжига при  $750^\circ C$  в течение 60 мин

$x$	Эталон 01-086-0170	0	0.05	0.10	0.15
$a, \text{Å}$	5.5940	5.591(6)	5.594(0)	5.590(8)	5.582(8)
$b, \text{Å}$	7.6010	7.604(0)	7.609(2)	7.614(8)	7.620(0)
$c, \text{Å}$	5.2810	5.281(7)	5.286(2)	5.295(3)	5.291(1)
$V, \text{Å}^3$	224.55	224.566(9)	225.010(7)	225.435(6)	225.089(5)

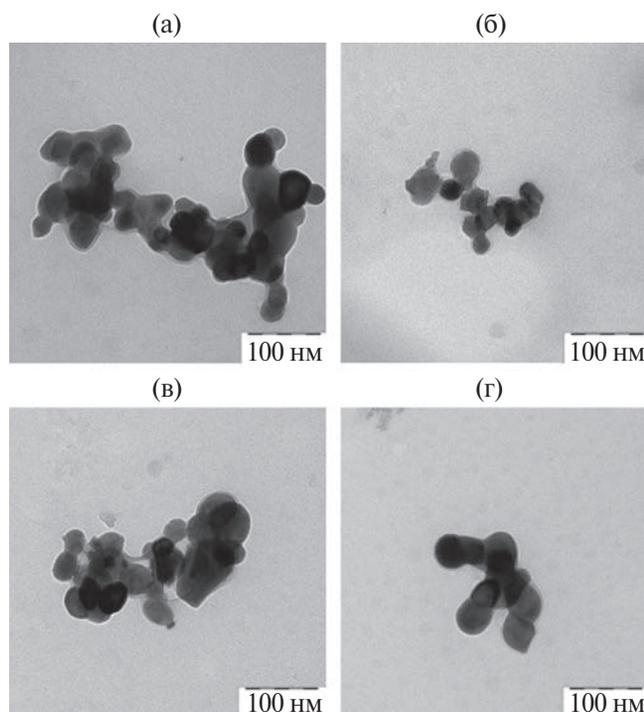
**Таблица 2.** Результаты ЛРСМА образцов  $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ ), синтезированных золь–гель-методом, после отжига при  $750^\circ C$  в течение 60 мин

Номинальный состав образцов	Элементный состав, ат.%			
	Y	Sr	Fe	$[Sr]/([Sr]+[Y])$
$YFeO_3$	$19 \pm 2$	0.00	$19 \pm 2$	
$Y_{0.95}Sr_{0.05}FeO_3$	$19 \pm 2$	$0.6 \pm 0.1$	$19 \pm 2$	0.03
$Y_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$	$18 \pm 2$	$1.8 \pm 0.2$	$19 \pm 2$	0.09
$Y_{0.85}Sr_{0.15}FeO_3$	$17 \pm 2$	$2.4 \pm 0.3$	$19 \pm 2$	0.12

При этом экспериментальное содержание стронция несколько меньше теоретического, однако образования отдельной фазы, содержащей ионы стронция, как показывают данные РФА, не происходит.

Для установления размера частиц синтезированных порошков была использована ПЭМ (рис. 2).

Как следует из полученных данных, явная зависимость размера частиц от степени

**Рис. 2.** ПЭМ-изображения наночастиц: а –  $YFeO_3$ , б –  $Y_{0.95}Sr_{0.05}FeO_3$ , в –  $Y_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ , г –  $Y_{0.85}Sr_{0.15}FeO_3$ .

допирования отсутствует. Размер частиц для всех образцов схож и колеблется в пределах от 25 до 35 нм.

Анализ картин микродифракции и темнопольного изображения (рис. 3) полученных образцов подтверждает результаты РФА и указывает на их высокую кристалличность. Наличие мелких четких рефлексов и гало на картине микродифракции свидетельствует о том, что объекты являются нанокристаллическими.

Необходимым условием проявления у синтезированных образцов газочувствительных свойств является их полупроводниковая природа. Для установления полупроводниковых свойств полученных нанокристаллов были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны на основе измерений диффузного отражения образцов с использованием уравнения Кубелки–Мунка. Зная спектр поглощения образца, можно, воспользовавшись моделью Тауца, определить ширину запрещенной зоны. Результаты проведенных расчетов представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Значения ширины запрещенной зоны нанокристаллов  $Y_{1-x}Sr_xCoO_3$

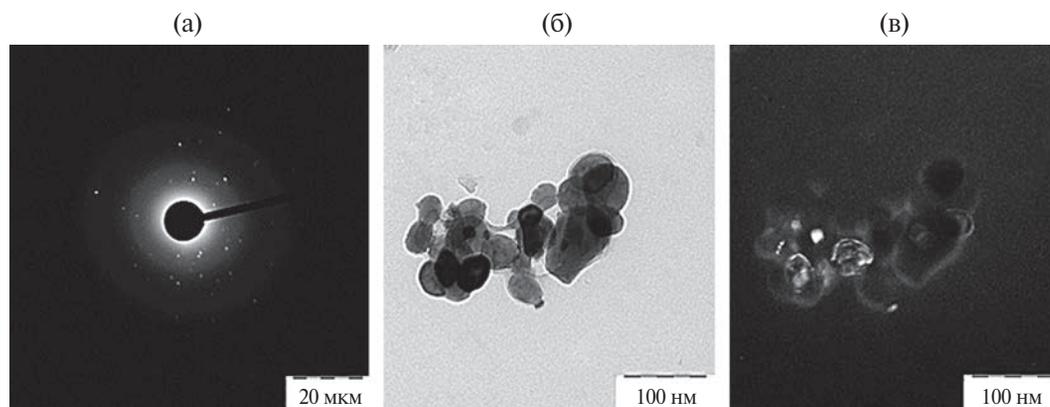
Образец	Ширина запрещенной зоны, эВ
$YFeO_3$	1.96
$Y_{0.95}Sr_{0.05}FeO_3$	2.60
$Y_{0.90}Sr_{0.10}FeO_3$	2.65
$Y_{0.85}Sr_{0.15}FeO_3$	2.63

Полученные значения ширины запрещенной зоны для всех образцов укладываются в интервал, характерный для полупроводниковых соединений. При этом необходимо отметить достаточно высокие значения ширины запрещенной зоны допированных образцов, что должно благоприятно сказаться на их газочувствительных свойствах. Наблюдается определенная корреляция значений ширины запрещенной зоны (максимум для образца с номинальным составом  $Y_{0.90}Sr_{0.10}FeO_3$ ) с приведенными выше значениями объема элементарной ячейки.

Для установления наличия у синтезированных образцов газочувствительных свойств исследовали температурную зависимость их удельного поверхностного сопротивления на воздухе и в присутствии детектируемых газов, в качестве которых выступали угарный газ и пары аммиака с концентрацией 50 ppm (рис. 4).

Снижение сопротивления с ростом температуры, сначала незначительное, а затем резкое, подтверждает вывод о полупроводниковых свойствах полученных материалов, сделанный на основании измерений ширины запрещенной зоны. А резкое снижение сопротивления при наличии в атмосфере детектируемых газов, обладающих электродонорными свойствами, свидетельствует о том, что они являются полупроводниками *n*-типа.

На основании полученных данных по удельному поверхностному сопротивлению по формуле (1) были рассчитаны значения



**Рис. 3.** ПЭМ-снимки образца состава  $Y_{0.9}Sr_{0.1}FeO_3$ : а – микродифракция, б – светlopольное изображение, в – темнопольное изображение.

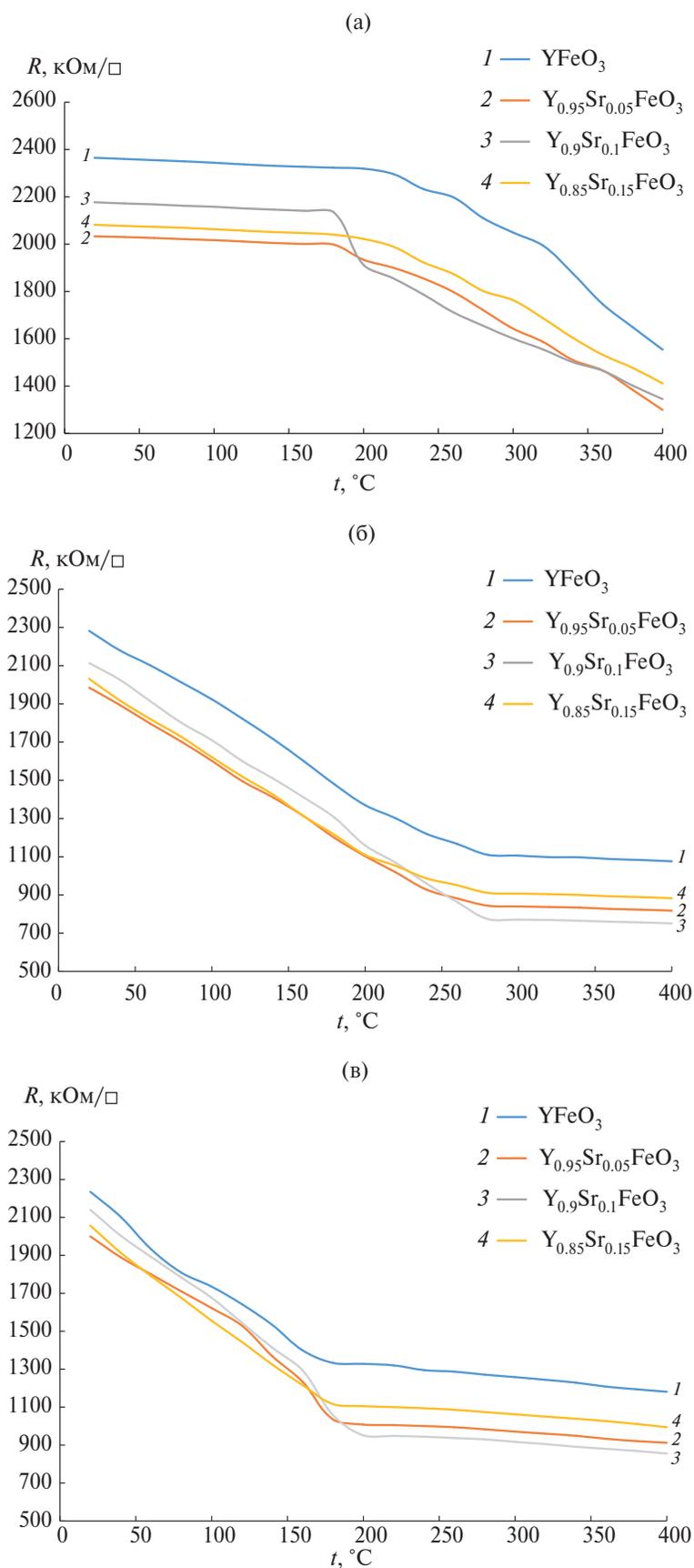


Рис. 4. Удельное поверхностное сопротивление полученных нанопорошков на воздухе (а), в присутствии  $\text{NH}_3$  (50 ppm) (б),  $\text{CO}$  (50 ppm) (в).

сенсорного отклика, представленные на рис. 5. Видно, что для всех полученных образцов характерны сходные зависимости величины сенсорного сигнала от температуры. Наблюдается достаточно выраженный максимум, совпадающий для всех составов. Максимальная величина сенсорного сигнала чуть превышает 50% и для угарного газа, и для аммиака. При этом недопированные кристаллы  $YFeO_3$  характеризуются мини-

мальным значением сенсорного сигнала, что особенно заметно для CO, а максимальное значение достигается при 10%  $Sr^{2+}$ , что коррелирует с максимальными значениями объема элементарной ячейки и ширины запрещенной зоны. Допирование феррита иттрия ионами  $Sr^{2+}$  приводит к образованию вакансий кислорода (для компенсации избыточного отрицательного заряда), проявляющих донорные свойства, что и при-

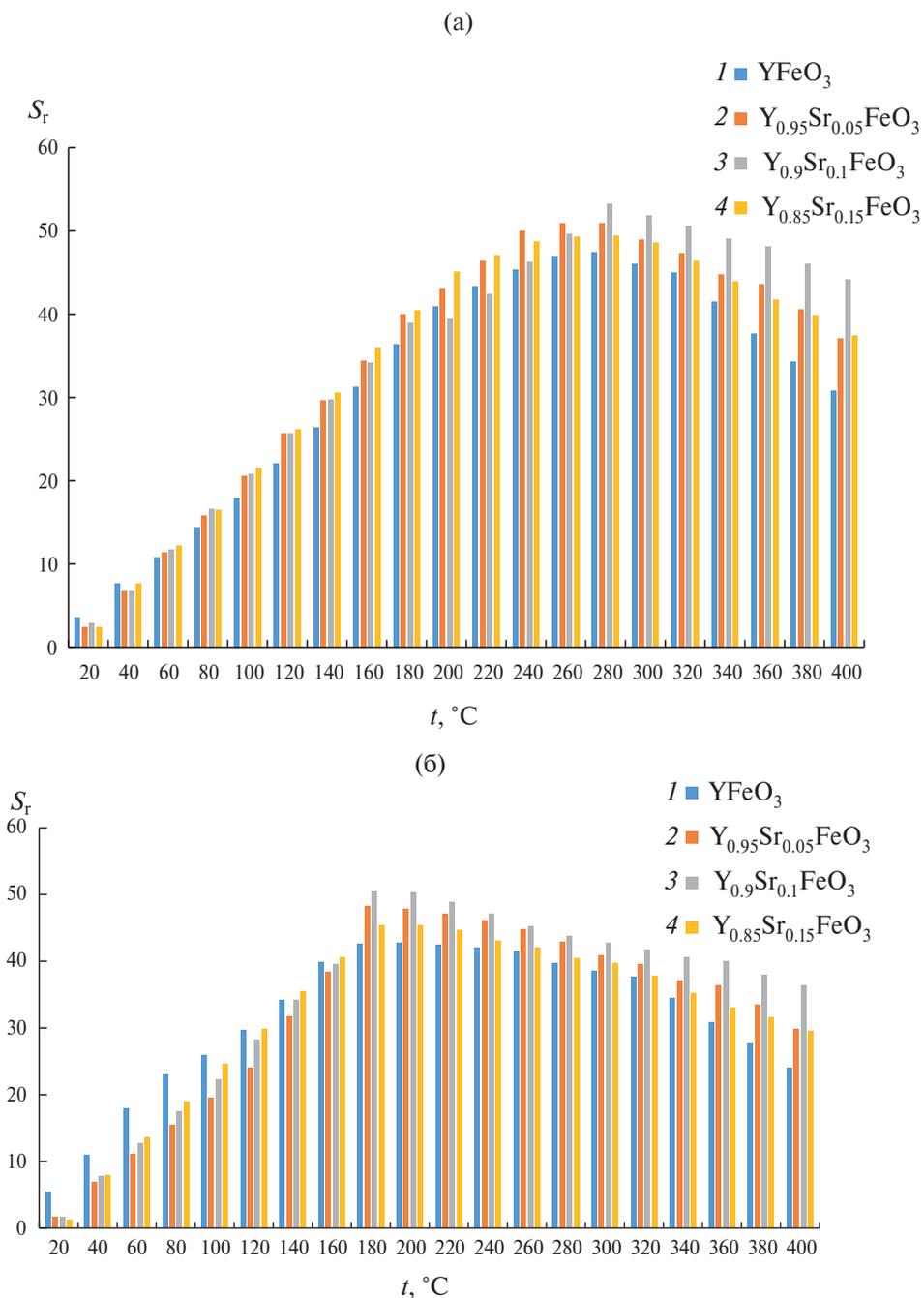


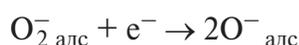
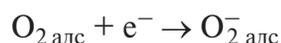
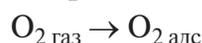
Рис. 5. Сенсорный отклик нанопорошков  $Y_{1-x}Sr_xFeO_3$  в присутствии  $NH_3$  (50 ppm) (а),  $CO$  (50 ppm) (б).

**Таблица 4.** Сенсорные свойства соединений со структурой перовскита на CO и NH<sub>3</sub>

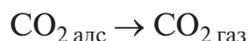
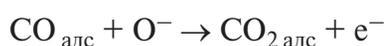
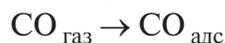
Материал	Детектируемый газ	Концентрация газа, ppm	Сенсорный сигнал, %	Источник
YCoO <sub>3</sub>	CO	500	5	[23]
YPd <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub>	CO	500	15	[23]
LaCoO <sub>3</sub>	CO	20	18	[13]
LaCoO <sub>3</sub>	CO	100	45	[25]
La <sub>0.8</sub> Ca <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	CO	200	87	[16]
Y <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	CO	50	49	Настоящая работа
LaCoO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	200	70	[26]
LaCoO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	20	7	[13]
Y <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> FeO <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub>	50	51	Настоящая работа

водит к наблюдаемому (рис. 4) снижению удельного поверхностного сопротивления и усилению сенсорного сигнала вследствие протекания следующих взаимодействий:

с участием кислорода



с участием детектируемого газа (CO)



Высвобождающиеся электроны являются электронами проводимости, и повышение их концентрации приводит к наблюдаемому понижению удельного поверхностного сопротивления, что в свою очередь свидетельствует об электронном типе проводимости образцов. Таким образом, допирование ионами стронция оказывает благоприятное действие на газочувствительные свойства феррита иттрия.

При этом температуры, при которых сенсорный сигнал достигает максимального значения, для аммиака и угарного газа существенно различаются и составляют 280 и 180°C соответственно.

В табл. 4 представлены полученные в данной работе результаты и данные по сенсор-

ным сигналам других соединений со структурой перовскита на исследуемые газы (CO и пары аммиака). По сенсорному сигналу на угарный газ синтезированные образцы близки к кобальтиту иттрия [23], но значение сенсорного сигнала достигнуто при двукратном снижении концентрации. Сенсорный сигнал на аммиак в 1.5 раза ниже, чем в [26], но при снижении концентрации – в 4 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что феррит иттрия обладает газочувствительными свойствами по отношению к угарному газу и парам аммиака. При легировании ионами стронция величина сенсорного сигнала повышается с 40 до 50%. Максимальное значение сенсорного сигнала на угарный газ достигается при 180°C, на пары аммиака – при 280°C.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohl D. Function and Applications of Gas Sensors // J. Phys. D.: Appl. Phys. 2001. V. 34. № 19. P. 125–149. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/19/201>
2. Park C.O., Akbar S.A., Weppner W. Ceramic Electrolytes and Electrochemical Sensors //

- J. Mater. Sci. 2003. V. 38. P. 4639–4660.  
<https://doi.org/10.1023/A:1027454414224>
3. Wang C., Yin L., Zhang L., Xiang D., Gao R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors // *Sensors*. 2010. V. 10. P. 2088–2106.  
<https://doi.org/10.3390/s100302088>
  4. Neri G. First Fifty Years of Chemosensitive Gas Sensors // *Chemosensors*. 2015. V. 3. № 1. P. 1–20.  
<https://doi.org/10.3390/chemosensors3010001>
  5. Lee S.P. Electrical Behavior in Gas–Solid Interface of Gas Sensors Based on Oxide Semiconductors // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2006. V. 3. № 3. P. 225–229.  
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2006.02074.x>
  6. Марикуца А.И., Воробьева Н.А., Румянцева М.Н., Гасков А.М. Активные центры на поверхности нанокристаллических полупроводниковых оксидов ZnO, SnO<sub>2</sub> и газовая чувствительность // *Изв. АН. Сер. хим.* 2017. № 10. С. 1728–1764.
  7. Singh N. Yan C., Lee P.S. Room Temperature CO Gas Sensing Using Zn-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Single Nanowire Field Effect Transistors // *Sens. Actuators, B*. 2010. V. 150. № 1. P. 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.07.051>
  8. Fergus J.W. Perovskite Oxides for Semiconductor-Based Gas Sensors // *Sens. Actuators, B*. 2007. V. 123. P. 1169–1179.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.051>
  9. Huntera G.W., Xua J.C., Evansa L.J., Vander Walb R.L., Bergerb G.M., Kulis M.J., Liu C.C. Chemical Sensors Based on Metal Oxide Nanostructures // *ECS Trans.* 2006. V. 9. P. 199–209.  
<https://doi.org/10.1149/1.2357111>
  10. Meyer R., Waser R. Resistive Donor-doped SrTiO<sub>3</sub> Sensors: I. Basic Model for a Fast Sensor Response // *Sens. Actuators, B*. 2004. V. 101. P. 335–345.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.04.004>
  11. Bak T., Nowotny J., Sorrell C.C., Zhou M.F., Vance E.R. Charge Transport in CaTiO<sub>3</sub>: I. Electrical Conductivity // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2004. V. 15. № 10. P. 635–644.  
<https://doi.org/10.1023/B:JMSE.0000038917.73334.92>
  12. Zhou M.F., Bak T., Nowotny J., Rekas M. Defect Chemistry and Semiconducting Properties of Calcium Titanate // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2002. V. 13. P. 697–704.  
<https://doi.org/10.1023/A:1021552602704>
  13. Чумакова В.Т., Марикуца А.В., Румянцева М.Н. Нанокристаллический кобальтит лантана как материал для газовых сенсоров // *Журн. прикл. химии*. 2021. Т. 94. № 12. С. 1390–1398.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427221120119>
  14. Wenbo Q., Zhenyu Y., Hongliang G., Renze Z., Fanli M. Perovskite-Structured LaCoO<sub>3</sub> Modified ZnO Gas Sensor and Investigation on Its Gas Sensing Mechanism by First Principle // *Sens. Actuators, B*. 2021. V. 341. P. 1–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130015>
  15. Balamurugan C., Lee D.W. Perovskite Hexagonal YMnO<sub>3</sub> Nanopowder as p-type Semiconductor Gas Sensor for H<sub>2</sub>S Detection // *Sens. Actuators, B*. 2015. № 221. P. 857–866.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.018>
  16. Zhao M., Sun L.H., Hu J.F., Qin H.W. CO Sensing Properties of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Perovskite Nanocrystalline Materials // *Key Eng. Mater.* 2011. V. 495. P. 323–326.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.495.323>
  17. Zhang L., Qin H., Song P., Hu J., Jiang M. Electric Properties and Acetone-Sensing Characteristics of La<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Perovskite System // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 98. № 2. P. 358–362.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.041>
  18. Thuy N.T., Minh D.L., Giang H.T., Toan N.N. Structural, Electrical, and Ethanol-Sensing Properties of La<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> Nanoparticles // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 8. P. 1–5.  
<http://dx.doi.org/10.1155/2014/685715>
  19. Lantto V., Saukko S., Toan N.N., Reyes L.F., Granqvist C.G. Gas Sensing with Perovskite-Like Oxides Having ABO<sub>3</sub> and BO<sub>3</sub> Structures // *J. Electroceram.* 2004. V. 13. P. 721–726.  
<https://doi.org/10.1007/s10832-004-5182-z>
  20. Nguyen A.T., Knurova M.V., Nguyen T.M., Mittova V.O., Mittova I.Ya. Synthesis and the Study of Magnetic Characteristics of Nano La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> by Co-Precipitation Method // *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* 2014. V. 5. № 5. P. 692–702.
  21. Нгуен А.Т., Миттова В.О., Миттова И.Я., Так Д.В. Синтез нанопорошков La<sub>1-x</sub>Sr(Ca)<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0; 0.1; 0.2; 0.3) золь-гель методом // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2010. Т. 12. № 1. С. 56–60.

22. *Mittova I.Ya., Sladkopevtsev B.V., Mittova V.O., Nguyen A.T., Kopeichenko E.I., Khoroshikh N.V., Varnachkina I.A.* Formation of Nanoscale Films of the  $(Y_2O_3-Fe_2O_3)$  on the Monocrystal InP // *Condens. Matter Interphases*. 2019. V. 21. № 3. P. 406–418.  
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/1156>
23. *Addabbo T., Bertocchia F., Forta A., Mugnainia M., Shahina L., Vignolia V., Spiniccia R., Rocchia S., Gregorkiewitz M.* An Artificial Olfactory System (AOS) for Detection of Highly Toxic Gases in Air Based on  $YCoO_3$  // *Procedia Eng.* 2014. V. 87. P. 1095–1098.  
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.355>
24. JCPDS PCPDFWIN: A Windows Retrieval/Display Program for Accessing the ICDD PDF-2 Database, International Centre for Diffraction Data. 1997.
25. *Ghasdi M., Alamdari H.* CO Sensitive Nanocrystalline  $LaCoO_3$  Perovskite Sensor Prepared by High Energy Ball Milling // *Sens. Actuators, B*. 2010. V. 148. P. 478–485.  
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.05.056>
26. *Chaudhary G., Pawar M.* Sensing Behavior of Sr and Bi Doped  $LaCoO_3$  Sensors // *Sens. Transducers*. 2008. V. 88. № 2. P. 74–78.  
[https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/february\\_08/P\\_241.pdf](https://www.sensorsportal.com/HTML/DIGEST/february_08/P_241.pdf)

УДК 539.183.3:546.799.90-103

## ДЛИНЫ СВЯЗЕЙ И ЭНЕРГИИ An 4f-ЭЛЕКТРОНОВ В AnO<sub>2</sub> (An = Cf–Lr)

© 2024 г. Ю. А. Тетерин<sup>1, 2</sup>, А. Е. Путков<sup>2</sup>, А. Ю. Тетерин<sup>2, \*</sup>, М. В. Рыжков<sup>3</sup>,  
К. И. Маслаков<sup>1</sup>, К. Е. Иванов<sup>2</sup>, С. Н. Калмыков<sup>1</sup>, В. Г. Петров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

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

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

\*e-mail: antonxray@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.06.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 02.08.2024 г.

В результате экстраполяции известных экспериментальных данных AnO<sub>2</sub> (An = Th, U–Bk), представленных в единой шкале, в которой энергия связи  $E_b(O\ 1s) = 529.9$  эВ, оценены длины и энергии связей An 4f-электронов в AnO<sub>2</sub> (An = Cf–Lr). Для длин связей наблюдается качественное согласие с результатами, полученными в ионном приближении, а для энергий An 4f-электронов установлены значения с погрешностью  $\pm 0.4$  эВ, что на порядок меньше известных табличных значений. Результаты о строении диоксидов актиноидов необходимы для релятивистских расчетов спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии валентных электронов AnO<sub>2</sub>, а энергии An 4f-электронов – для построения количественных схем молекулярных орбиталей AnO<sub>2</sub>. Эти данные позволяют изучить общие закономерности формирования особенностей электронного строения и характера химической связи в ряду AnO<sub>2</sub> (An = Th–Lr).

**Ключевые слова:** диоксиды актиноидов, длины связей, энергия связи An 4f-электронов, РФЭС

**DOI:** 10.31857/S0002337X24080103, **EDN:** LMYFY

### ВВЕДЕНИЕ

Изучению строения и физико-химических свойств диоксидов легких актиноидов [1, 2], сложных оксидов [3] и других соединений актиноидов [4] уделяется большое внимание.

Величины энергии связи ( $E_b$ , эВ) An 4f-электронов являются важными характеристиками актиноидов [5–9] и необходимы, в частности, для определения степени окисления актиноидов в соединениях методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [8] и создания количественных схем молекулярных орбиталей (МО) таких соединений [8, 10, 11]. При изменении степени окисления актиноида в соединении на единицу наблюдается химический сдвиг ( $\Delta E_b$ , эВ) линии An 4f-электронов примерно

на 1 эВ. При этом энергия связи электронов может быть измерена с погрешностью  $\pm 0.1$  эВ. Величины энергии связи, опубликованные в работах [5–8, 10, 11], зависят от калибровки энергетической шкалы РФЭС относительно энергии эталонной линии спектров внешнего или внутреннего стандарта и могут значительно отличаться при разных измерениях. Это особенно относится к последней трети ряда актиноидов, для которых погрешность в оценке энергии связи An 4f-электронов достигает  $\pm 5$  эВ [5]. Поэтому необходима более корректная оценка энергии связи An 4f-электронов экспериментальных и теоретических спектров РФЭС диоксидов актиноидов в единой энергетической шкале.

При изучении особенностей электронного строения и характера химической связи диоксидов актиноидов необходимы данные о длинах связей  $L_{An-O}$  всего ряда, для последней трети которого такие данные отсутствуют.

Цель настоящей работы состояла в оценке длин связей  $L_{An-O}$  и определении энергии связи An  $4f$ -электронов в  $AnO_2$  (An = Cf–Lr).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Длины связей  $L_{An-O}$  в  $AnO_2$  (An = Cf–Lr).**  
В настоящей работе результаты были получены в приближении, что ближайшим окружением An в  $AnO_2$  является кластер  $AnO_8$  (An = Th–Lr) точечной группы симметрии  $D_{4h}$ , представляющий собой куб, в центре которого находится ион актиноида, а вершины образуют восемь ионов кислорода.

Длины связей были оценены также в ионном приближении (табл. 1). Вначале с использованием известных ионных радиусов  $R_{An^{4+}}$  для  $90 \leq Z \leq 96$  [12] методом экстраполяции были определены величины  $R_{An^{4+}}$

для  $97 \leq Z \leq 103$  (табл. 1). Затем к величинам  $R_{An^{4+}}$  прибавили радиусы иона кислорода  $O^{2-}$  по Полингу (1.40 Å) и Гольдшмидту (1.45 Å) [12] (табл. 1). Видно, что  $L_{An-O}$ , полученные в результате экстраполяции экспериментальных данных, качественно согласуются с результатами ионного приближения.

В табл. 1 (5-й столбец) приведены значения длин связей  $L_{An-O}$ , которые необходимы для расчета электронного строения  $AnO_2$  (An = Th–Lr) релятивистским методом дискретного варьирования (РДВ). Для  $90 \leq Z \leq 98$  приведены экспериментальные значения [13–21], а в скобках – величины, полученные в результате их экстраполяции.

Полученные результаты необходимы для расчета электронного строения  $AnO_2$  (An = Cf–Lr) в кластерном приближении метода РДВ (см. [9–11]).

**Энергии связи An  $4f$ -электронов в  $AnO_2$ .**  
Для оценки энергий связи An  $4f$ -электронов в  $AnO_2$  (An = Es–Lr) экстраполяцией соответствующих известных для  $AnO_2$  (An = Th, U–Bk) экспериментальных величин была проведена новая единая калибровка

**Таблица 1.** Ионные радиусы  $R_{An^{4+}}$  (Å) актиноидов и длины связей  $L_{An-O}$  (Å) в  $AnO_2$ ; значения, найденные в результате экстраполяции, приведены в скобках

Z	$AnO_2$	$R_{An^{4+}}$	$L_{An-O}$ (Π)*	$R_{An-O}$	$L_{An-O}$ (Γ)*
90	ThO <sub>2</sub>	0.99 [12]	2.39	2.425 [13]	2.44
91	PaO <sub>2</sub>	0.96 [12]	2.36	2.385 [14]	2.41
92	UO <sub>2</sub>	0.93 [12]	2.33	2.373 [15]	2.38
93	NpO <sub>2</sub>	0.92 [12]	2.32	2.354 [16]	2.37
94	PuO <sub>2</sub>	0.90 [12]	2.30	2.337 [17]	2.35
95	AmO <sub>2</sub>	0.89 [12]	2.29	2.329 [18]	2.34
96	CmO <sub>2</sub>	0.88 [12]	2.28	2.323 [19]	2.33
97	BkO <sub>2</sub>	(0.87)	2.27	2.310 [20]	2.32
98	CfO <sub>2</sub>	(0.86)	2.26	2.299 [21]	2.31
99	EsO <sub>2</sub>	(0.85)	2.25	(2.288)	2.30
100	FmO <sub>2</sub>	(0.84)	2.24	(2.279)	2.29
101	MdO <sub>2</sub>	(0.83)	2.23	(2.267)	2.28
102	NoO <sub>2</sub>	(0.82)	2.22	(2.259)	2.27
103	LrO <sub>2</sub>	(0.81)	2.21	(2.248)	2.26

Примечание. Z – заряд ядра An.

\*Значения  $L_{An-O}$  (Π),  $L_{An-O}$  (Γ) найдены путем сложения ионных радиусов An ( $R_{An^{4+}}$ ) и  $O^{2-}$  по Полингу (1.40 Å) и Гольдшмидту (1.45 Å) [12].

энергетической шкалы известных экспериментальных спектров РФЭС An  $4f$ -электронов (табл. 2). В этой шкале энергия связи O  $1s$ -электронов AnO<sub>2</sub> (внутренний эталон) равна  $E_b(O\ 1s) = 529.9 \pm 0.1$  эВ, а энергия связи C  $1s$ -электронов насыщенных углеводородов на поверхности образцов приблизительно равна  $E_b(C\ 1s) = 285$  эВ (внешний эталон). Значение  $E_b(Cf\ 4f_{7/2}) = 523.9$  эВ для CfO<sub>2</sub> получено в результате оценки с учетом данных РФЭС для Cf<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] путем увеличения на 1 эВ.

Энергии связи An  $4f_{7/2}$ -электронов (с погрешностью  $\pm 0.4$  эВ) и величины спин-орбитального расщепления An  $4f$ -электронов (с погрешностью  $\pm 0.3$  эВ) в AnO<sub>2</sub> (An = Pa, Cf-Lr) были получены интерполяцией и экстраполяцией приведенных к единой шкале экспериментальных величин энергии связи для AnO<sub>2</sub> (An = Th, U-Cf) с использованием уравнений (1), (2) (рис. 1, табл. 2):

$$E_b(\text{An } 4f_{7/2}) = 0.21255Z^2 - 16.43351Z + 92.16, \quad (1)$$

$$\Delta E_{sl}(\text{An } 4f) = 0.95Z - 76.425, \quad (2)$$

где  $E_b$  – энергия связи электронов,  $\Delta E_{sl}$  – величина спин-орбитального расщепления,  $Z$  – атомный номер актиноида,  $R^2 = 0.99991$  (коэффициент корреляции). Зависимости (1), (2) использовались при оценке  $E_b$  и  $\Delta E_{sl}$  для PaO<sub>2</sub> и CfO<sub>2</sub> [9].

Доверительная погрешность ( $\Delta_{\gamma,t}$ ) найденных в результате интерполяции и экстраполяции энергий связи  $4f_{7/2}$ -электронов и величин спин-орбитального расщепления An  $4f$ -электронов была оценена для вероятности  $\gamma = 0.99$  по уравнению [22]:

$$\Delta_{\gamma,t} = \pm t_{\gamma,f} \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (y(Z)_{\text{теор}} - y(Z)_{\text{эксп}})^2}, \quad (3)$$

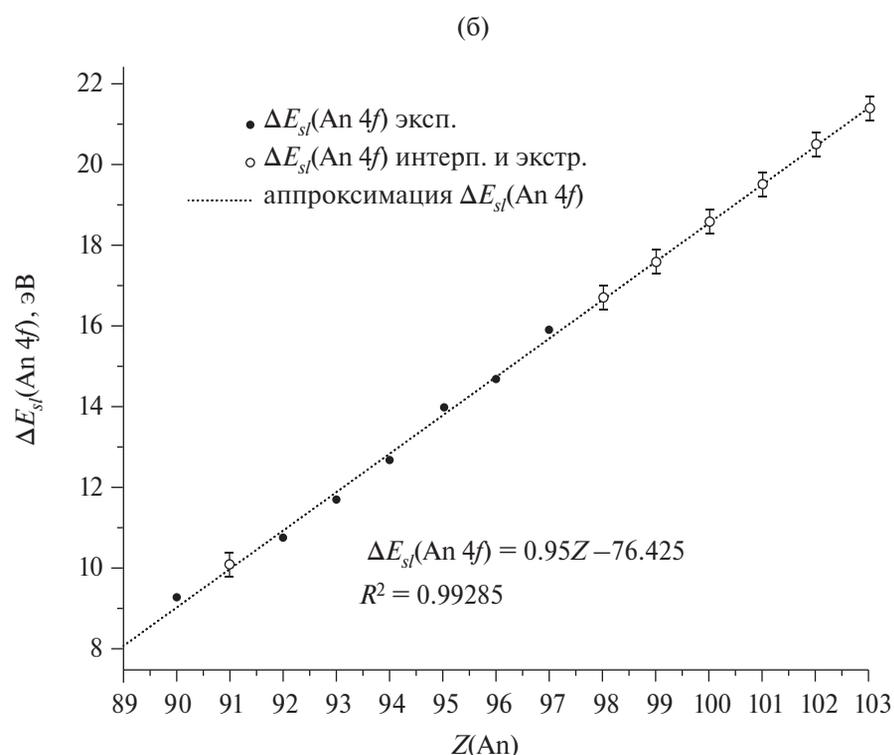
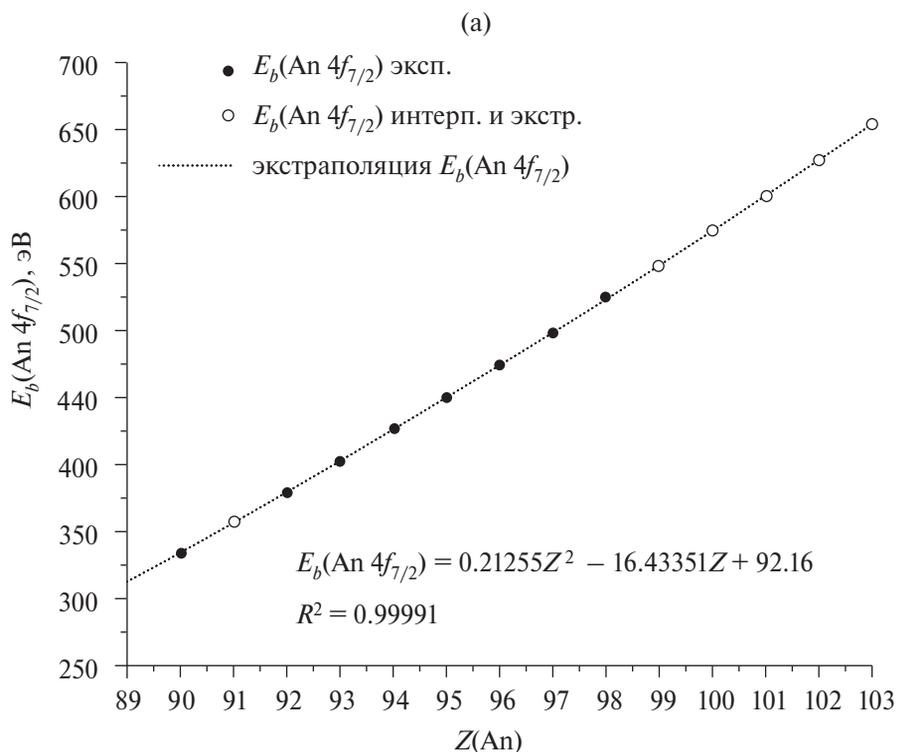
где  $t_{\gamma,f}$  – значение случайной величины (распределение Стьюдента) для доверительной вероятности  $\gamma$  и числа степеней свободы  $f$ ,  $n$  – число измерений,  $y(Z)_{\text{теор}}$  и  $y(Z)_{\text{эксп}}$  – рассчитанные по уравнениям (1), (2) и экспериментальные значения измеряемой величины соответственно.

В результате на основе известных экспериментальных спектров РФЭС для AnO<sub>2</sub> (An = Th, U-Bk), откалиброванных относительно

**Таблица 2.** Энергии связи ( $E_b$ , эВ) An  $4f_{7/2}$ -электронов и величины спин-орбитального расщепления ( $\Delta E_{sl}$ (An  $4f$ ), эВ) в AnO<sub>2</sub>; значения, найденные в настоящей работе в результате экстраполяции, приведены в скобках

$Z$	AnO <sub>2</sub>	$E_b$ (An $4f_{7/2}$ )*	$\Delta E_{sl}$ (An $4f$ )	Литература
90	ThO <sub>2</sub>	334.1	9.3	[9]
91	PaO <sub>2</sub>	356.8 ± 0.4	10.1 ± 0.3	[9]
92	UO <sub>2</sub>	379.7	10.8	[9]
93	NpO <sub>2</sub>	402.8	11.7	[6, 9]
94	PuO <sub>2</sub>	425.9	12.7	[6, 9]
95	AmO <sub>2</sub>	449.1	14.0	[6, 9]
96	CmO <sub>2</sub>	472.5	14.7	[6, 9]
97	BkO <sub>2</sub>	498.9	15.9	[6, 9]
98	CfO <sub>2</sub>	(523.9 ± 0.4)	(16.7 ± 0.3)	
99	EsO <sub>2</sub>	(548.4 ± 0.4)	(17.6 ± 0.3)	
100	FmO <sub>2</sub>	(574.3 ± 0.4)	(18.6 ± 0.3)	
101	MdO <sub>2</sub>	(600.6 ± 0.4)	(19.5 ± 0.3)	
102	NoO <sub>2</sub>	(627.3 ± 0.4)	(20.5 ± 0.3)	
103	LuO <sub>2</sub>	(654.5 ± 0.4)	(21.4 ± 0.3)	

\*Величины энергий приведены в шкале, в которой  $E_b(O\ 1s) = 529.9$  эВ для известных спектров РФЭС AnO<sub>2</sub> с 90, 92 ≤  $Z$  ≤ 97 [6, 9].



**Рис. 1.** Зависимости энергии связи (а) и величины спин-орбитального расщепления (б) от заряда ядер  $Z(\text{An})$  в  $\text{AnO}_2$  ( $\text{An} = \text{Th-Lr}$ ): ● – экспериментальные величины приведены с учетом  $E_b(\text{O } 1s)$ ; ○ – значения, полученные в результате интерполяции и экстраполяции известных экспериментальных величин.

но  $E_b(\text{O } 1s) = 529.9$  эВ, в данной работе определены величины энергии связи An  $4f$ -электронов (с погрешностью  $\pm 0.4$  эВ) и спин-орбитального расщепления (с погрешностью  $\pm 0.3$  эВ) для  $\text{AnO}_2$  (Pa, Cf-Lr).

Эти результаты необходимы для построения количественных схем валентных МО диоксидов  $AnO_2$  (см., например, [9–11, 23–25]), позволяющих понять особенности электронного строения, характер химической связи и сложную структуру спектров РФЭС валентных электронов актиноидов конца периода в  $AnO_2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экстраполяции известных экспериментальных данных  $AnO_2$  ( $An = Th, U-Bk$ ) была выполнена оценка длин  $L_{An-O}$  и энергий связей  $An 4f$ -электронов в диоксидах актиноидов  $AnO_2$  ( $An = Cf-Lr$ ).

Для длин связей  $L_{An-O}$  наблюдается качественное согласие с результатами, полученными в ионном приближении, а для энергий связей  $An 4f$ -электронов установлены значения с погрешностью  $\pm 0.4$  эВ, что на порядок меньше табличных значений. Данные о строении необходимы для релятивистских расчетов сложной структуры РФЭС спектров валентных электронов, а энергии связей  $An 4f$ -электронов – для построения количественных схем МО  $AnO_2$ .

В совокупности с имеющимися экспериментальными и теоретическими РФЭС спектрами валентных электронов полного ряда диоксидов актиноидов эти данные позволят провести анализ особенностей электронного строения и характера химической связи в диоксидах актиноидов, а также механизма формирования сложной структуры РФЭС спектров валентных электронов в диапазоне энергий связи от 0 до  $\sim 50$  эВ.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rai B.K., Bretana A., Morrison G., Greer R., Gofryk K., zur Loye H.-C.* Crystal Structure and Magnetism of Actinide Oxides: A Review // *Rep. Prog. Phys.* 2024. V. 87. № 6. P. 066501. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/ad38cb>
2. *Pereiro F.A., Galley S.S., Jackson J.A., Shafer J.C.* Contemporary Assessment of Energy Degeneracy in Orbital Mixing with Tetravalent f-Block Compounds // *Inorg. Chem.* 2024. V. 63. P. 9687–9700. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03828>
3. *Legg F., Harding L.M., Lewis J.C., Nicholls R., Green H., Steele H., Springell R.* Epitaxial Light Actinide Oxide Thin Films // *Thin Solid Films.* 2024. V. 790. P. 140194. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140194>
4. *Serezhkin V.N., Serezhkina L.B.* Features of Actinide Contraction in Crystals  $AnN$ ,  $AnP$ , and  $AnAs$  ( $An = Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk$ ) // *Radiochemistry.* 2022. V. 64. № 5. P. 603–607. <https://doi.org/10.1134/S1066362222050034>
5. *Sevier K.D.* Atomic Electron Binding Energy // *At. Data Nucl. Data Tables.* 1979. V. 24. № 4. P. 323–371. [https://doi.org/10.1016/0092-640x\(79\)90012-3](https://doi.org/10.1016/0092-640x(79)90012-3)
6. *Veal B.W., Lam D.J., Diamond H., Hoekstra H.R.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of Oxides of the Transuranium Elements  $Np, Pu, Am, Cm, Bk$  and  $Cf$  // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 15. № 6. P. 2929–2942. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.2929>
7. *Krause M.O., Haire R.G., Keski-Rahkonen O., Peterson J.R.* Photoelectron Spectrometry of the Actinides from  $Ac$  to  $Es$  // *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 1988. V. 47. P. 215–226. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(88\)85013-8](https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85013-8)
8. *Putkov A.E., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* Structure of the XPS Spectra of a  $ThO_2$  Crystal Film // *Radiochemistry.* 2022. V. 64. № 2. P. 133–142. <https://doi.org/10.1134/S1066362222020035>
9. *Тетерин Ю.А., Рыжков М.В., Путков А.Е., Маслаков К.И., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Калмыков С.Н., Петров В.Г.* Природа химической связи и структура рентгеновского фотоэлектронного спектра  $PaO_2$  // *Журн.*

- неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 817–824. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060289>
10. *Putkov A.E., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* The Valence XPS Structure and the Nature of Chemical Bond in  $\text{CmO}_2$  // *Radiochemistry*. 2021. V. 63. № 4. P. 401–412. <https://doi.org/10.1134/S1066362221040020>
  11. *Putkov A.E., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* Electronic Structure and Nature of Chemical Bonds in  $\text{BkO}_2$  // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. № 6. P. 1169–1176. <https://doi.org/10.1134/S0036024421060212>
  12. *Коттон Ф., Уилкинсон Д.* Современная неорганическая химия в 3 ч. М.: Мир, 1969. 596 с.
  13. *Keller C.* Thorium. Berlin, Heidelberg: Springer, 1978. 256 p.
  14. *Roberts L.E.J., Walter A.J.* Physico-Chimie Du Protactinium /Eds. *Bouissieres G., Mixart R.* Paris: Centre National de la Recherche Scientifique, 1966. 351 p.
  15. *Рафальский Р.П., Алексеев В.А., Ананьева Л.А.* Фазовый состав синтетических и природных окислов урана // *Геохимия*. 1979. № 11. С. 1601–1615.
  16. *Lander G.H., Mueller M.H.* Magnetically Induced Lattice Distortions in Actinide Compounds // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 10. P. 1994–2003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.1994>
  17. *Chikalla T.D., McNeilly C.E., Skavdahl R.E.* The Plutonium-oxygen System // *J. Nucl. Mater.* 1964. V. 2. P. 131–141. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(64\)90132-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(64)90132-1)
  18. *Nishi T., Nakada M., Itoh A., Suzuki C., Hirata M., Akabori M.* EXAFS and XANES Studies of Americium Dioxide with Fluorite Structure // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 374. № 3. P. 339–343. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.09.001>
  19. *Asprey L.B., Ellinger F.H., Fried S., Zachariasen W.H.* Evidence for Quadrivalent Curium: X-ray Data on Curium Oxides // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. № 6. P. 1707–1708. <https://doi.org/10.1021/ja01611a108>
  20. *Baybarz R.D.* The Berkelium Oxide System // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. V. 30. № 7. P. 1769–1773. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(68\)80352-5](https://doi.org/10.1016/0022-1902(68)80352-5)
  21. *Baybarz R.D., Haire R.G., Fahey J.A.* On the Californium Oxide System // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. V. 34. № 2. P. 557–565. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80435-4](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80435-4)
  22. Основы радиохимии и радиэкологии. Практикум МГУ им. М.В. Ломоносова. / Под ред. Афанасова М.И. М.: ЗАО “Принт-Ателье”, 2016. 112 с.
  23. *Teterin Yu.A., Putkov A.E., Ryzhkov M.V., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* Chemical Bond in  $\text{FmO}_2$  // *Mendelev Comm.* 2023. V. 33. № 5. P. 605–607. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.09.004>
  24. *Putkov A.E., Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Ryzhkov M.V., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* Electronic Structure of Dioxide  $\text{CfO}_2$  // *J. Struct. Chem.* 2022. V. 62. № 12. P. 1846–1856. <https://doi.org/10.1134/S0022476621120040>
  25. *Putkov A.E., Teterin Yu.A., Trigub A.L., Yudinsev S.V., Stefanovskaya O.I., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G.* XAS Study of Murataite-based Ceramics and Crystalline Film of  $\text{ThO}_2$  // *Mendelev Comm.* 2023. V. 33. P. 135–137. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.01.043>

УДК 546.271

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИКИ $B_4C/ZrB_2$ МЕТОДОМ КАРБИДОБОРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

© 2024 г. Т. С. Гудыма<sup>1, \*</sup>, Р. Р. Хабиров<sup>1</sup>, Ю. Л. Крутский<sup>1</sup>, Н. Ю. Черкасова<sup>1</sup>,  
А. Г. Анисимов<sup>2</sup>, А. О. Семенов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО Российской академии наук, пр. Ак. Лаврентьева, 15,  
Новосибирск, 630090 Россия

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: gudymatan@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 17.07.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

В работе рассмотрен карбидоборный синтез композиционной керамики  $B_4C/ZrB_2$ . Керамика была получена прессованием порошковых смесей  $B_4C+ZrB_2$ , а также методом реакционного прессования. Содержание фазы  $ZrB_2$  составляло 10–30 мол.%. Выявлено, что увеличение содержания  $ZrB_2$  снижает открытую пористость и увеличивает относительную плотность композиционной керамики. Визуальный анализ показал, что одновременное проведение карбидоборного синтеза и горячего прессования позволяет получить материал  $B_4C/10$  мол.%  $ZrB_2$  с равномерно распределенными зёрнами  $ZrB_2$  в объеме фазы  $B_4C$ . Микротвердость и вязкость разрушения такого материала составляли 38.3 ГПа и 3.9 МПа м<sup>0.5</sup> соответственно. Относительная плотность составляла 99.9%. В случае горячего прессования предварительно синтезированной порошковой смеси подобные результаты достигались при более высоком содержании модифицирующей добавки, соответствующем 30 мол.% диборида. Показано, что композиционная керамика, содержащая 30 мол.%  $ZrB_2$ , обладает более высоким сечением поглощения тепловых нейтронов по сравнению с немодифицированной керамикой.

**Ключевые слова:** диборид циркония, нановолокнистый углерод, карбид бора, композиционная керамика

DOI: 10.31857/S0002337X24080111, EDN: LMVLUU

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы растет интерес к керамическим материалам с высокой стойкостью к ударным нагрузкам. К таким материалам относится карбид бора  $B_4C$ .  $B_4C$  обладает такими характеристиками, как высокая твердость (до 50 ГПа), низкая плотность (2.52 г/см<sup>3</sup>).  $B_4C$  нашел применение в системе контроля и защиты атомных реакторов в качестве поглощающего материала. Благодаря большому содержанию бора керамика  $B_4C$  имеет высокое сечение поглощения тепловых нейтронов. Ограниченное применение  $B_4C$  для производства

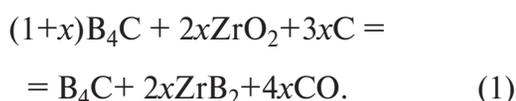
керамических изделий вызвано его недостаточной способностью к спеканию и относительно низкой вязкостью разрушения (до 4 МПа м<sup>0.5</sup>) [1, 2].

Одним из способов решения вышеуказанной проблемы является введение добавок диборидов переходных металлов [3, 4]. В ряде исследований в качестве добавки использовали диборид циркония  $ZrB_2$ . Данный материал характеризуется высокими температурой плавления (~3200°C) и микротвердостью (~21 ГПа) [5–7].

Авторы большинства научных работ, описывающих процесс получения кера-

мики  $V_4C/ZrB_2$ , в качестве реагентов использовали готовые коммерческие порошки  $V_4C$  и  $ZrB_2$  [8–11]. Однако дибориды переходных металлов с высокой степенью чистоты имеют высокую стоимость. В связи с этим активно развиваются технологические решения, связанные с использованием более дешевых реагентов, например оксидов, для карбидоборного синтеза фазы модифицирующей добавки непосредственно в процессе компактирования. Относительно широко освещена реализация данного подхода при изготовлении керамики  $V_4C/TiB_2$  [12–15]. Карбидоборный синтез композитов  $V_4C/ZrB_2$  также возможен, однако недостаточно описан в научной литературе.

Порошковая смесь  $V_4C+ZrB_2$  может быть синтезирована непосредственно перед спеканием [16] или в процессе компактирования (реакционное спекание) [17] в соответствии с реакцией



Например, авторы работы [17] исследовали электроискровое спекание (ЭИС) керамики  $V_4C/ZrB_2$ . Исходными компонентами служили коммерческие порошки  $V_4C$ ,  $ZrO_2$  и сажа. Образцы, содержащие 30 об.%  $ZrB_2$ , получали спеканием предварительно синтезированной шихты, а также методом реакционного ЭИС.

Максимальная температура спекания составляла  $2000^\circ\text{C}$  при давлении 30 МПа. Время выдержки при максимальных параметрах составляло 5 мин. Микротвердость полученной керамики не превышала 32 ГПа, а вязкость разрушения оставалась достаточно низкой (до  $3.0 \text{ МПа м}^{0.5}$ ).

Целью настоящей работы являлось изучение характеристик композиционной керамики  $V_4C/ZrB_2$ , изготовленной методом карбидоборного восстановления. Были выполнены горячее прессование (ГП) и ЭИС предварительно синтезированной шихты, а также реакционное прессование керамики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза композиционных материалов  $V_4C/ZrB_2$  были использованы следующие реагенты: порошок  $V_4C$  (чистота 98.5 мас.%,  $d_{cp} = 2.1 \text{ мкм}$ ), синтезированный из порошков нановолокнистого углерода (НВУ) и В [18]; коммерческий оксид циркония  $ZrO_2$  (чистота 98.8 мас.%,  $d_{cp} = 10.4 \text{ мкм}$ ); НВУ (содержание углерода 99.0 мас.%,  $d_{cp} = 3.9 \text{ мкм}$ ) [19, 20].

Часть образцов керамики была получена компактированием готовых порошковых смесей  $V_4C+ZrB_2$ . Смеси были предварительно синтезированы в соответствии с реакцией (1) в индукционной печи косвенного нагрева при температуре  $1650^\circ\text{C}$  по методике, изложенной в работах [21, 22]. Другая часть керамических образцов была получена методом реакционного прессования также в соответствии с реакцией (1). То есть синтез протекал непосредственно в процессе компактирования в матрице пресса. Состав шихты соответствовал 0–30%  $ZrB_2$ . Перед прессованием шихту перемешивали и измельчали в шаровой планетарной мельнице АГО-2С с ускорением 20g в течение 5 мин.

Компактные образцы получали методами ГП и ЭИС. Для проведения ГП использовали компактный лабораторный горячий пресс (Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН). Максимальная температура прессования составляла  $2000^\circ\text{C}$  при давлении 25 МПа. Время выдержки при таких параметрах составляло 10 мин. Для поддержания в матрице пресса инертной среды использовали аргон.

ЭИС было выполнено на установке искрового плазменного спекания Labox-1575 (Sinter Land Inc). Максимальная температура прессования составляла  $1950^\circ\text{C}$  при давлении 40 МПа, время выдержки – 3 мин.

В табл. 1 представлена маркировка образцов керамики.

Дифракционные картины образцов были получены с использованием дифрактометра ARL X'TRA (ARL) с  $\theta$ – $\theta$ -гонометром. По методу Вильямсона–Холла был вычислен средний размер кристаллитов фазы  $V_4C$ .

Относительную плотность определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-2014 [23].

Микроструктуру полированных образцов керамики и поверхность разрушения исследовали с использованием растрового электронного микроскопа EVO 50 (Carl Zeiss), снабженного приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии INCA X-ACT. Размер зерен и агрегатов определяли с использованием программы JMicroVision.

Твердость и вязкость разрушения керамики определяли с использованием микротвердомера Виккерса 402MVD (Wolpert Group). Твердость определяли в соответствии с ГОСТ 2999-75 [24] при нагрузке на индентор 5 Н. При нагрузке 50 Н методом индентирования определяли вязкость разрушения. Расчет вязкости разрушения выполняли по формуле [25]

$$K_{IC} = 0.048 \left( \frac{l}{a} \right)^{-0.5} \cdot \left( \frac{H_V}{E\Phi} \right)^{-0.4} \cdot \frac{H_V a^{0.5}}{\Phi}, \quad (2)$$

где  $a$  – полудиагональ отпечатка, мкм;  $H_V$  – твердость, ГПа;  $l$  – длина трещины, мкм;  $\Phi$  – константа ( $\Phi = 3$ );  $E$  – модуль продольной упругости, ГПа.

Оценка поглощающей способности керамики была выполнена путем определения изменения плотности потока тепловых нейтронов, проходящих через исследуемый образец толщиной 4 мм, с последующим

расчетом макроскопического сечения поглощения материала. Измерения выполняли с использованием универсального дозиметра-радиометра МКС-АТ1117М (ООО НПП “Доза”) и блока детектирования БДКН-03. Накопление потока нейтронов осуществляли в течение 0.5 мин. Сечение поглощения тепловых нейтронов ( $\Sigma_a$ , см<sup>-1</sup>) рассчитывали, пользуясь законом ослабления плотности потока нейтронов

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\Sigma_a \cdot r}, \quad (3)$$

где  $\Phi$  – плотность потока тепловых нейтронов после прохождения образца, нейтр./(см<sup>2</sup> с);  $\Phi_0$  – плотность потока тепловых нейтронов без образца, нейтр./(см<sup>2</sup> с);  $r$  – толщина материала-поглотителя, см.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования влияния добавок ZrB<sub>2</sub> и способа прессования на относительную плотность и открытую пористость керамики показаны на рис. 1.

Среди образцов модифицированной керамики наибольшую относительную плотность (99.90%) и минимальную пористость (0.17%) продемонстрировал образец состава В<sub>4</sub>С/10 мол.%ZrB<sub>2</sub>, полученный методом реакционного ГП. Представленные данные подтверждают предположение о том, что эффективное уплотнение композиционной керамики достигается за счет комбинирования процессов синтеза и компактирова-

**Таблица 1.** Маркировка образцов керамики В<sub>4</sub>С/ZrB<sub>2</sub>

Маркировка образца	Содержание ZrB <sub>2</sub> , мол.%	Способ синтеза В <sub>4</sub> С/ZrB <sub>2</sub>	Метод компактирования
Z0HP	0	–	ГП
Z10sHP	10	Предварительно в печи	ГП
Z20sHP	20	Предварительно в печи	ГП
Z30sHP	30	Предварительно в печи	ГП
Z10HP	10	В матрице пресса	ГП
Z20SPS	20	В матрице пресса	ЭИС

Примечание. Обозначение “s” введено для образцов керамики, полученных компактированием предварительно синтезированных в индукционной печи порошковых смесей В<sub>4</sub>С+ZrB<sub>2</sub>.

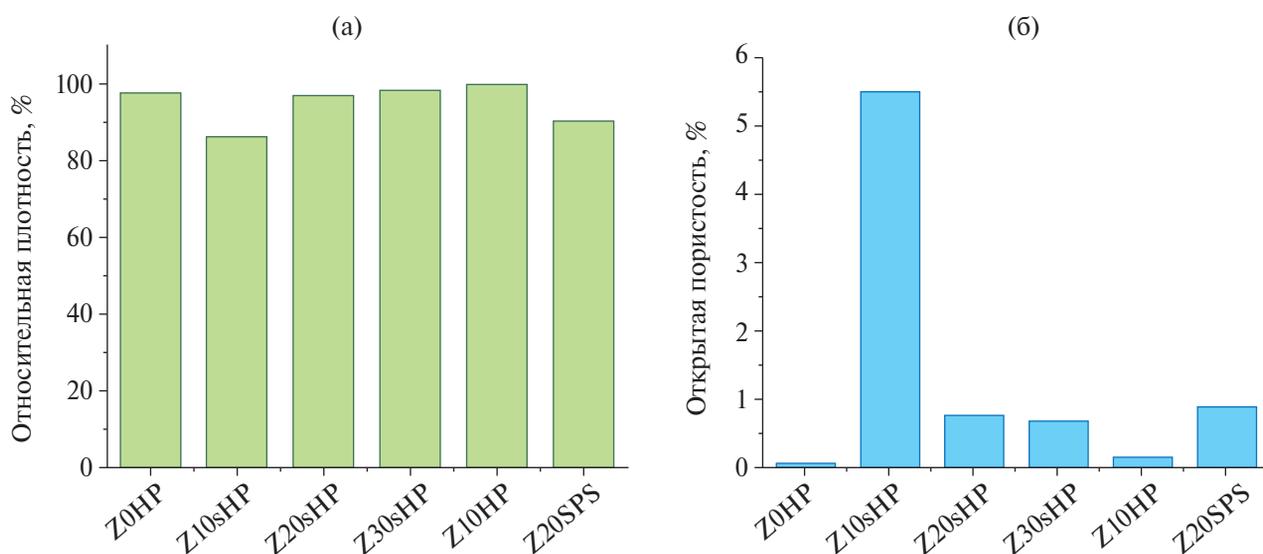


Рис. 1. Результаты определения относительной плотности (а) и открытой пористости (б).

ния [12]. В образцах, изготовленных методом ГП предварительно синтезированной смеси  $V_4C + ZrB_2$ , зафиксированы низкие значения относительной плотности. Аналогичные результаты также характерны для керамики, полученной методом ЭИС. Это может указывать на недостаточную активность диффузионных процессов, которые происходят в шихте во время проведения синтеза. Также низкая относительная плотность керамики, изготовленной методом ЭИС, может быть связана с более высокой скоростью нагрева и меньшим временем выдержки при максимальной температуре.

Для определения полноты протекания реакции карбидоборного восстановления в ходе реакционного ГП был выполнен рентгенофазовый анализ образца Z10HP (рис. 2). Данный образец характеризовался наибольшим уплотнением.

В составе образца, кроме целевых фаз  $V_4C$  и  $ZrB_2$ , обнаружено незначительное количество углерода. При загрузке шихты в пресс-форму поверхность пуансона, соприкасающаяся с образцом, прокладывается графитовой бумагой. Углерод, входящий в состав графитовой бумаги, мог проникнуть в объем образца и повлиять на результаты РФА. Мольное соотношение фаз  $V_4C : ZrB_2 : C$  составило 89 : 8 : 2.

Для определения размера зерен фазы модифицирующей добавки и характера ее рас-

пределения в объеме основной фазы был выполнен микроструктурный анализ керамики. Средний размер зерен фазы  $ZrB_2$  для образцов Z10sHP, Z20sHP, Z30sHP, Z10HP и Z20SPS составил 1.3, 2.7, 6.4, 1.2 и 1.4 мкм соответственно. Средний размер зерен  $ZrB_2$  возрастал с увеличением доли модифицирующей добавки в составе керамики. Наименьший размер зерен  $ZrB_2$  характерен для образца, синтезированного непосредственно в процессе ГП и характеризующегося максимальным уплотнением. Следует отметить, что для данного образца средний размер кристаллитов фазы  $V_4C$  составил 50 нм, что меньше, чем в образце без добавок (83 нм). Это может указывать на то, что введение вторичной фазы приводит к уменьшению размера зерна  $V_4C$ . Такой эффект может объясняться различием коэффициентов линейного термического расширения фаз, входящих в состав керамики:  $4.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  для  $V_4C$  и  $5.9 \times 10^{-6} K^{-1}$  для  $ZrB_2$  [26].

На рис. 3 приведены микроснимки образца Z10HP, изготовленного методом совмещения синтеза керамики и ее компактирования. Снимки получены в режиме регистрации вторичных электронов. В структуре материала наблюдаются выкрашивания и поры маленького размера.

Принадлежность светлых областей на микрофотографиях фазе  $ZrB_2$  подтверждена методом картографирования циркония и угле-

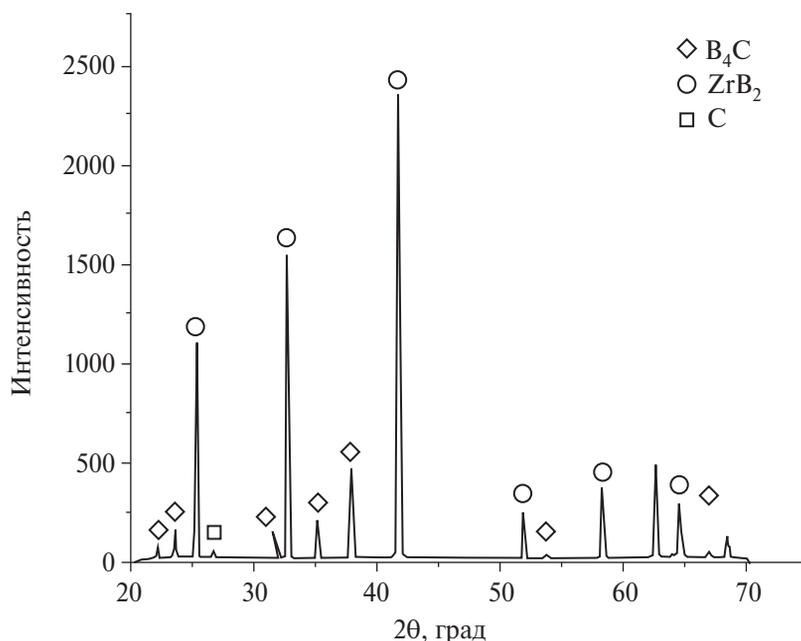


Рис. 2. Дифрактограмма образца  $B_4C/10$  мол.%  $ZrB_2$ , реакционное ГП.

рода на микроснимках (рис. 4). Наибольшая концентрация атомов циркония наблюдалась внутри агрегатов, в то время как атомы углерода в основном были зафиксированы вне области агрегатов. Указанные наблюдения позволяют идентифицировать светлые области на микроснимках как фазу  $ZrB_2$ .

Несмотря на то что большая часть зерен фазы  $ZrB_2$  в образце, изготовленном методом

реакционного ГП, имеют размер на уровне  $\sim 1.2$  мкм, присутствуют и относительно крупные включения до 18 мкм. Присутствие крупных агрегатов может быть обусловлено высокой твердостью  $ZrO_2$  [27] и необходимостью более длительного измельчения шихты.

На рис. 5 представлена микрофотография образца Z30sHP, изготовленного методом ГП предварительно синтезированной шихты и, так же как и образец Z10HP, обладающего высокой относительной плотностью.

Для данного образца характерно наличие достаточно крупных агрегатов модифицирующей фазы размером до 80 мкм и пор размером до 8 мкм (рис. 6). Наличие пор и выкрашиваний в структуре материала может указывать на низкую прочность связи межзеренных границ.

Исследование поверхности разрушения образцов керамики показало разницу в характере разрушения зерен фаз  $B_4C$  и  $ZrB_2$  (рис. 7). Можно заметить, что для фазы  $B_4C$  наблюдается внутризеренный характер разрушения, в то время как для фазы  $ZrB_2$  – межзеренный. Это позволяет предположить, что трещина, распространяясь в объеме основной фазы, будет менять свое направление при попадании на зерна  $ZrB_2$  и ее энергия будет постепенно затухать.

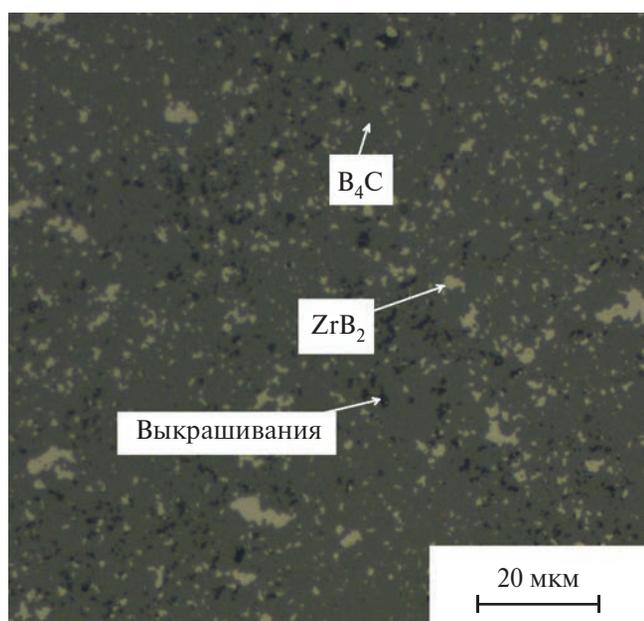


Рис. 3. Микроструктура керамики  $B_4C/10$  мол.%  $ZrB_2$ , реакционное ГП.

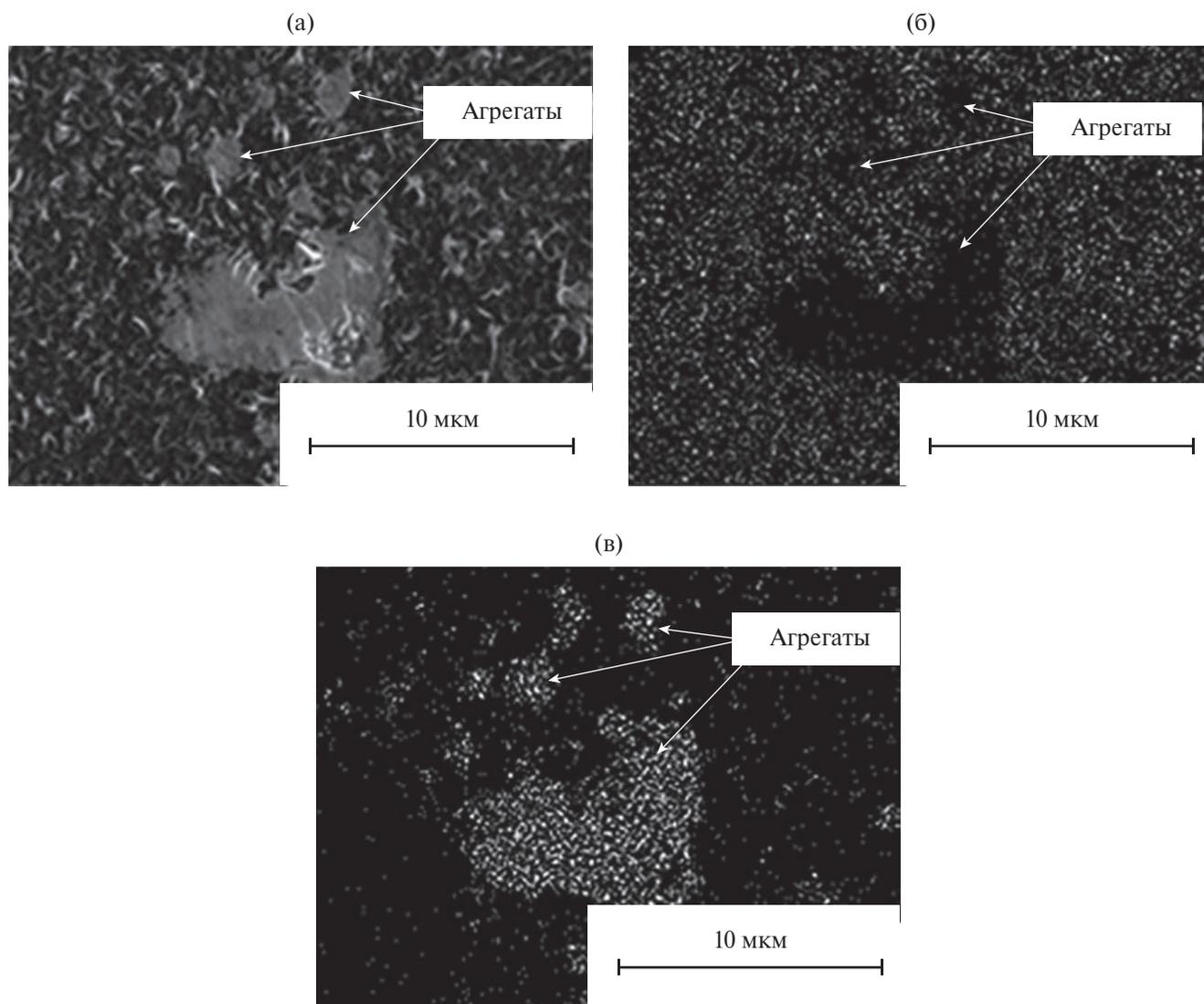


Рис. 4. Микрофотография образца Z10HP (а), распределение атомов С (б), Zr (в).

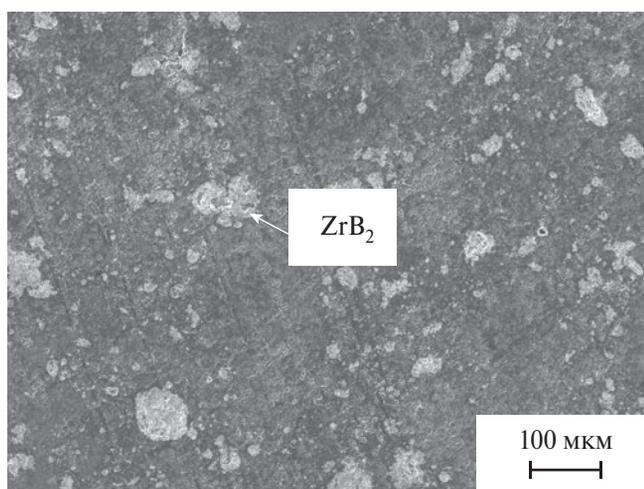


Рис. 5. Микроструктура керамики  $V_4C/30$  мол.%  $ZrB_2$ , изготовленной ГП предварительно синтезированной шихты.

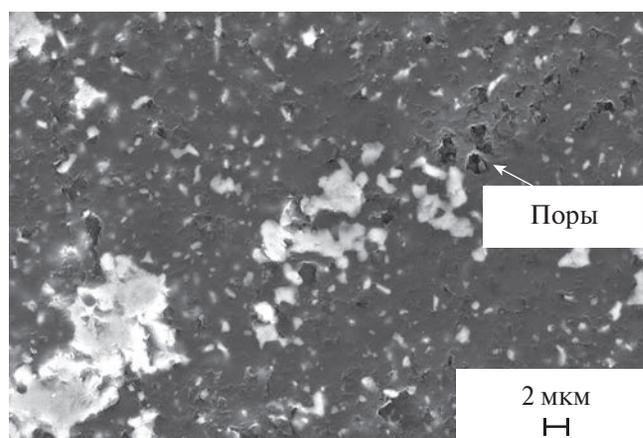


Рис. 6. Пористость образца Z30sHP.

На рис. 8 представлены результаты определения микротвердости и вязкости разрушения образцов керамики. Можно обратить внимание, что для всех образцов, в которые была введена добавка диборида, значения микротвердости были ниже, чем в образце Z0HP, не содержащем добавок. Это, вероятно, связано с тем, что  $ZrB_2$  обладает более низкой микротвердостью, чем фаза  $B_4C$ . Введение фазы с более низкой микротвердостью способствует снижению общей твердости композита.

Наиболее высокую микротвердость и вязкость разрушения продемонстрировал образец состава  $B_4C/10$  мол.%  $ZrB_2$ , изготовленный методом реакционного ГП. Микротвердость ( $38.3 \pm 2.0$  ГПа) и вязкость разрушения ( $3.9 \pm 0.1$  МПа·м<sup>0.5</sup>) данного образца сопоставимы с результатами, полученными для керамики, содержащей 30 мол.%  $ZrB_2$ , но изготовленной из предварительно синтезированной шихты. Относительно высокие значения механических характеристик керамики, полученной реакционным ГП, объясняются тем, что такая керамика достигала наибольшего уплотнения, а также содержала в своем объеме относительно равномерно распределенные зерна фазы  $ZrB_2$ . Также в керамике отсутствовали крупные поры.

Низкую микротвердость продемонстрировал образец, полученный методом ЭИС ( $23.0 \pm 2.6$  ГПа). Это, вероятно, связано

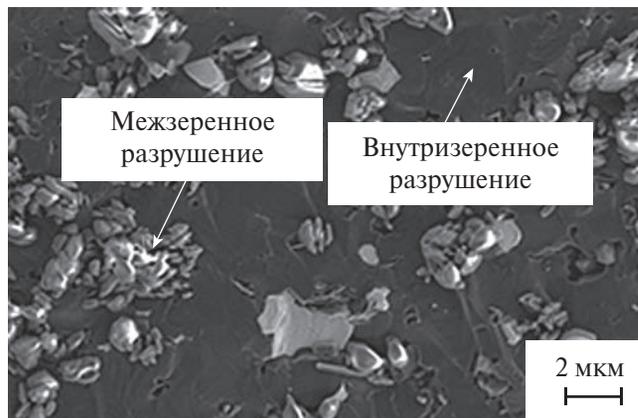


Рис. 7. Поверхность разрушения образца Z10sHP.

с недостаточным временем выдержки шихты при максимальных параметрах и высокой скоростью нагрева.

Поскольку карбид бора используется для производства поглотителей, входящих в состав поглощающих стержней атомных реакторов, важно оценить изменение сечения поглощения тепловых нейтронов карбидоборной керамикой при введении новых фаз. Для немодифицированного карбида бора сечение поглощения тепловых нейтронов составляло  $3.5 \pm 0.1$  см<sup>-1</sup>. Эксперименты по оценке способности модифицированного образца Z30sHP поглощать нейтроны показали, что плотность потока нейтронов при прохождении через слой керамики снижалась с 289.7 до 43.6 нейтр./(см<sup>2</sup> с). Рассчитанное по формуле (3) значение ма-

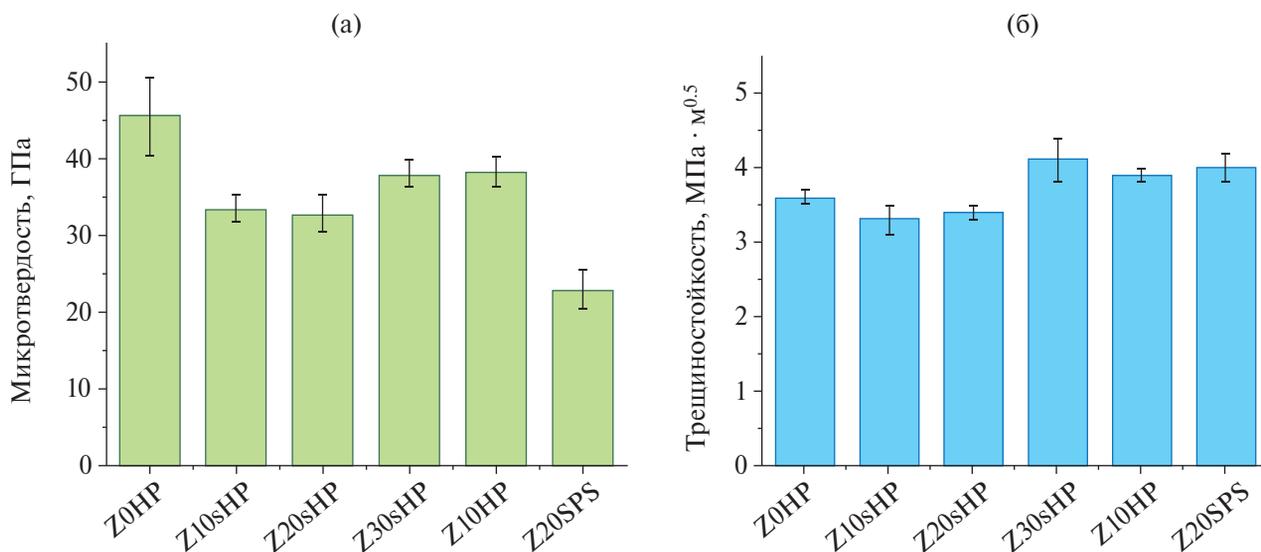


Рис. 8. Микротвердость и вязкость разрушения композиционной керамики  $B_4C/ZrB_2$ .

кроскопического сечения поглощения тепловых нейтронов в таком случае составляет  $4.7 \pm 0.2 \text{ см}^{-1}$ , что превышает аналогичный показатель для чистого  $\text{B}_4\text{C}$ . Это позволяет сделать вывод о том, что введение добавки не приводит к снижению поглощающей способности материала, а, наоборот, способствует ее увеличению. Это в свою очередь может позволить уменьшить толщину поглощающего материала в поглощающих стержнях реакторов. С использованием формулы (3) было определено изменение плотности потока тепловых нейтронов, выходящих из образца при облучении, от толщины керамики. Учитывали, что в водно-водяных ядерных реакторах плотность потока до прохождения поглощающих стержней составляет  $1 \times 10^{13}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \text{ с})$ . Полученная зависимость (рис. 9) демонстрирует, что при толщине материала до  $\sim 1.3$  см керамика с добавкой диборида поглощает большее количество нейтронов.

В ядерных реакторах используют поглощающие элементы диаметром 0.76 см [28]. В связи с этим представляет интерес оценка поглощающей способности материалов с такой толщиной. Была рассчитана плотность потока нейтронов при прохождении через образцы чистого и модифицированного карбида бора толщиной 0.76 см. Эти значения составили  $2.7 \times 10^{11}$  и  $6.9 \times 10^{11}$  нейтр./ $(\text{см}^2 \text{ с})$  для модифицированной и немодифици-

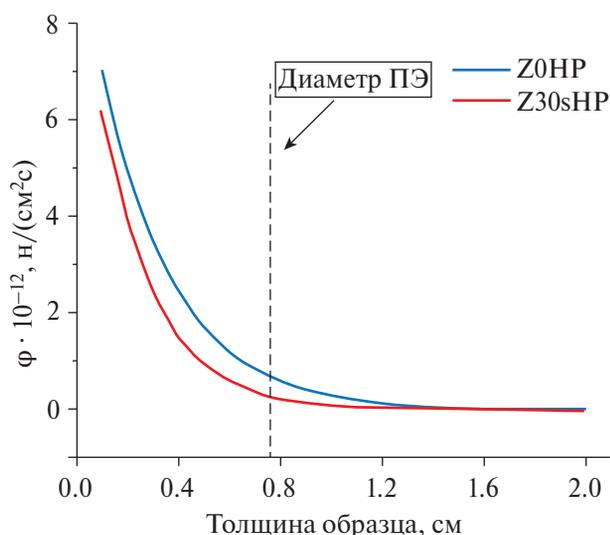


Рис. 9. Зависимости потока тепловых нейтронов от толщины образцов Z0HP и Z30sHP.

рованной керамики соответственно. Результаты расчета позволяют предположить, что введение добавки 30 мол.% диборида циркония в поглощающий материал позволит в 2.5 раза повысить его поглощающую способность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композиционная керамика  $\text{B}_4\text{C}/\text{ZrB}_2$  была изготовлена методом карбидоборного восстановления. При этом проводили как компактирование предварительно синтезированной смеси  $\text{B}_4\text{C} + \text{ZrB}_2$ , так и совмещали процесс синтеза и прессования.

Установлено, что с увеличением доли  $\text{ZrB}_2$  возрастает относительная плотность керамики. Однако в случае компактирования предварительно синтезированной шихты для получения композита с относительной плотностью выше, чем у чистого  $\text{B}_4\text{C}$ , требуется введение 30 мол.%  $\text{ZrB}_2$ .

Одновременное проведение синтеза и ГП уже при относительно невысоком содержании  $\text{ZrB}_2$  (10 мол.%) позволяет получить высокоплотный материал (относительная плотность 99.9%) с равномерно распределенными зёрнами диборида. При этом такая керамика характеризуется высоким значением микротвердости 38.3 ГПа и вязкости разрушения 3.9 МПа  $\text{м}^{0.5}$ .

Замена ГП на ЭИС не приводила к получению качественной керамики, что, вероятно, связано с высокой скоростью процесса, препятствующей полному протеканию синтеза и уплотнения.

Также следует отметить, что введение 30 мол.% диборида циркония в карбидоборную керамику позволяет в  $\sim 2.5$  раза повысить поглощающую способность материала.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rubink W.S., Ageh V., Lide H., Ley N.A., Young M.L., Casem D.T., Faierson E.J., Scharf T.W.* Spark Plasma Sintering of  $B_4C$  and  $B_4C-TiB_2$  Composites: Deformation and Failure Mechanisms under Quasistatic and Dynamic Loading // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. P. 3321–3332.  
<https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2021.01.044>
2. *Shon I.J.* High-Frequency Induction Sintering of  $B_4C$  Ceramics and Its Mechanical Properties // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 19406–19412.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.132>
3. *White R.M., Dickey E.C.* Mechanical Properties and Deformation Mechanisms of  $B_4C-TiB_2$  Eutectic Composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. P. 2043–2050.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.012>
4. *Дук Д.В., Гудыма Т.С., Филиппов А.А., Фомин В.М., Крутский Ю.Л.* Реакционное горячее прессование керамики  $B_4C-CrB_2$  и ее механические свойства // *Прикладная механика и техническая физика.* 2024. Т. 65. № 2. С. 81–89.  
<https://doi.org/10.15372/PMTF202315362>
5. *Krutskii Y.L., Gudyma T.S., Dyukova K.D., Kuz'min R.I., Krutskaya T.M.* Properties, Applications, and Production of Diborides of Some Transition Metals: Review. Part 2. Chromium and Zirconium Diborides // *Steel Transl.* 2021. V. 651. P. 359–373.  
<https://doi.org/10.3103/S096709122106005X>
6. *Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., Kuznetsov N.T.* Promising Ultra-High-Temperature Ceramic Materials for Aerospace Applications // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. P. 1669–1693.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023613140039>
7. *Neuman E.W., Thompson M., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E.* Thermal Properties of  $ZrB_2-TiB_2$  Solid Solutions // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. P. 7434–7441.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.004>
8. *He R., Jing L., Qu Z., Zhou Z., Ai S., Kai W.* Effects of  $ZrB_2$  Contents on the Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of  $B_4C-ZrB_2$  Ceramics // *Mater. Des.* 2015. V. 71 P. 56–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.01.002>
9. *Kovziridze Z., Mestvirishvili Z., Tabatadze G., Nizharadze N.S., Mshvildadze M., Nikoleishvili E.* Improvement of Boron Carbide Mechanical Properties in  $B_4C-TiB_2$  and  $B_4C-ZrB_2$  Systems // *J. Electron. Cool. Therm. Control.* 2013. V. 3. P. 43–48.  
<https://doi.org/10.4236/JECTC.2013.32006>
10. *Yanmaz L., Sahin F.C.* Investigation of the Density and Microstructure Homogeneity of Square-Shaped  $B_4C-ZrB_2$  Composites Produced by Spark Plasma Sintering Method // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. P. 1295–1302.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.026>
11. *Kumar A., Maharana S., Bichler L., Laha T., Roy S.* Study of the Influence of  $ZrB_2$  Content and Thermal Shock on the Elastic Modulus of Spark Plasma Sintered  $ZrB_2-B_4C$  Composites Using a Non-Destructive Ultrasonic Technique // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. V. 44. P. 679–692.
12. *Skorokhod V.V.* Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of  $B_4C-TiB_2$  Particulate Sintered Composites. Part I. Pressureless Sintering and Microstructure Evolution // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2000. V. 39. P. 414–423.  
<https://doi.org/10.1023/A:1026625909365>
13. *Yamada S., Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S.* High Strength  $B_4C-TiB_2$  Composites Fabricated by Reaction Hot-Pressing // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 1123–1130.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00274-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00274-1)
14. *Skorokhod V. Jr., Krstic V.D.* High Strength-High Toughness  $B_4C-TiB_2$  Composites // *J. Mater. Sci. Lett.* 2000. V. 19. P. 237–239.  
<https://doi.org/10.1023/A:1006766910536>
15. *Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Черкасова Н.Ю., Ланекин Н.И., Ларина Т.В.* Синтез композиционных порошковых смесей  $B_4C-TiB_2$  методом карбидоборного восстановления с использованием нановолокнистого углерода для изготовления керамики // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2023. Т. 17. № 2. С. 35–45.  
<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-2-35-45>
16. *Shestakov V.A., Gudyma T.S., Krutskii Y.L., Uvarov N.F.* Determination of the Optimal Temperature Range for Synthesis of  $B_4C-TiB_2$  and  $B_4C-ZrB_2$  Powder Composite Materials //

- Mater. Today Proc. 2020. V. 31. P. 506–508.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.822>
17. Huang S.G., Vanmeensel K., Vleugels J. Powder Synthesis and Densification of Ultrafine  $V_4C-ZrB_2$  Composite by Pulsed Electrical Current Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 1923–33.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.022>
  18. Крутский Ю.Л., Баннов А.Г., Соколов В.В., Дюкова К.Д., Шинкарев В.В., Ухина А.В., Максимовский Е.А., Пичугин А.Ю., Соловьев Е.А., Крутская Т.М., Кувшинов Г.Г. Синтез высокодисперсного карбида бора из нановолокнистого углерода // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 43–48.
  19. Курмашов П.Б., Максименко В.В., Баннов А.Г., Кувшинов Г.Г. Горизонтальный пилотный реактор с виброожиженным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода // Химическая технология. 2013. № 10. С. 635–640.
  20. Попов М.В. Повышение эффективности процесса получения метано-водородной смеси каталитическим разложением легких углеводородов: автореф. дис. ... канд. техн. наук Новосибирск: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова, 2019. 20 с.
  21. Шестаков В.А., Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Уваров Н.Ф., Брестер А.Е., Сквородин И.Н. Оценка температурного диапазона процессов синтеза порошковых композиционных материалов  $V_4C-TiB_2$  и  $V_4C-ZrB_2$  // Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 506–511.  
<https://doi.org/10.31857/>
  22. Гудыма Т.С., Крутский Ю.Л., Максимовский Е.А., Ухина А.В., Апарнев А.И., Смирнов А.И., Уваров Н.Ф. Синтез композиционных порошков  $V_4C/ZrB_2$  методом карбидоборного восстановления для изготовления керамики // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 9. С. 945–955.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22090056>
  23. ГОСТ 2909-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. М.: ИПК Издательство стандартов, 2014. 7 с.
  24. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. М.: ИПК Издательство стандартов, 1987. 29 с.
  25. Хасанов О.Л., Струц В.К., Соколов В.М., Полисадова В.В., Двилис Э.С., Бикбаев З.Г. Методы измерения микротвердости и трещиностойкости наноструктурных керамик. Томск: ТПУ, 2011. 101 с.
  26. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справ.изд. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
  27. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г., Знатокова Т.Н., Калошина Ю.П., Киселева А.Ф., Кислый П.С., Ковальченко М.С., Косолапова Т.Я., Малахов Я.С., Малахов В.Я., Панасюк А.Д., Славута В.И., Ткаченко Н.И. Физико-химические свойства окислов: справ. изд. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
  28. Резепов В.К., Денисов В.П., Кирилук Н.А., Драгунов Ю.Г., Рыжов С.Б. Реакторы ВВЭР-1000 для атомных электростанций. М.: НПО “Гидропресс”, 2004. 333 с.

УДК 666.7; 666.3.017

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ $Yb_2O_3$

© 2024 г. Н. К. Георгиу<sup>1, \*</sup>, Е. С. Жукова<sup>1</sup>, А. И. Жмурин<sup>1</sup>, А. И. Ганичев<sup>1</sup>,  
М. Г. Лисаченко<sup>1</sup>, М. Ю. Русин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>АО “ОНПП “Технология” им. А.Г. Ромашина”, Киевское ш., 15, Обнинск, Калужская обл., 249030 Россия

\*e-mail: [info@technologiya.ru](mailto:info@technologiya.ru)

Поступила в редакцию 25.06.2024 г.

После доработки 05.09.2024 г.

Принята к публикации 05.09.2024 г.

В работе исследованы фазовый состав и механические свойства керамики  $Si_3N_4$  в зависимости от содержания  $Yb_2O_3$ . Показано, что для всех образцов основным компонентом межзеренной фазы было соединение  $Yb_4Si_2O_7N_2$ , а сопутствующими фазами – силикаты иттербия, количество которых возрастало с увеличением содержания  $Yb_2O_3$  в исходных порошках. Выявлена тенденция к снижению прочности на изгиб с увеличением содержания спекающей добавки как при комнатной температуре, так и при 1600°C. Кривые перемещения-нагрузки при 1600°C показали пластический характер деформации и текучесть материала, которая росла с увеличением количества  $Yb_2O_3$ , что обусловлено неполной кристаллизацией межзеренной фазы.

**Ключевые слова:**  $Si_3N_4$ , оксид иттербия, спеченный нитрид кремния, высокотемпературная прочность на изгиб

DOI: 10.31857/S0002337X24080122, EDN: LMSXRG

### ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе нитрида кремния имеют высокие прочность, твердость, жаростойкость, химическую стойкость, обладают сравнительно низкими значениями плотности и ТКЛР, что делает  $Si_3N_4$  перспективным материалом для использования во многих отраслях промышленности [1–4]. Особенно ценны стойкость нитрида кремния к термоудару и способность длительно выдерживать температуры 1400–1500°C, что обуславливает применение  $Si_3N_4$  в качестве компонентов горячих секций усовершенствованных газовых турбин с температурой газа в турбине 1500°C и выше [5]. Более высокая по сравнению с металлами рабочая температура керамики снизит потребление охлаждающего воздуха для горячих секций, а также позволит газовой турбине работать с большей эффектив-

ностью при пониженных выбросах газов  $NO_x$  и CO [6, 7].

Нитрид кремния – соединение с прочной ковалентной связью, в связи с чем получение плотной керамики на его основе спеканием чистых порошков  $Si_3N_4$  затруднено. Обычно для этой цели используют спекающие добавки оксидов металлов, чаще всего иттрия и алюминия, которые в процессе спекания реагируют с находящимся на поверхности частиц  $Si_3N_4$  оксидом кремния и образуют жидкую межзеренную стеклофазу, облегчающую сближение частиц нитрида кремния и способствующую уплотнению материала.

Механизм жидкофазного спекания подробно описан в работах [8–11] и чаще всего представляется в виде последовательности из 3 стадий:

- 1) перегруппировка частиц,
- 2) растворение—осаждение,
- 3) стадия роста зерна.

Получение плотного нитрида кремния жидкофазным спеканием требует высоких температур, близких к температуре диссоциации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (~1880°C), что может приводить к потере массы вследствие разложения  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Поэтому керамику на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  обычно получают спеканием под давлением газа в вакуумно-компрессионных печах. Например, в работе [12] описано получение  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики с комнатной прочностью 1000 МПа спеканием под давлением газа 10 МПа.

Повышения высокотемпературной прочности  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики можно достичь применением в качестве спекающей добавки тугоплавких оксидов редкоземельных металлов. В ряду лантаноидов по мере уменьшения ионного радиуса от 0.114 нм для  $\text{La}^{3+}$  до 0.085 нм для  $\text{Lu}^{3+}$  прочность получаемой керамики возрастает [13]. Добавка оксида лютеция дает лучшую среди остальных лантаноидов высокотемпературную прочность [5], но из-за редкости данного металла его стоимость на порядок превышает стоимость ближайших соседей. Соответственно, такая керамика будет стоить заметно дороже аналогов, хотя и существует коммерчески доступный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – SN 281/282 (Kyocera Corp., Kyoto, Japan), получаемый спеканием порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавками 8 мас.%  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  и 2 мас.%  $\text{SiO}_2$  [14, 15].

Иттербий в ряду лантаноидов расположен непосредственно перед лютецием, имеет близкий ионный радиус 0.086 нм, в диапазоне температур 1600–1650°C взаимодействует с находящимся на поверхности зерен нитрида кремния  $\text{SiO}_2$ , образуя тугоплавкие силикаты [16]. Температура

плавления силиката иттербия  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  составляет 1850°C [17]. По данным исследователей [18], высокий уровень свойств керамики с добавкой оксида иттербия достигается за счет формирования кристаллической межзеренной фазы оксинитрида кремния-иттербия  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  с температурой плавления 1870°C. Прочность полученного материала составляла 480 МПа при 1500°C. В работе [19] показано, что с увеличением содержания  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в исходных порошках прочность керамики при комнатной температуре не изменяется. При 1400°C наблюдается плавный рост прочности до 870 МПа при добавлении 16 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , в то время как трещиностойкость показывает максимальные значения при 8 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $K_{Ic} = 7.5 \text{ МПа м}^{1/2}$ ).

Целью данной работы является исследование влияния добавки  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в количестве 7.5–20 мас.% на прочность спеченного нитрида кремния. Исследованы фазовый состав и микроструктура материала, получены экспериментальные данные по прочности на изгиб при комнатной температуре и 1600°C.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Характеристика исходных порошков.** Использовали порошки нитрида кремния (ИСМАН, г. Черноголовка), полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве спекающей добавки брали порошки оксида иттербия, полученные разложением при 650°C нитрата иттербия (“х.ч.”). Основные характеристики исходного сырья приведены в табл. 1.

**Изготовление материала.** Для исследования влияния содержания спекающей добавки  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  на свойства получаемой керамики

**Таблица 1.** Основные характеристики исходных порошков

Материал	Поставщик/изготовитель, ТУ	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Примеси, мас.%
$\text{Si}_3\text{N}_4$ равноосный	ИСМАН, ТУ 24.45.30-365-04860509-2021	$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ >96%	5.3	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)$ , 0.17 $\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , 0.01
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “х.ч.”	ООО “Неваторг”	–	–	–
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	АО “ОНПП “Технология”	$\text{Yb}_2\text{O}_3$ кубический	30.6	–

брали порошки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавкой 7.5, 10, 12.5, 15 и 20 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Составы порошковых смесей и их теоретические плотности представлены в табл. 2. Фаза  $\text{SiO}_2$  неотъемлемо присутствует на поверхности частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Количество  $\text{SiO}_2$  для каждого состава рассчитано на основе данных производителя о содержании кислорода (1.5 мас.%) в порошках  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Плотности компонентов, используемых при расчетах теоретических плотностей, составляют 3.21 г/см<sup>3</sup> для  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 2.65 г/см<sup>3</sup> для  $\text{SiO}_2$  и 9.17 г/см<sup>3</sup> для  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  [20].

**Таблица 2.** Расчеты состава и теоретической плотности исходных порошковых смесей

Смесь	Состав, мас.%			$\rho_T$ , г/см <sup>3</sup>
	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{Yb}_2\text{O}_3$	
1	89.91	2.59	7.5	3.35
2	87.48	2.52	10	3.41
3	85.05	2.45	12.5	3.47
4	82.62	2.38	15	3.54
5	77.75	2.25	20	3.67

Шихта загружалась в лабораторную планетарную мельницу Pulverisette-5 с шарами и футеровкой помольных стаканов из нитрида кремния и измельчалась в среде этанола в течение 24 ч с частотой вращения 300 об/мин. По завершении помола шихту извлекали и сушили в течение 4 ч при температуре 110°C до остаточной влажности менее 0.1%. Сухие порошки загружали в помольные стаканы, добавляли 0.5 мас.% ПАВ на основе полиакрилата аммония (Dolarix CE 64) и перемешивали на частоте вращения 200 об/мин в течение 15 мин до образования однородных по фактуре порошков, не содержащих комков. Далее порошки смешивали с 3 мас.% связующего (водного раствора поливинилпироллидона марки К-90) и прессовали балки размером 10 × 10 × 70 мм на одноосном прессе при давлении 100 МПа, а затем на изостатическом прессе при 200 МПа. Полученные образцы высушивались при 110°C 3 ч для удаления остаточной влаги, после чего

загружались в графитовый тигель, смазанный по внутренней поверхности нитридом бора и заполненный засыпкой из смеси порошков нитрида кремния и нитрида бора в объемном соотношении 50/50.

Тигель с заготовками помещали в индукционную вакуумно-компрессионную печь, где проводили спекание следующим образом: нагрев до 900°C за 1 ч в вакууме, напуск азота до давления 0.1 МПа, нагрев со скоростью 10°C/мин до температуры 1800°C, подъем давления до 2 МПа, выдержка в течение 5 ч, нагрев со скоростью 10°C/мин до температуры 1900°C, выдержка в течение 5 ч, инерционное охлаждение.

**Методы исследования.** Кажущаяся плотность  $\rho$  образцов определялась методом гидростатического взвешивания с использованием дистиллированной воды при 20°C. Относительную плотность рассчитывали из отношения  $\rho/\rho_T$ .

Фазовый состав керамики определяли согласно ASTM D3720-90R05. Фотографии микроструктуры образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа в соответствии с ASTM C1723-16. Элементный анализ образцов проводили на системе рентгеноспектрального микроанализа согласно ASTM E1621-22.

Для измерения предела прочности при статическом трехточечном изгибе  $\sigma_{изг}$  при разных температурах образцы нарезали на балки 3 × 4 × 50 мм. Испытания при комнатной температуре проводили согласно ГОСТ 24409-80 со скоростью нагружения 1.5 мм/мин и расстоянием между опорами 40 мм. Испытания при 1600°C на воздухе проводили по следующей схеме: образец помещали в нагретую печь, оставляли на 10 мин для выравнивания температуры, а затем нагружали до разрушения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе спекания для всех составов были достигнуты относительные плотности 98.5–99.5% от теоретической. Образцы с добавкой 20%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  имели наибольшую относительную плотность 99.6%, что закономерно, поскольку данный состав в про-

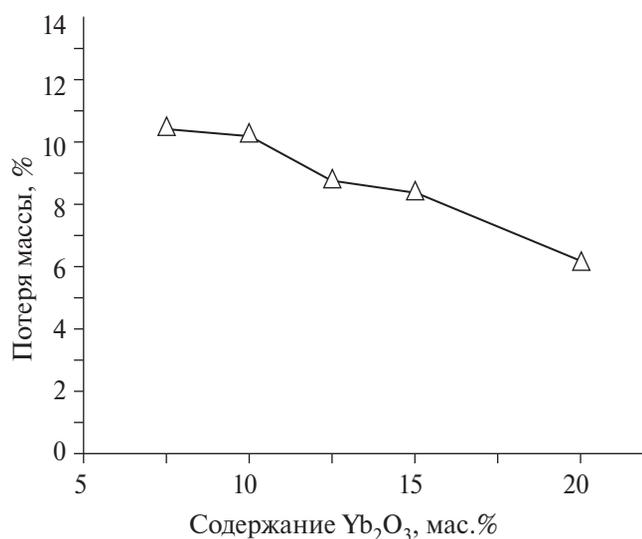
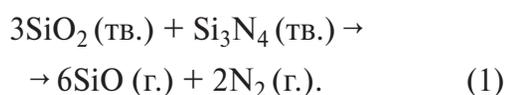


Рис. 1. Изменение массы образцов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

цессе жидкофазного спекания дает большее количество межзеренной фазы, необходимой для сближения под действием капиллярных сил зерен Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, обеспечивая таким образом наибольшее уплотнение материала.

На рис. 1 показано влияние спекающей добавки Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на потерю массы образцов в процессе спекания.

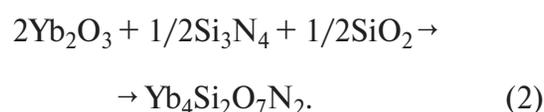
С ростом содержания Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается снижение потери массы с ~10 до 6%. Из них около 3,5% приходится на органическую связку и ПАВ. Соответственно, потеря массы керамической частью составляет 6,5–2,5%. Такую закономерность можно объяснить следующим образом: в процессе спекания в диапазоне температур 1800–1900°C потеря массы главным образом обусловлена испарением SiO<sub>2</sub>, а также реакцией [21]



С увеличением количества спекающей добавки возрастает доля SiO<sub>2</sub>, участвующего в образовании соответствующих силикатов, и, соответственно, меньшее количество оксида кремния расходуется на реакцию (1). В результате наблюдается тенденция, показанная на рис. 1.

По данным РФА (рис. 2), образцы 1–5 состоят в основном из высокотемпературной фазы β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, что свидетельствует о полноте перехода α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в процессе спекания.

Межзеренная фаза главным образом состоит из кристаллического оксинитрида кремния-иттербия, интенсивность пиков которого на рентгенограммах растет с увеличением содержания Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в исходных порошках. Образование данного соединения можно представить как взаимодействие компонентов по реакции [18]



Состав межзеренной фазы также подтверждается результатами элементного анализа образцов. На рис. 3 представлена картограмма скола образца 3 в точках 1 (зерно Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) и 2 (межзеренная фаза). Можно наблюдать повышенную концентрацию Yb и O в межзеренной фазе (светлые области

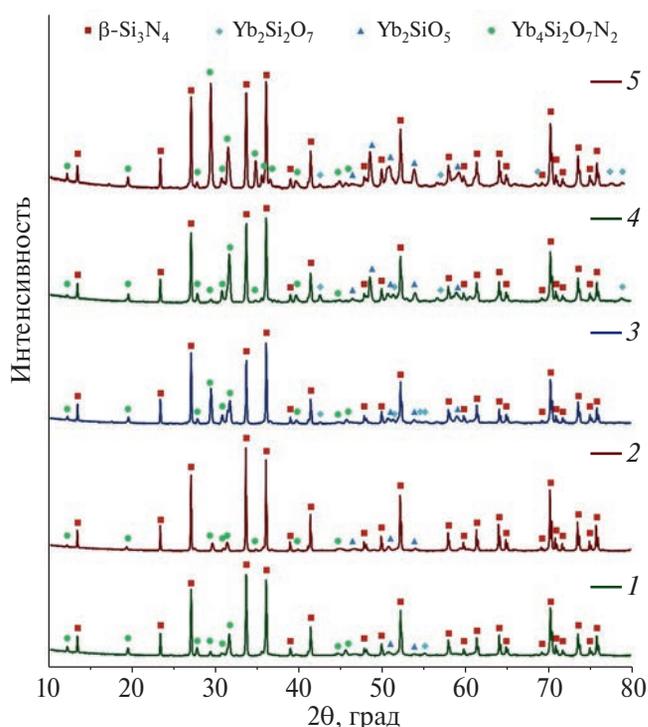


Рис. 2. Рентгенограммы образцов спеченного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (номера рентгенограмм соответствуют номерам образцов в табл. 2).

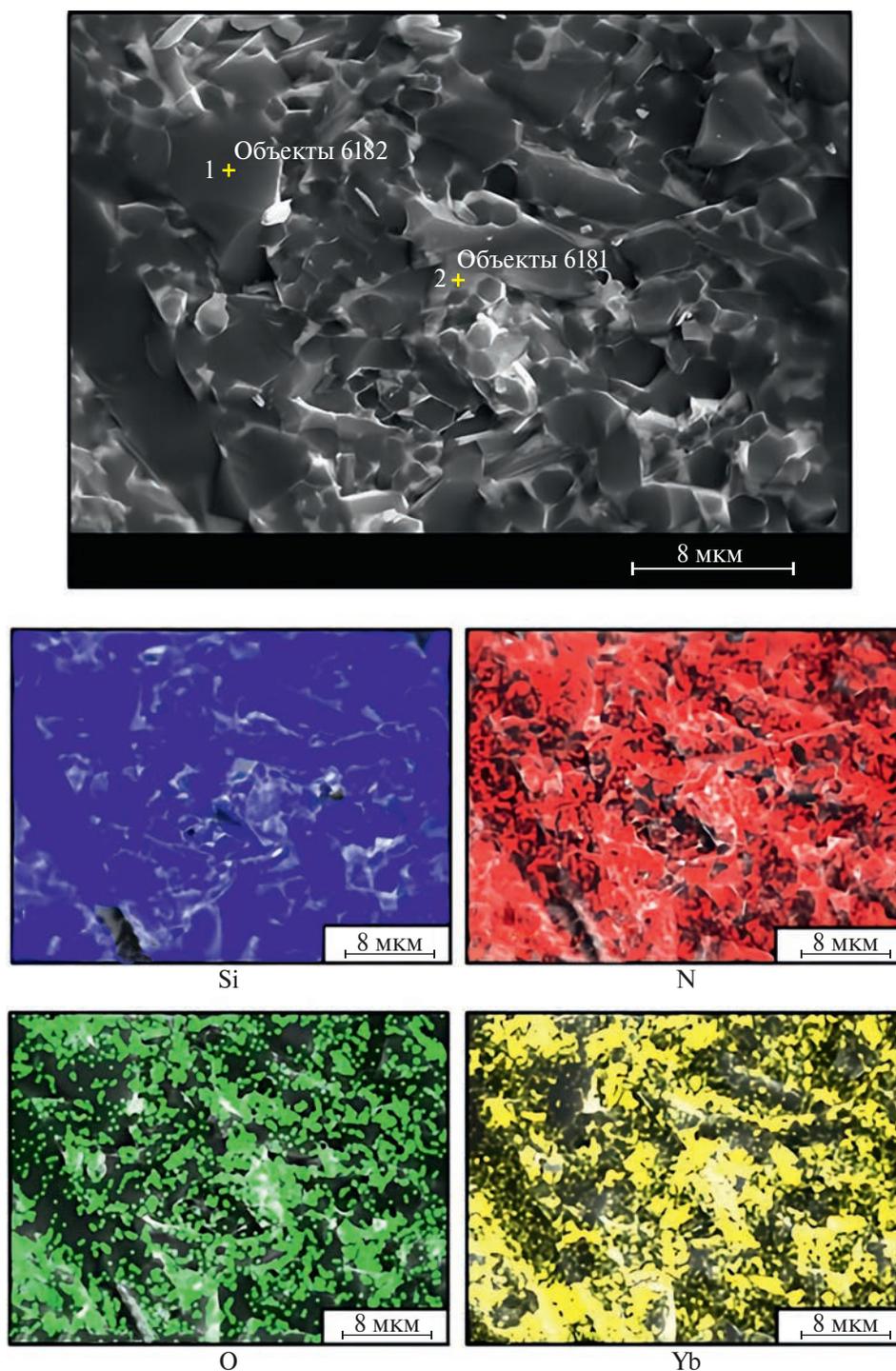


Рис. 3. Микрофотография образца 3 и карты распределения элементов.

на микрофотографии), тогда как Si и N распределены равномерно по всему объему материала.

Точечные спектры образца 3 также приведены на рис. 4, численные данные сведены

в табл. 3. Концентрация кислорода в зерне составляет менее 1% и около 20% – в межзеренной фазе. Содержание иттербия в зерне около 4% и порядка 13% – в межзеренной фазе.

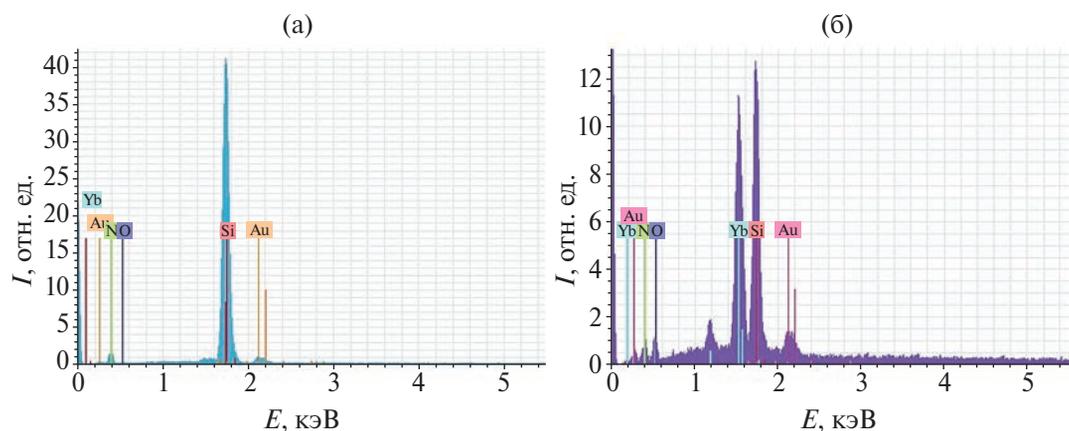
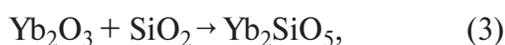


Рис. 4. Рентгеновские спектры образца 3 в точках 1 (а) и 2 (б): 1 – зерно  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 2 – межзеренная фаза.

Таблица 3. Элементный состав зерна  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и межзеренной фазы в образце 3

Элемент	Концентрация, ат. %	
	межзеренная фаза	зерно $\text{Si}_3\text{N}_4$
Si	32.46	49.43
N	33.42	48.93
O	19.38	0.83
Yb	13.56	4.41
Au	1.17	0.81

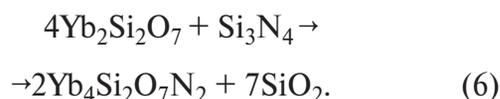
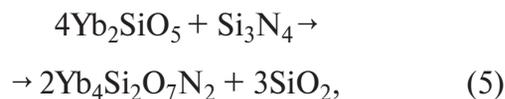
Авторы [18] отмечают, что уплотнение нитрида кремния в процессе спекания обусловлено формированием жидкой фазы в системе  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ , которое становится заметным, начиная с температуры 1650°C. При дальнейшем повышении температуры со временем растет степень уплотнения материала до образования плотного нитрида кремния с межзеренной фазой  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  (реакция (2)). В то же время известно, что при формировании жидкой фазы идет образование силикатов иттербия за счет взаимодействия спекающей добавки с пленкой оксида кремния согласно реакциям



Оба силиката обнаруживаются на рентгенограммах (рис. 2), при этом интенсивность

соответствующих пиков растет с увеличением содержания спекающей добавки.

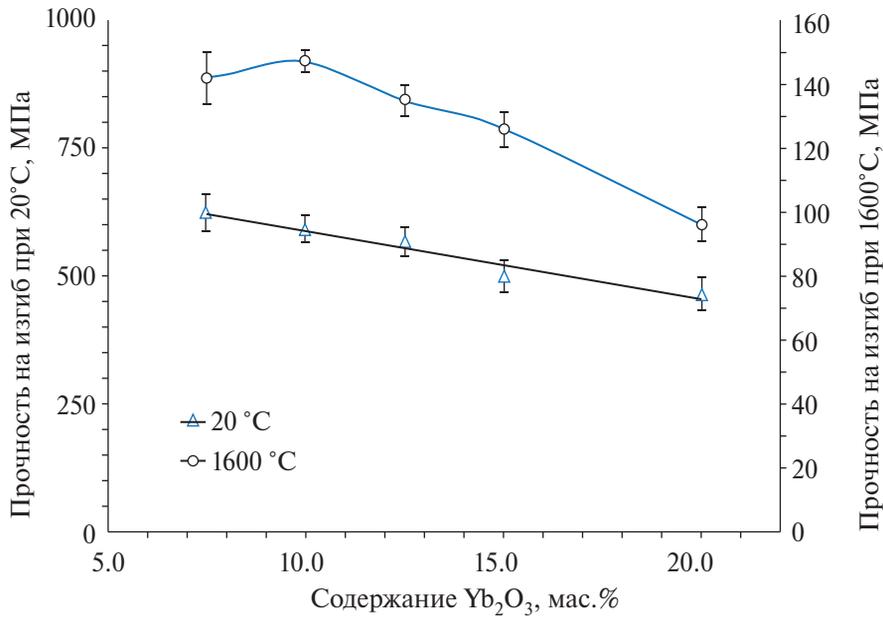
При повышении температуры до 1800–1900°C силикаты иттербия взаимодействуют с нитридом кремния, присоединяя азот из молекулы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Возможные реакции представлены ниже:



Результаты, полученные в ходе настоящего исследования, согласуются с данными работы [21], в которой при спекании  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавкой  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при 1900°C основу межзеренной фазы составлял оксинитрид кремния-иттербия состава  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ , а в качестве сопутствующей фазы обнаруживался дисиликат иттербия  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

**Механические свойства.** На рис. 5 представлены зависимости прочности на изгиб от содержания  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре и при 1600°C.

В отличие от работы [19], в которой комнатная прочность образцов горячепрессованного нитрида кремния с содержанием 5–15 мас. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  практически не меняется, прочность спеченного материала по мере увеличения количества добавки линейно снижается. Данная закономерность согла-



**Рис. 5.** Зависимости прочности на изгиб образцов спеченного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавками 7.5–20 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре и при 1600°C.

суется с результатами работы [22], авторы которой получали нитрид кремния с добавкой  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  методом спекания под давлением в атмосфере азота.

При 1600°C прочность керамики с увеличением содержания спекающей добавки с 7.5 до 20 мас.% плавно снижается, за исключением образца с 10 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , для которого наблюдается экстремум со значением прочности  $147 \pm 10$  МПа. Данную закономерность можно объяснить следующим образом: в отличие от  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ , составляющего основу межзеренной фазы полученных образцов, силикаты иттербия, получающиеся как сопутствующая фаза, размягчаются при более низких температурах, что является причиной снижения высокотемпературной прочности нитрида кремния. В ряду образцов 1–5 отмечается рост содержания  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  в межзеренной фазе, который можно наблюдать по интенсивностям соответствующих пиков на рентгенограмме (рис. 2). Образец с 10 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , напротив, содержит пониженное количество силикатов и, следовательно, более стоек к воздействию температуры, что и может быть причиной экстремума на кривой прочности.

Тенденция снижения высокотемпературной прочности с увеличением содержания спекающей добавки в целом характерна для спеченных  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -материалов. Решению данной проблемы посвящено значительное количество работ, направленных на получение композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с минимальным количеством спекающей добавки или на кристаллизацию зернограничной фазы дополнительной термообработкой [23].

На рис. 6 представлены кривые перемещения-нагрузки при 1600°C для спеченного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавками 7.5–20 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Данные кривые указывают на пластический характер деформации и текучесть материала, которая растет с увеличением количества  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Полученная закономерность объясняется следующим образом: основная часть межзеренной фазы представлена кристаллическим оксинитридом кремния-иттербия (рис. 2), доля которого растет с увеличением содержания добавки  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в исходных порошках. Одновременно растет и доля силикатов иттербия, пики которых на дифрактограммах выражены заметно слабее. Согласно [18], наличие кристаллической фазы  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  способствует росту высокотемпературной прочности нитрида кремния за счет более высокой температу-

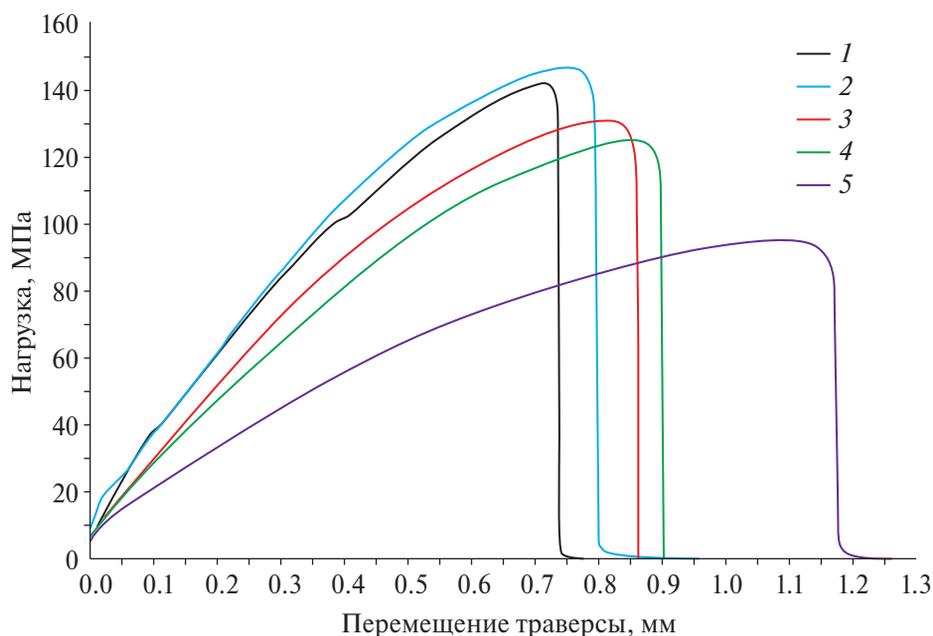


Рис. 6. Диаграмма нагружения-перемещения трассы при испытании прочности на изгиб образцов спеченного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при  $1600^\circ\text{C}$ .

ры плавления и повышенной вязкости расплава  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ , в то время как силикаты иттербия размягчаются при существенно меньших температурах по сравнению с падением прочности нитрида кремния при температурах выше  $1400^\circ\text{C}$ . Кроме того, вязко-пластический характер разрушения образцов 1–5 указывает на неполную кристаллизацию межзеренной фазы и наличие аморфной составляющей по границе зерна, существенно снижающей высокотемпературную прочность материала. При этом на рентгенограммах образцов (рис. 2) характерное гало не наблюдается, что свидетельствует о достаточно малой доле аморфной фазы.

Для полного превращения силикатов иттербия в кристаллический оксинитрид кремния-иттербия необходим более тщательный выбор условий получения: температуры спекания, близкой к температуре плавления  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ , времени выдержки и давления. Другим подходом является использование дополнительной термообработки, заключающейся в длительной выдержке спеченного материала при температурах, близких к температуре плавления межзеренной фазы. При этом достигается кристаллизация межзеренной фазы, суще-

ственно повышается высокотемпературная прочность материала, характер разрушения меняется на “хрупкий” [18]. Тем не менее такой подход имеет теоретическое ограничение: часть жидкой фазы, “запертая” в 3-точечных кармашках, образованных соседними зернами  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , закристаллизовать не удастся [24].

Диаграммы перемещения показывают, что наименьшей деформации при нагружении подвержен образец 1 с минимальным количеством спекающей добавки, что лучше для применения в термонагруженных конструкциях. Однако максимальное значение прочности получено для образца 2 с 10% добавки  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Поэтому добавка 10%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при  $1600^\circ\text{C}$  более предпочтительна.

Изображение скола образца 2 представлено на рис. 7. Микроструктура материала представлена крупными зернами нитрида кремния, соединенными между собой межзеренной фазой (более светлые области). Также видны вытянутые зерна  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  длиной 30–50 мкм, армирующие материал. Темные пятна на рис. 7 представляют собой поры, свидетельствующие о неполном спекании материала.

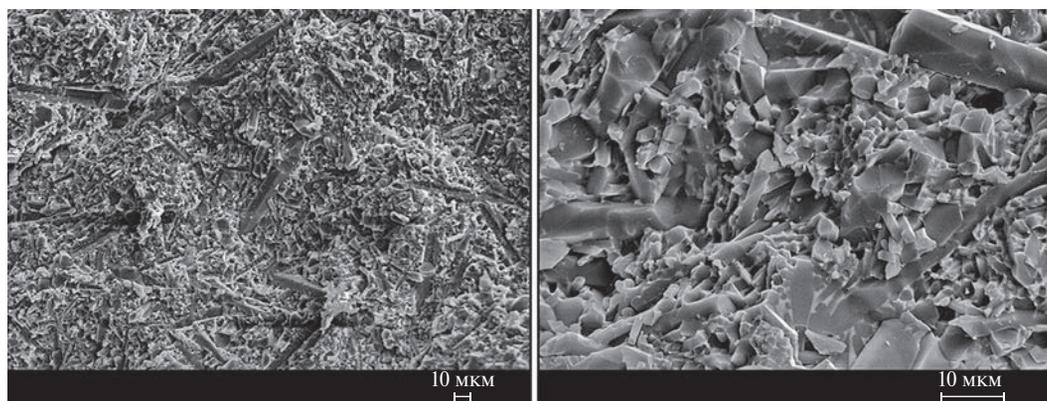


Рис. 7. СЭМ-изображения образца  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики с добавкой 10 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние добавки  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  на фазовый состав и механические свойства спеченного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Все образцы имеют относительную плотность 98.5–99.5% и состоят из  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , что свидетельствует о полноте перехода  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в процессе спекания. Межзеренная фаза главным образом состоит из высокотемпературного соединения  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ , но отличается содержанием сопутствующих фаз  $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$  и  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , количество которых растет с увеличением содержания  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Максимальную прочность на изгиб  $623 \pm 33$  МПа при комнатной температуре имеет образец с наименьшим содержанием  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . С увеличением содержания  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  прочность плавно снижается, зависимость носит линейный характер. При  $1600^\circ\text{C}$  прочность на изгиб также имеет тенденцию к снижению с ростом содержания спекающей добавки, максимальное значение  $147 \pm 10$  МПа получено при содержании 10 мас.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Вязко-пластический характер деформации при  $1600^\circ\text{C}$ , а также текучесть материала, которая растет с увеличением количества добавки  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , указывают на неполную кристаллизацию межзеренной фазы и наличие аморфной составляющей по границе зерна, существенно снижающей его высокотемпературную прочность. Прочность  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при  $1600^\circ\text{C}$  также снижают силикаты иттербия, присутствующие в качестве сопутствующих фаз и размягчающиеся при температурах выше  $1400^\circ\text{C}$ . Для полного превраще-

ния силикатов иттербия в кристаллический  $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$  необходим более тщательный выбор условий спекания: температуры, времени выдержки и давления, что является предметом дальнейшего исследования.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984. 136 с.
2. Исследование нитридов / под. ред. Самсонова Г.В. Киев: ИПМ АН УССР, 1975. 226 с.
3. Katz R.N. Commercial Applications of Silicon Nitride Based Ceramics // Mater. Technol. 1993. V. 8. № 7–8. P. 142–148. <https://doi.org/10.1080/10667857.1993.11784967>
4. CeramTec Industrial [Электронный ресурс] URL: <https://www.ceramtec-industrial.com/en/materials/silicon-nitride> (дата обращения: 21.05.2024).
5. Klemm H. Silicon Nitride for High-Temperature Applications // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 6. P. 1501–1522. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03839.x>
6. van Roode M., Ferber M.K., Richerson D.W. Ceramic Gas Turbine Design and Test Experience: Progress in Ceramic Gas Turbine Development. V. I. N. Y.: ASME PRESS, 2002. 722 p.
7. van Roode M., Ferber M.K., Richerson D.W. Ceramic Gas Turbine Component Development and Characterization: Progress in Ceramic

- Gas Turbine Development. V. II. N. Y.: ASME PRESS, 2003. 775 p.
8. *Kingery W.D.* Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory // *J. Appl. Phys.* V. 30. 1959. P. 301–306. <https://doi.org/10.1063/1.1735155>
  9. *Svoboda J., Riedel H., Gaebel R.* A Model for Liquid Phase Sintering // *Acta Mater.* 1996. V. 44. № 8. P. 3215–3226.
  10. *German R.M.* Liquid Phase Sintering. N.Y.: Springer, 1985. P. 244. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3599-1>
  11. *Weiss J., Kaysser W.A.* Liquid Phase Sintering // *Prog. Nitrogen Ceram.* 1983. V. 65. P. 169–186.
  12. *Riley F.L.* Silicon Nitride and Related Materials // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 2. P. 245–265. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2000.tb01182.x>
  13. *Nishimura T., Guo S., Hirotsuki N., Mitomo N.* Improving Heat Resistance of Silicon Nitride Ceramics with Rare-Earth Silicon Oxynitride // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2006. V. 114. № 11. P. 880–887. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.880>
  14. *Yoshida M., Tanaka K., Kubo T, Terazono H., Tsuruzono S.* Development of Ceramic Components for Gas Turbine Engine (CGT302) // *Am. Soc. Mech. Enj.* 1998. P. 8. <https://doi.org/10.1115/98-GT-398>
  15. *Ohji T.* Long-term Tensile Creep Behavior of Highly Heat-resistant Silicon Nitride for Ceramic Gas Turbines // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 2001. V. 22 [3]. P. 159–166. <https://doi.org/10.1002/9780470294680.ch18>
  16. *Торопов Н., Бондарь И., Лазарев А., Смолин Ю.* Силикаты редкоземельных металлов и их аналоги. М.: Наука, 1971. 230 с.
  17. *Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.* Phase Diagrams for Ceramists // *J. Am. Ceram. Soc.* 1964. 601 p.
  18. *Nishimura T., Mitomo M., Suematsu H.* High Temperature Strength of Silicon Nitride Ceramics with Ytterbium Silicon Oxynitride // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12. № 1. P. 203–209. <https://doi.org/10.1557/JMR.1997.0027>
  19. *Park H., Kim H., Niihara K.* Microstructural Evolution and Mechanical Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  as a Sintering Additive // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. № 3. P. 750–756. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1997.tb02892.x>
  20. *Самсонов Г.В. и др.* Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
  21. *Zhu X., Hirao K., Ishigaki T., Sakka Y.* Potential Use of Only  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  in Producing Dense  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramics with High Thermal Conductivity by Gas Pressure Sintering // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2010. V. 11. № 6. P. 11. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/11/6/065001>
  22. *Hoffmann M.J.* High-temperature Properties of Yb-containing  $\text{Si}_3\text{N}_4$  // NATO ASI Series. Series E: Applied Sciences. V. 276: Tailoring of mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics / Eds. Hoffmann M. J., Petzow G. Dordrecht: Kluwer, 1993. P. 233–244.
  23. *Clarke D.R., Lange F.F., Schnittgrund G.D.* Strengthening of a Sintered Silicon Nitride by a Post-Fabrication Heat Treatment // *J. Am. Ceram. Soc.* 1982. V. 65. № 4. P. 51–53. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.1982.tb10415.x>
  24. *Raj R., Lange F.F.* Crystallization of Small Quantities of Glass (or a Liquid) Segregated in Grain-boundaries // *Acta Metall.* 1981. V. 29. № 12. P. 1993–2000. [https://doi.org/10.1016/j.0001-6160\(81\)90036-5](https://doi.org/10.1016/j.0001-6160(81)90036-5)