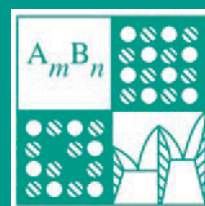




НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 9–10, 2024

- Материалы на основе катион-замещенных трикальцийфосфатов
И. В. Фадеева, Д. В. Дейнеко, И. И. Преображенский, В. Н. Лебедев 1039
- Особенности роста кристаллов Cd_3As_2 методом вертикального парогазового транспорта и их свойства
Ю. Б. Нечушкин, А. И. Риль, Л. Н. Овешников, А. Б. Давыдов, М. Г. Васильев, С. Ф. Маренкин 1082
- Термодинамический анализ выращивания монокристаллов Fe:ZnSe из паровой фазы
В. И. Козловский, Ю. В. Коростелин 1093
- Особенности изменения электрофизических свойств при фазовом переходе кристалл–расплав в объемном $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$
П. И. Лазаренко 1100
- Влияние отжига на электропроводность и коэффициент термо-ЭДС кристаллов PbTe , SnTe и $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$
Г. З. Багиева, А. Ш. Абдинов, Т. Д. Алиева, Д. Ш. Абдинов 1111
- Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиций в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{–Yb}_2\text{O}_3$
В. В. Загоржевский, И. А. Шибиков, И. Д. Ковалев, Н. И. Мухина 1117
- Стандартные энтальпии образования Te_2MoO_7 и ZnMoTeO_6
О. А. Замятин, Д. А. Лексаков, З. К. Носов, И. Г. Федотова, М. В. Краснов, Е. М. Титова, А. А. Сибиркин 1127
- Оптическая керамика MgO , полученная горячим прессованием с использованием LiF
С. С. Балабанов, А. В. Беляев, В. А. Кошкин, Д. А. Пермин 1136
- Электрофизические свойства, прочность и структура керамики ВК94-1, полученной с использованием метода распылительной сушки высококонцентрированной суспензии
И. Е. Голубева, А. И. Ситников, А. А. Атапин, А. Н. Гордиенко, Т. Ю. Коломиец, А. А. Коновалов, А. В. Шокодько, К. А. Солнцев 1146

Особенности теплофизических свойств сегнетокерамики $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$
с нанополярной структурой

С. Н. Каллаев, А. Г. Бакмаев, З. М. Омаров, К. Борманис

1158

Использование электроискрового спекания для компактирования керамометаллических
композитов на основе сплавов ванадия

*Ю. Н. Беспалко, С. Н. Харина, Е. А. Супрун, Т. А. Кригер, М. А. Есиков, И. С. Батраев,
Д. В. Дудина, В. А. Садыков*

1166

УДК 615.46

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАТИОН-ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ

© 2024 г. И. В. Фадеева^{1, *}, Д. В. Дейнеко^{2, 3}, И. И. Преображенский⁴, В. Н. Лебедев²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

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

³Лаборатория арктической минералогии и материаловедения Кольского научного центра
Российской академии наук, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

⁴НИЦ "Курчатовский институт", пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

*e-mail: fadееva_inna@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 30.04.2024 г.

Принята к публикации 30.04.2024 г.

Настоящий обзор посвящен синтезу трикальцийфосфатов и гидроксиапатитов, допированных ионами серебра, стронция, цинка, магния, железа, меди, марганца, гадолиния, калия, натрия, силиката, одновременно двумя из вышеперечисленных ионов, а также получению, изучению фазового состава, микроструктуры и поведения в модельных жидкостях организма керамики, кальцийфосфатных цементов и композиционных материалов с полимерами, использующимися в медицине (метилцеллюлоза, альгинат натрия, поливинилпирролидон, полилактид).

Ключевые слова: фосфаты кальция, серебро, стронций, цинк, магний, железо, медь, марганец, гадолиний, калий, натрий, силикат, двойное замещение, керамика, кальцийфосфатные цементы, композиционные материалы, полимеры

DOI: 10.31857/S0002337X24090012, EDN: LMOVJG

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к катион-замещенным фосфатам кальция возрос в последние годы в связи с тем, что их активно используют для изготовления материалов медицинского назначения для восстановления костных тканей, поврежденных в результате травм и обширных операций, связанных с частичной утратой кости. Наиболее перспективным является регенеративный подход к лечению, в результате которого организм самостоятельно восстанавливает утраченные фрагменты костной ткани [1]. Наиболее важным аспектом является скорость биорезорбции матрикса, которая должна быть сравнима со скоростью образования новой костной

ткани. Показано [2], что материалом матрикса, наиболее подходящим по скорости биорезорбции, является трикальцийфосфат (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Скорость резорбции ТКФ в организме превосходит скорость резорбции гидроксиапатита [3], однако все же оказывается меньше скорости образования новой костной ткани. Увеличить скорость биорезорбции керамики из ТКФ можно несколькими способами: уменьшением размера зерна керамики с одновременным увеличением пористости или химической модификацией ТКФ, а именно частичным замещением ионов кальция в структуре ТКФ на катионы других элементов. В результате такого замещения в кристаллической ре-

шетке ТКФ возникают локальные напряжения, приводящие к ее деформации и увеличивающие скорость резорбции замещенного ТКФ [4–7]. Кроме того, присутствие в материале допирующих ионов придает материалу полезные свойства. Так, благодаря присутствию ионов с антибактериальными свойствами – серебра, цинка, меди, железа, марганца, церия, гадолиния, силиката, перманганата, ванадата – материал приобретает антибактериальную активность. Материалы из стронций-замещенного ТКФ улучшают клеточную пролиферацию на их поверхности. В последние годы были получены и охарактеризованы двойные замещенные ТКФ, в которых каждый из допирующих ионов вносит свой вклад в модификацию свойств ТКФ.

СЕРЕБРО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Были синтезированы серебро-замещенные ТКФ с различным содержанием серебра [8–10]. Показано, что токсический эффект проявляется при концентрации серебра более 0.5 мас.%. Представлены результаты исследований *in vitro* серебросодержащего ТКФ (Ag-ТКФ). Установлено, что биоматериал не проявляет радикалообразующей активности. Ag-ТКФ оказывает бактериостатическое действие на *Staphylococcus haemolyticus* и *Escherichia coli*. Доказан дозозависимый эффект Ag-ТКФ в отношении антибактериальных и цитотоксических свойств. Установлено, что ТКФ с расчетным замещением 0.5 мас.% характеризуется умеренной цитотоксичностью при сохранении антибактериальных свойств.

Из Ag-ТКФ были изготовлены спейсеры для фиксации коленного сустава [11]. Установка артикулирующего спейсера с антибактериальным химиопрепаратом (Ag-ТКФ) позволяет эффективно купировать воспаление, создать депо антибиотика до следующего этапа хирургической реабилитации, сохранить анатомо-функциональные взаимоотношения в суставе и конечности. Сочетание этих факторов позволяет обеспечить оптимальные условия для проведения замены сустава при условии ремиссии воспаления. Эффективность таких оператив-

ных вмешательств составляет 87–94.2%, что позволяет назвать их “золотым стандартом” в лечении поздней глубокой перипротезной инфекции, но совершенствование технологий производства компонентов спейсеров с разработкой современных антибактериальных покрытий может увеличить эффективность оперативных вмешательств.

Из серебро-замещенного ТКФ были изготовлены покрытия на титановые имплантаты для увеличения биосовместимости последних и улучшения их остеоинтеграции с окружающей костной тканью [12]. Для борьбы с инфекциями и содействия интеграции предлагаются наноструктурированные антибактериальные и биоактивные тонкие пленки, впервые полученные методом ионизированного струйного осаждения (ИД) мишеней из замещенного серебром ТКФ на титане. Охарактеризованы морфология, состав и механические свойства покрытий, подтверждена концепция биосовместимости. Антимикробная эффективность исследована против четырех грамположительных и грамотрицательных бактериальных штаммов и против грибка *C. albicans* путем исследования модификаций роста планктонных бактерий в отсутствие и в присутствии серебра. Затем для всех бактериальных штаммов проверена способность пленки ингибировать бактериальную адгезию. Результаты показывают, что ИД позволяет точно контролировать состав и морфологию пленок, а также наносить пленки с подходящими механическими свойствами. Биологические исследования показывают хорошую эффективность против кишечной палочки, золотистого стафилококка, синегнойной палочки, энтерококка *faecalis* и против грибка *Candida albicans* с доказательствами значительного снижения адгезии бактериальных клеток. Для мезенхимальных стволовых клеток, полученных из жировой ткани лошадей (ADMSC), не обнаружено цитотоксических эффектов, поскольку не происходит снижения жизнеспособности клеток и не обнаружено вмешательство в дифференцировку клеток в направлении остеогенной линии в присутствии серебра (рис. 1).

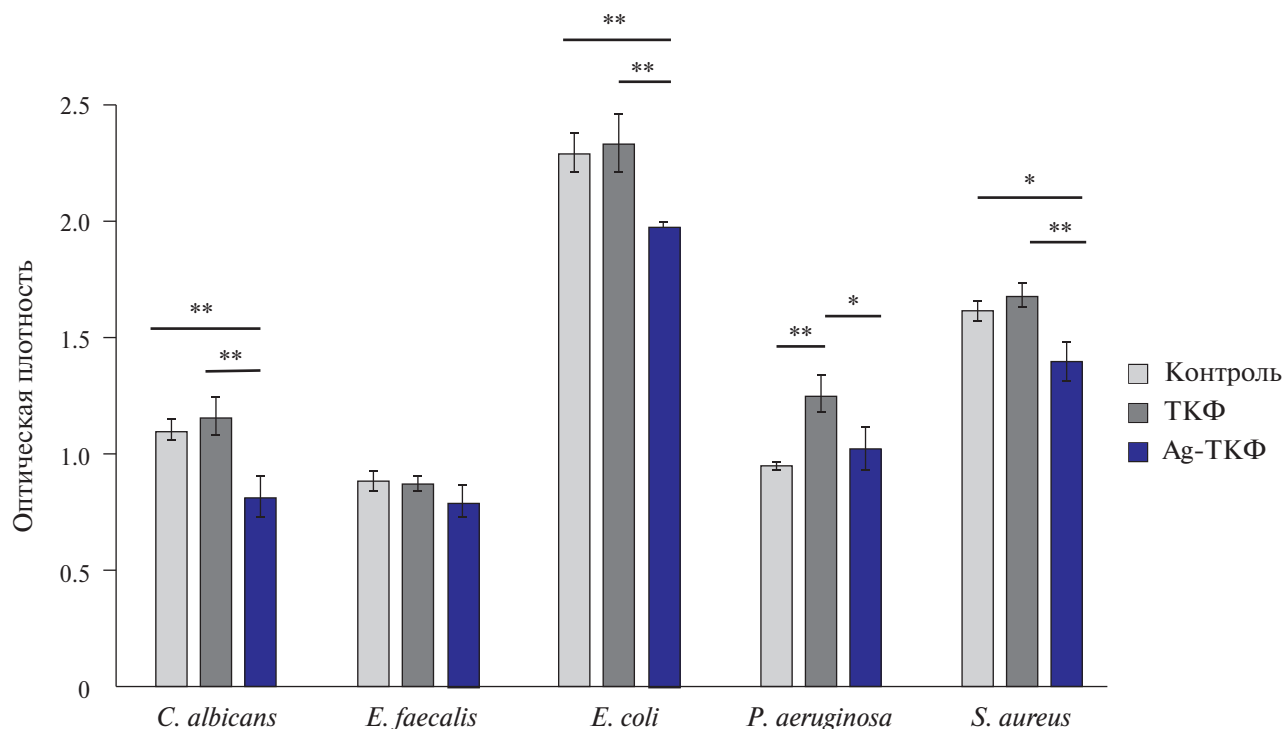


Рис. 1. Результаты антимикробных испытаний культур четырех бактериальных возбудителей и гриба *C. albicans* на пластинках Ti в присутствии и в отсутствие (CTR-контроль) Ag-ТКФ или ТКФ [12].

Наоборот, благодаря наноструктурированию и биомиметическому составу покрытия из ТКФ способствуют жизнеспособности клеток, в том числе при замещении серебром. Эти результаты показывают, что наноструктурированные покрытия, замещенные серебром, перспективны для применения в ортопедических имплантатах.

Кальцийфосфатные цементы (КФЦ) с антибактериальными свойствами востребованы в хирургии. В [13] с помощью энергодисперсионного фазового анализа изучено несколько составов серебрясодержащих цементов (0, 0.6 и 1.0 мас.% Ag). Частичное превращение фазы β -ТКФ в дикальцийфосфат дигидрат ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ДКФД) происходило во всех исследованных цементных системах.

В исходных цементных порошках обнаружено серебро в виде металла, тогда как в КФЦ-Ag с 0.6 и 1.0 мас.% Ag был обнаружен $\text{CaAg}(\text{PO}_3)_3$, а металлическое серебро отсутствовало.

Цемент, не содержащий серебра, имел прочность при сжатии 6.5–1.0 МПа, в то

время как для легированных серебром цементов с 0.6 и 1.0 мас.% Ag приведенные значения прочности при сжатии составили 4.0 и 1.5 МПа соответственно. Выделение ионов серебра из КФЦ-Ag с 0.6 и 1.0 мас.% Ag, измеренное с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии, соответствует средним значениям 25 и 43 мкг/л соответственно, выход на плато наблюдается через 15 дней. Антибактериальный тест показал ингибирующий эффект в отношении патогенной кишечной палочки для цементов с содержанием серебра 0.6 и 1.0 мас.%, причем лучшие показатели наблюдаются у цемента с более высоким его содержанием.

Было показано, что добавление противомикробных агентов [14] улучшает прочность при изгибе традиционного костного цемента из полиметилметакрилата (ПММА), в то время как значения предела текучести демонстрируют снижение.

Костный цемент с добавлением противомикробного агента показал хорошую биосовместимость и возможность пролиферации остеобластов (тест МТТ) наряду с низким уровнем цитотоксичности (тест ЛДГ).

В статье [15] показано, что эфирное масло мяты перечной, включенное в гидроксипатит, гентамицин и наночастицы серебра, включенные в керамическое стекло, ингибировали рост бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 и *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853.

В обзоре [16] проведен всесторонний анализ современного состояния покрытий на основе полипропилена, легированных ионами серебра, меди и цинка, для ортопедических и зубных имплантатов. В частности, оценивается влияние этих ионов на физико-химические, механические и биологические свойства кальций-фосфатных покрытий.

Для борьбы с инфекцией предлагаются наноструктурированные антибактериальные и биоактивные тонкие пленки, впервые полученные методом лазерной абляции Ag-ТКФ на поверхности титана [12]. Охарактеризованы морфология, состав и механические свойства покрытий и показана концепция биосовместимости. Для всех штаммов бактерий также изучена способность пленки ингибировать бактериальную адгезию.

На рис. 2б приведены теоретические и экспериментальные значения брэгговских углов для мишеней Ag-ТКФ, экстраполированные из литературных данных (β -ТКФ,

PCPDF #70-2065) и из экспериментальной дифракционной картины соответственно.

Формируется однородное покрытие Ag-ТКФ на подложке кремния без образования трещин (рис. 3а, г, е) [12]. На подложках Si в течение 20 и, в основном, 30 мин формируются более крупные кластеры (показано стрелкой на рис. 3е).

Сравнение роста пленок на подложках Si и Ti (рис. 3 и 4) показывает, что все пленки независимо от подложки и времени осаждения являются наноструктурированными, поскольку они состоят из наноразмерных сферических агрегатов, но определяющим фактором для морфологии поверхности является время осаждения. Увеличение времени осаждения до 20 мин, как для подложек Si, так и для Ti, приводит к образованию более крупных кластеров, увеличивая шероховатость поверхности и приводя к более высокой дисперсии в диаметре глобул. Этот эффект немного лучше виден для подложки Ti, хотя между субстратами не обнаружено существенных различий. С увеличением времени осаждения от 20 до 30 мин размеры агрегатов остаются практически неизменными, в то время как неоднородность уменьшается для обоих субстратов. Кроме того, по сравнению с Ti осаждение на Si приводит к образованию более крупных агрегатов и кластеров, что указывает на существенное влияние состава и топографии подложки на

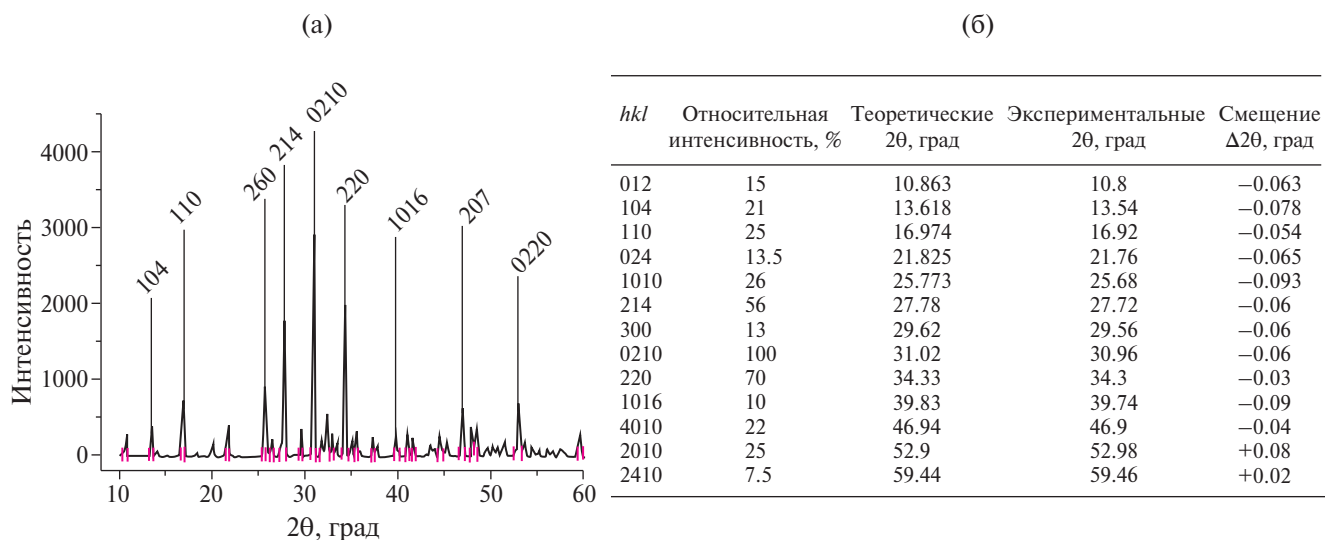


Рис. 2. Рентгенограмма порошка Ag-ТКФ (пики идентифицированы с помощью картотеки PCPDF #70-2065) (а) и данные рентгеновской порошковой дифракции Ag-ТКФ (б).

характеристики покрытий и более высокую однородность при нанесении на шероховатые подложки.

Шероховатость и АСМ-изображения показаны на рис. 5. Среднеквадратичные значения шероховатости 52 ± 6 , 69 ± 27 и 78 ± 16 нм измерены для времени осаждения 10, 20 и 30 мин. Для всех образцов обнаружена высокая шероховатость, которая увеличи-

вается с увеличением времени осаждения. Кроме того, данные АСМ, полученные через 20 мин, указывают на наличие изолированных агрегатов большего диаметра (рис. 5д). Наличие этих агрегатов существенно влияет на изменение шероховатости образца, о чем свидетельствует высокое стандартное отклонение на зависимости шероховатости от времени нанесения (рис. 5а).

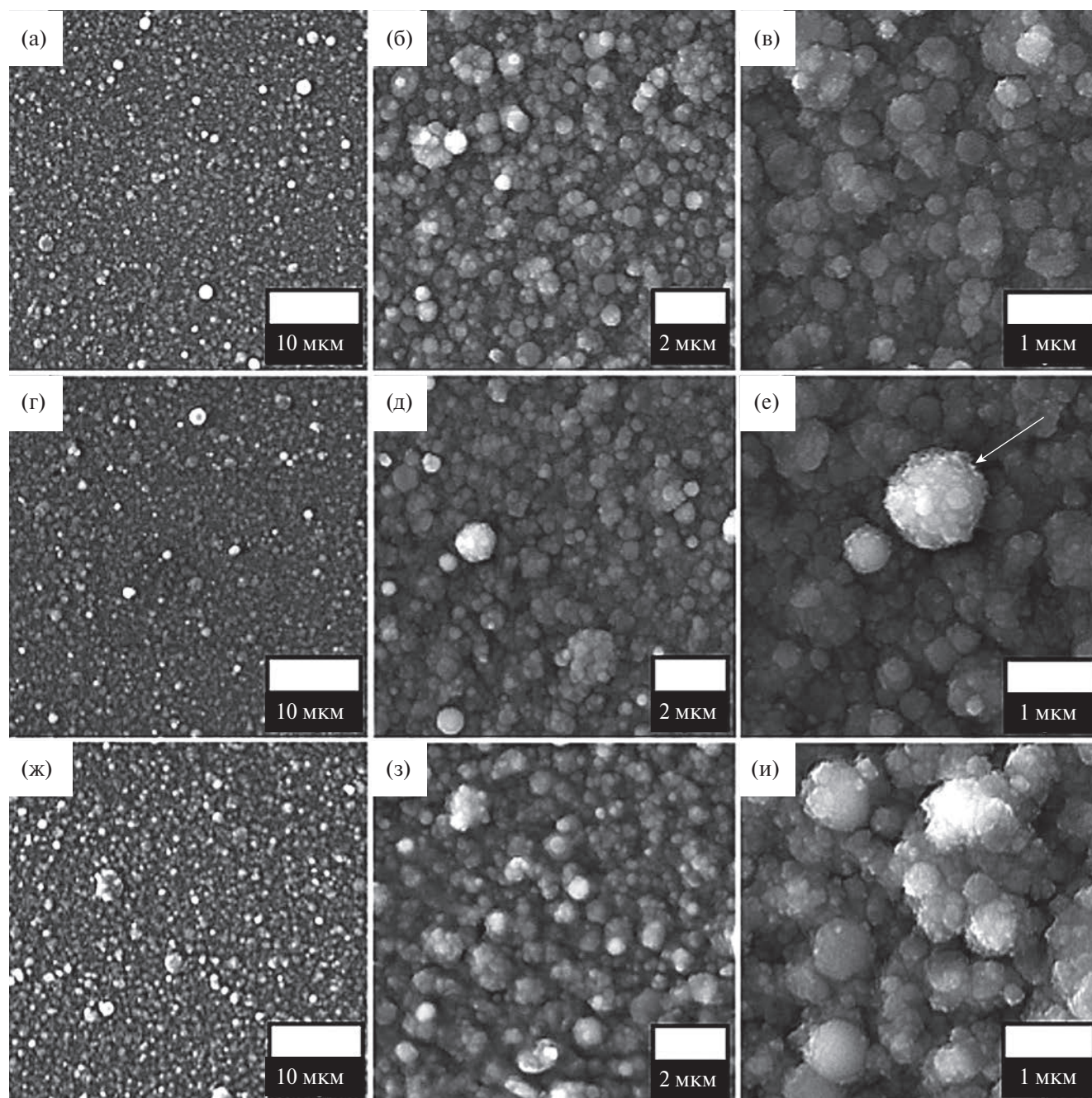


Рис. 3. Морфология поверхности тонких пленок Ag-ТКФ на пластинах Si после осаждения в течение 10 (а–в), 20 (г–е) и 30 мин (ж–и) [12].

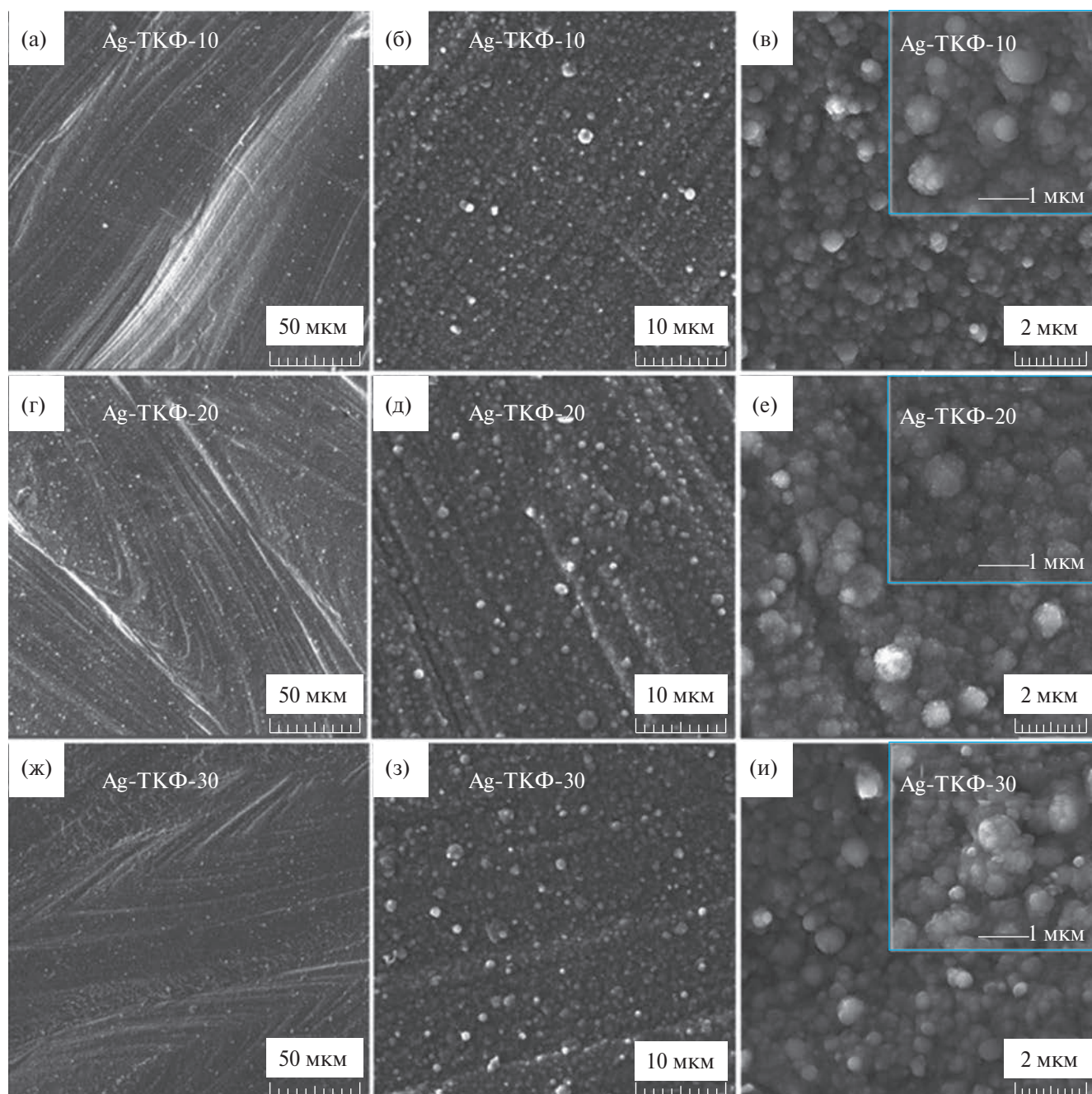


Рис. 4. Морфология поверхности тонких пленок на дисках из сплава Ti после 10 (а–в), 20 (г–е), 30 мин (ж–и) осаждения.

Биоактивные покрытия фосфатов кальция (**ФК**), содержащие Ag или Sr-Si, были получены методом микродугового оксидирования (**МДО**) [17]. Для синтеза покрытий, содержащих Sr-Si, использовали кислотный электролит, а для формирования покрытий, содержащих Ag, – щелочной электролит. Формирование покрытий происходило при различных приложенных напряжениях,

и свойства покрытий существенно различались. Толщина покрытия Sr-Si-ФК экспоненциально увеличивалась с течением времени МДО, в то время как толщина покрытия Ag-ФК увеличивалась линейно.

Толщина и шероховатость у покрытий без допантов были ниже, чем в покрытиях Ag-ФК и Sr-Si-ФК. Таким образом, элементы Ag, Sr и Si участвовали в плаз-

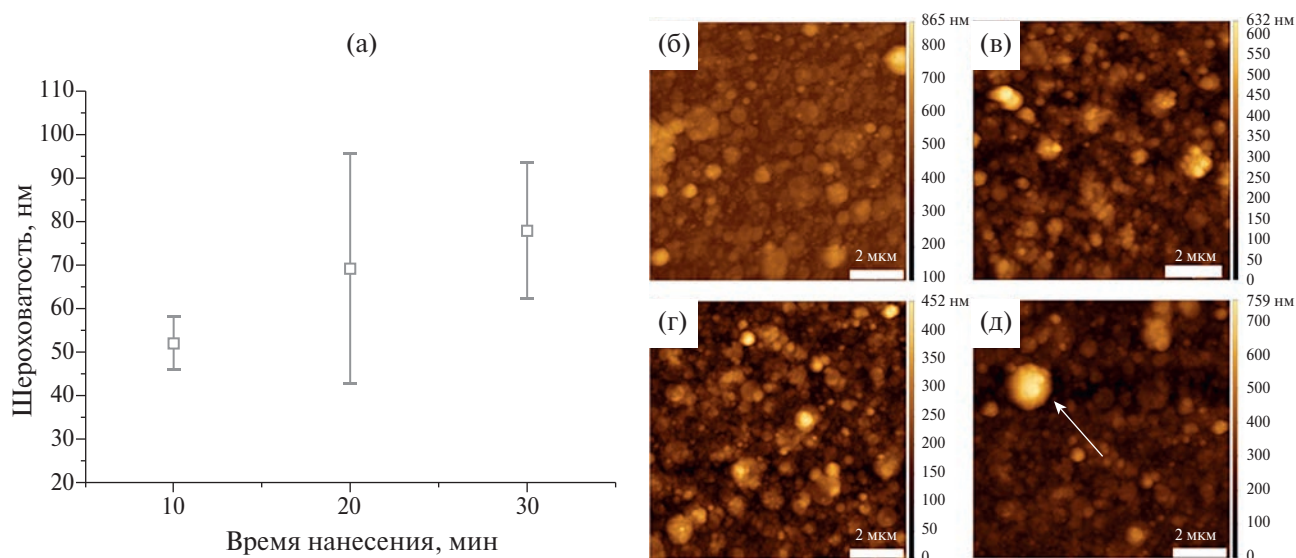


Рис. 5. Шероховатость (а) и АСМ-изображения (б–д) образцов в зависимости от времени осаждения; на изображениях б и в – топография поверхности образцов, нанесенных в течение 10 и 30 мин (Si-10 и Si-30) соответственно; на изображениях г, д – топография поверхности Si-20, стрелка на рисунке (д) указывает на более крупные скопления, уже наблюдаемые FEG-SEM, определяющие изменение шероховатости образца [12].

мохимических реакциях формирования микродуговых покрытий и интенсифицировали их.

Покрyтия Ag-ФК содержали равномерно распределенные поры и изометрические частицы β-ТКФ. На поверхности покрытий Sr-Si-ФК наблюдались сфероидальные элементы и открытые поры.

Фазовый состав покрытий Ag-ФК включал следующие кристаллические фазы: β-ТКФ, α-ТКФ, ГА, TiO₂ (анатаз, рутил). Покрyтия Sr-Si-ФК, нанесенные при 200 В, имели аморфную структуру. При увеличении приложенного напряжения до 350 В структура покрытий из аморфной трансформировалась в аморфно-кристаллическую. При этом образовывались Ca₂P₂O₇, CaHPO₄ и TiO₂ (анатаз, рутил).

Плазменно-химическим методом на поверхность титана нанесены покрытия из серебросодержащих ТКФ [18]. Микроструктура поверхности покрытий из серебросодержащих ГА и ТКФ представлена на рис. 6.

Покрyтия Ag-ГА, полученные плазменным напылением, состоят из частиц круглой плоской формы размером 10–100 мкм и наночастиц. На поверхности частиц наблюдаются поры правильной формы. По-

крытие Ag-ТКФ образовано мелкими частицами круглой формы размером до 60 мкм. На поверхности покрытия обнаруживаются наночастицы размером до 50 мкм. Покрyтия обоих типов обладают гидрофильными свойствами. Адгезия покрытия из Ag-ТКФ почти вдвое прочнее, чем Ag-ГА. Полученные покрытия представляют интерес как антимикробные для внутрикостных эндопротезов, а также для стоматологических и ортопедических целей.

Разработаны [19] костные цементы из фосфата магния и кальция (МКФЦ) на основе фаз струвита и ньюберита, обладающие антибактериальными свойствами благодаря присутствию ионов Ag⁺. При увеличении концентрации Ag⁺ от 0.5 до 1.0% существенно улучшаются механические свойства цементов: достигается прочность при сжатии 41 ± 2 МПа, при этом увеличивается зона ингибирования до 8 мм (тест на диффузию) против *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* без токсичности по отношению к клеткам MG-63 *in vitro*. Анализы образцов МКФЦ после выдерживания в жидкости Кокубо, содержащей ионы серебра, показали образование покрытий на поверхности цемента, соответствующих фазе мерриллита, а через 28 дней выдерживания – фазе бобьеррита.

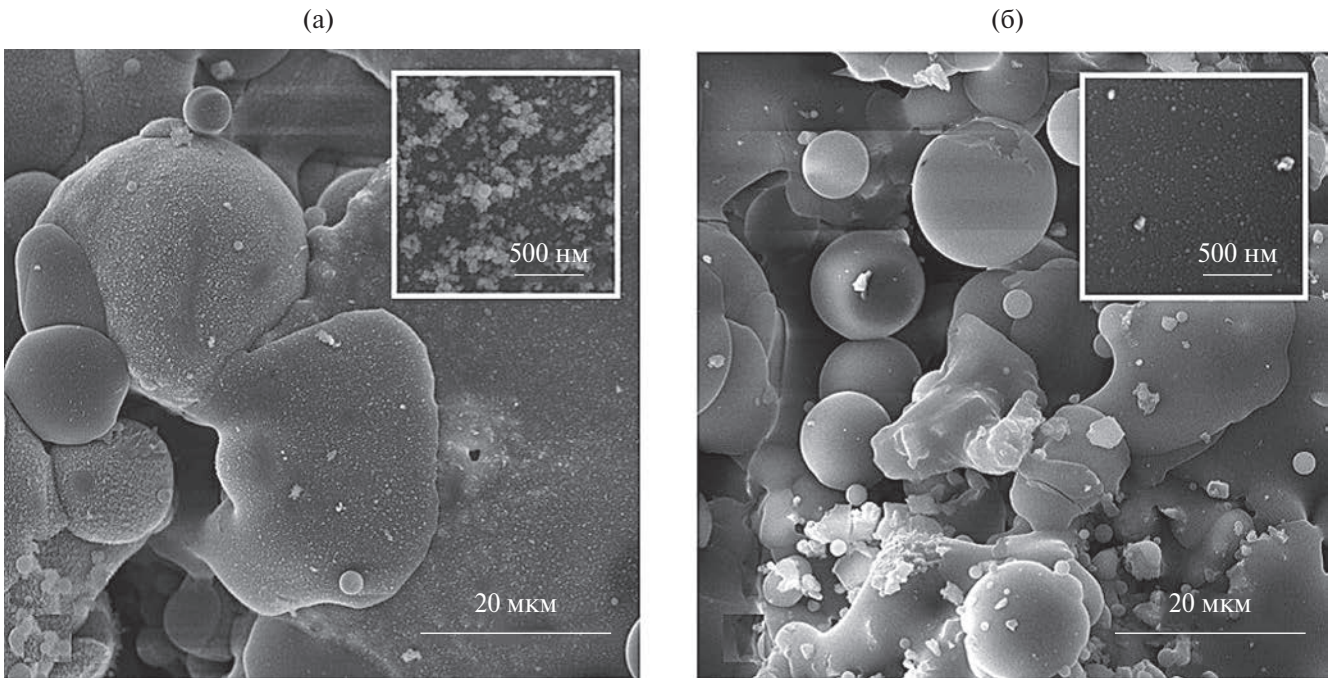


Рис. 6. Микроструктура поверхности титана после нанесения покрытий из серебросодержащего ГА (а), серебросодержащего ТКФ (б).

Гистологическое исследование и анализ микро-КТ показали, что недавно разработанные МКФЦ являются osteoconductive, биоразлагаемыми и могут использоваться в качестве заменителя кости.

ЦИНК-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Цинксодержащий бруситовый цемент на основе цинк-замещенного β -ТКФ описан

в [20, 21]. Исследованы начальный и конечный фазовый состав (рис. 7), время схватывания, морфология, эволюция pH и прочности при сжатии цементов на основе β -ТКФ и Zn-ТКФ.

После выдержки цементов в течение 60 суток в физиологическом растворе их фазовый состав представлен бруситом и апатитом (рис. 7а, дифрактограмма 2). Установлена

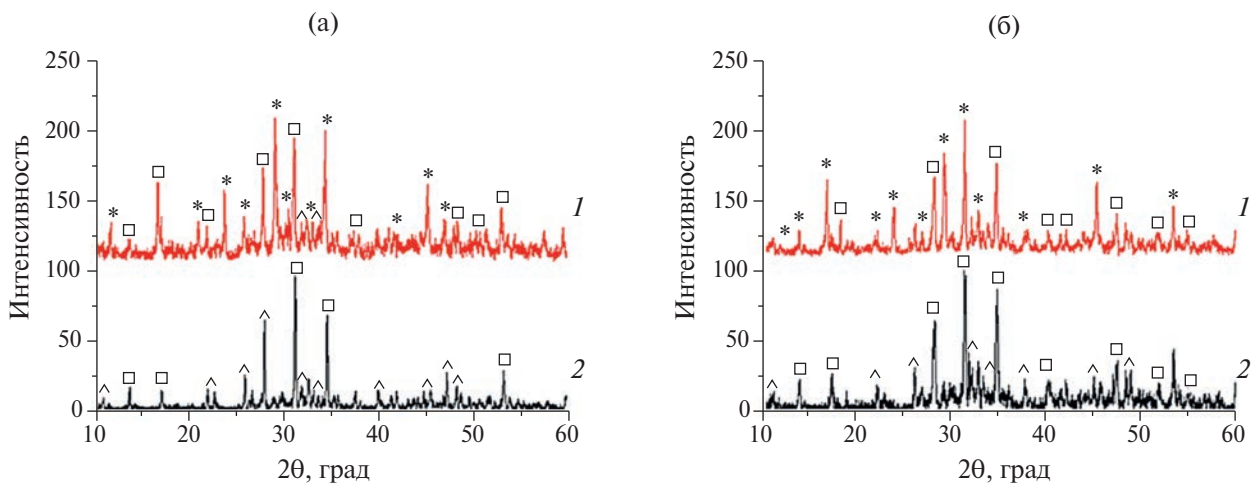


Рис. 7. Дифрактограммы цементов на основе ТКФ (а) и Zn-ТКФ (б) до (1) и после (2) выдерживания в физиологическом растворе: * – β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) (card [09–169]), □ – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (брусит) (card [72–713]), ^ – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) (card [72–1243]) [21].

антибактериальная активность цемента в отношении *Enterococcus faecium*, *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*. Доказано отсутствие цитотоксичности цемента на клетках фибробластов мыши NCTC L929. Разработанные цементы перспективны для применения в ортопедии и травматологии.

Разработан цинксодержащий магний-кальций-фосфатный цемент (Zn-МКФЦ) [22]. Были получены и исследованы цементные порошки с соотношением $(Ca + Mg) / P = 2$, легированные Zn^{2+} в количестве 0.5 и 1.0 мас. %.

Исследование ИК-спектров цементных порошков показало присутствие полос, отнесенных к колебаниям фосфатных, нитратных и карбонатных групп (рис. 8).

После смешивания с цементной жидкостью исследовали структурно-фазовый состав, морфологию (рис. 9), время схватывания, прочность при сжатии, растворимость,

антибактериальную активность и поведение цементных материалов *in vitro*.

Высокая прочность при сжатии 48 ± 5 МПа была достигнута для цемента с 1.0 мас. % Zn. При перемешивании цементного теста заметной термической реакции не обнаружено.

Цементы характеризуются кислотностью, близкой к нейтральной, при выдержке в растворе более одних суток. Значение pH образцов с 40 мол. % Mg после 24 суток выдержки в дистиллированной воде составляет 7.2. Благодаря введению Zn^{2+} цементы проявляли антибактериальную активность в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* с диаметром зоны ингибирования до 8 мм. Биологические исследования подтвердили, что разработанный цемент является цитосовместимым и перспективным в качестве потенциального заменителя кости в реконструктивной хирургии.

Исследованы композиционные материалы из КФЦ с полимерами [23–26]. В рабо-

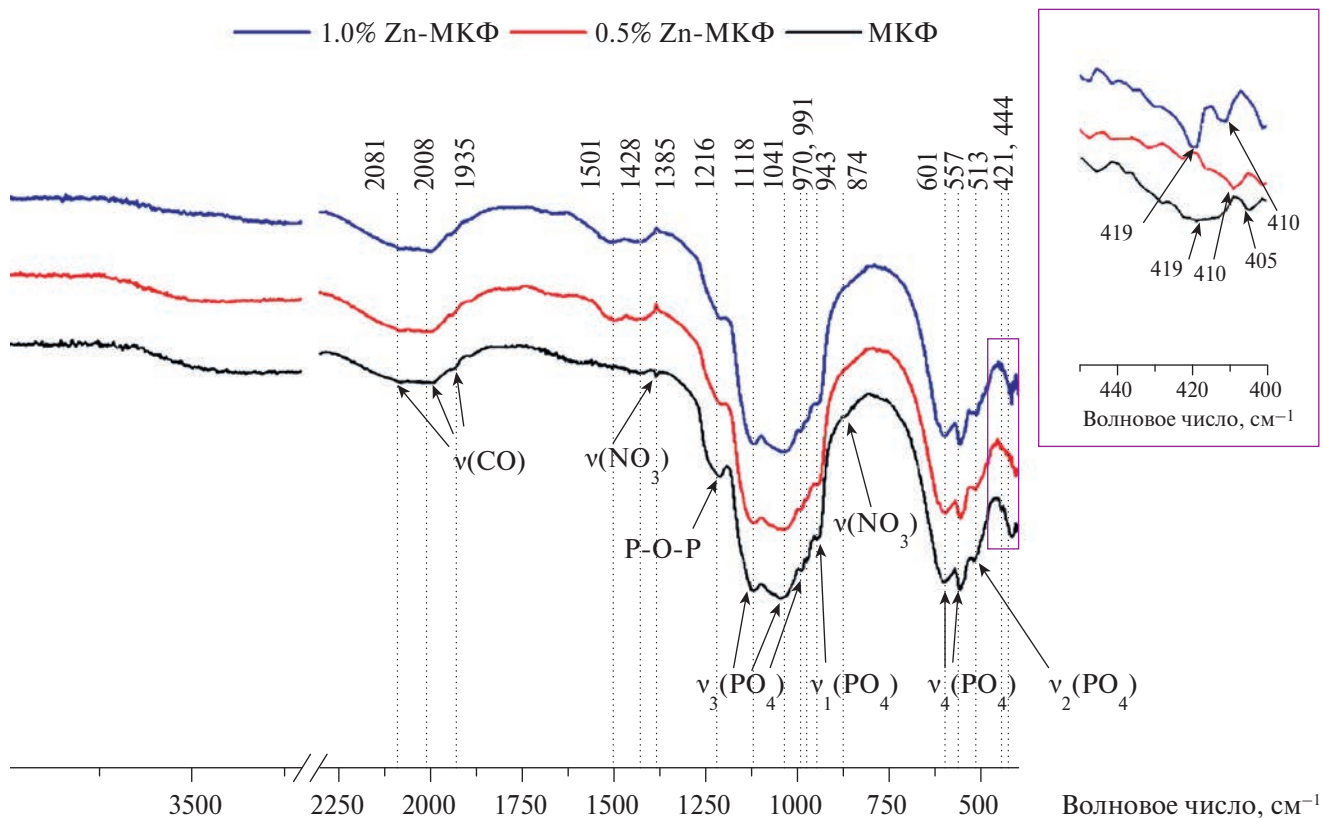
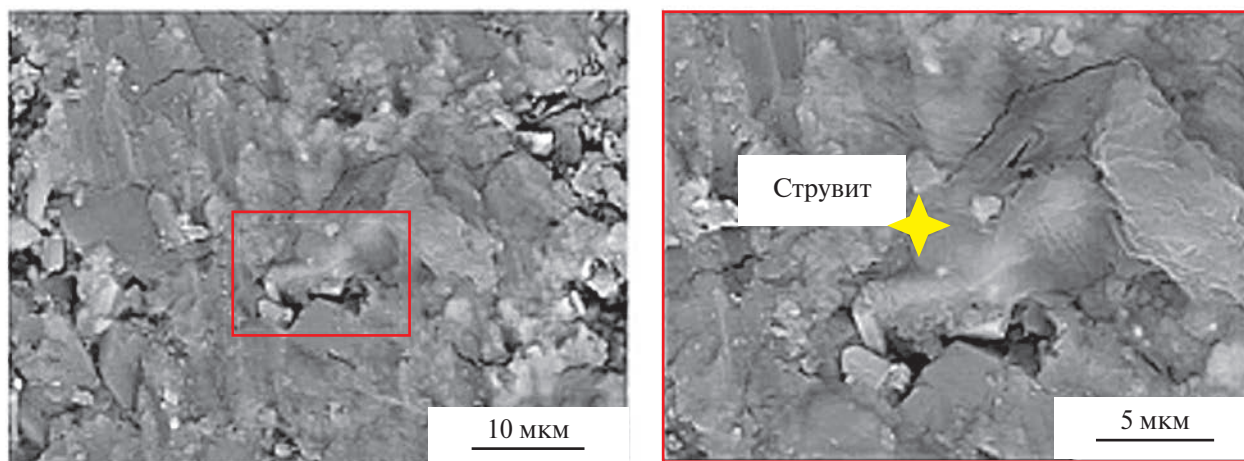
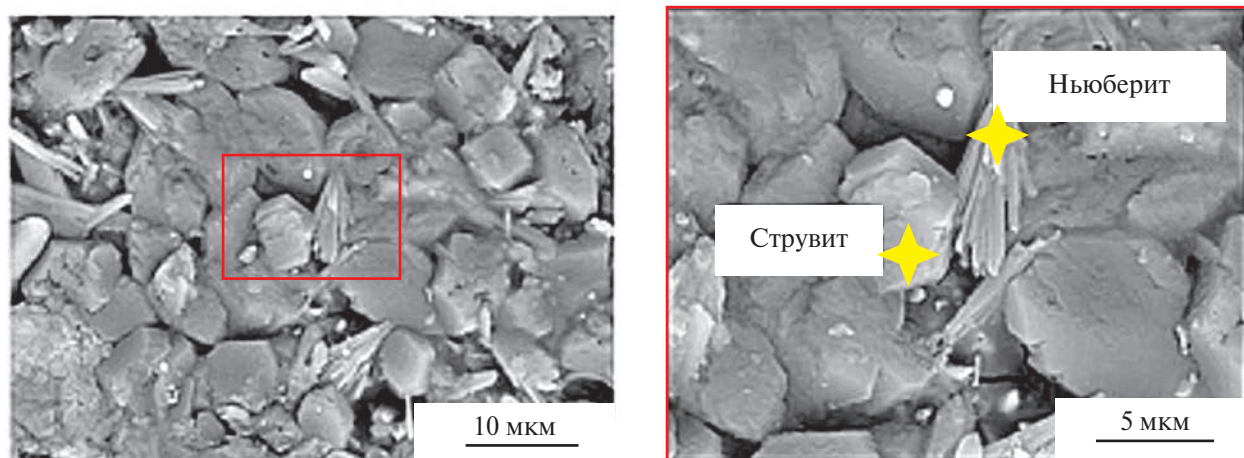


Рис. 8. ИК-спектры порошков МКФЦ, содержащих ионы цинка [22].

МКФ



0.5%Zn-МКФ



1.0%Zn-МКФ

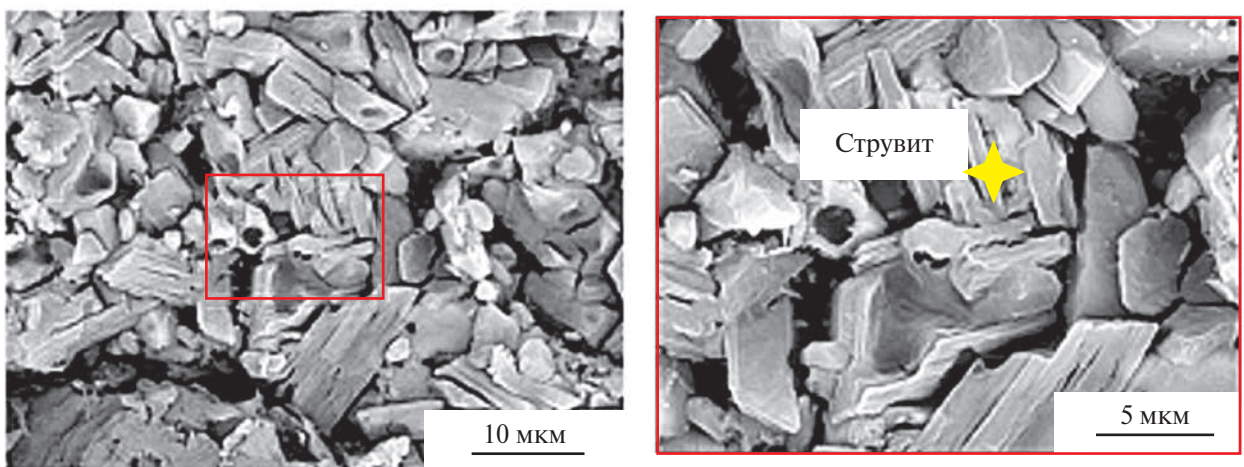


Рис. 9. Микроструктура МКФЦ с различным содержанием цинка [22].

те [23] изучены механические характеристики макропористых композиционных имплантатов на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /поли-

лактида и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /поликапролактона, полученных методом термоэкструзионной 3D-печати. Описано влияние степени на-

полнения полимера, а также самой трехмерной конструкции фосфатным цементом на прочность, модуль Юнга и характер разрушения материала.

В работе [26] электроформованием получен композиционный материал на основе полигидроксibuтирата (ПГБ), пропитанного брушитовым цементом (БЦ), содержащим ионы Zn^{2+} (Zn-БЦ). Фазовый состав композита представлен апатитом, брушитом и β -ТКФ (рис. 10).

Прочность при изгибе полученных материалов составляла 3.1 ± 0.5 МПа. Биологические испытания на клетках фибробластов показали, что полученный материал не является цитотоксичным и проявляет антибактериальные свойства в отношении штаммов бактерий *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

МЕДЬ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Разработан новый керамический материал на основе ТКФ с собственными антибактериальными характеристиками [27]. Выбор ионов меди в качестве заменителей кальция в ТКФ (Cu-ТКФ) связан с выраженными антибактериальными свойствами широкого спектра действия ионов меди. Методом механохимической активации синтезирован Cu-ТКФ с содержанием меди 1.4 и 0.1 мас.%. Как незамещенные, так и медьсодержащие ТКФ характеризуются структурой витлокита (β -ТКФ). Рентгенографический анализ и спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) выявили частичную изовалентность при замещении ионов кальция ионами меди в решетке β -ТКФ. За счет снятия напряжения в октаэдре $M(5)O_6$, обусловленного меньшей длиной связи Ca–O по сравнению с соответствующей суммой ионных радиусов, замещение кальция более мелкими ионами меди стабилизирует структуру β -ТКФ. Введение Cu предотвратило полиморфное превращение из β - в α -ТКФ. МТТ-колориметрический анализ показал, что метаболическая активность мышечных фибробластов линии клеток NCTC L929 во время 24-часовой инкубации с 3-дневными экстрактами гранул Cu-ТКФ (1.4 мас.%) и β -ТКФ была аналогична

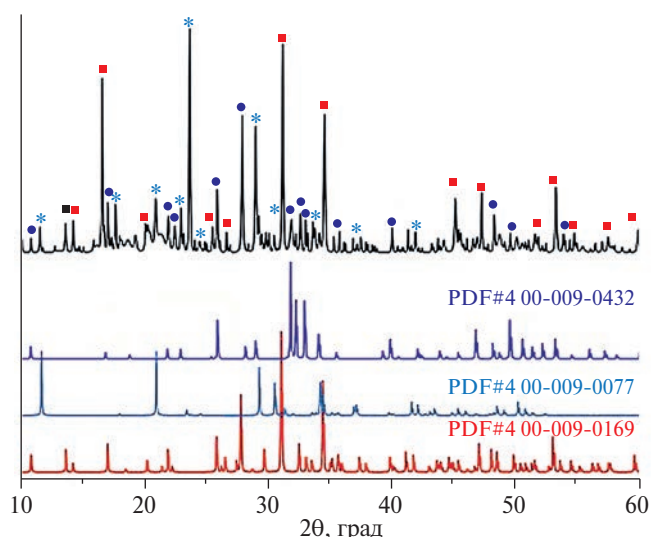
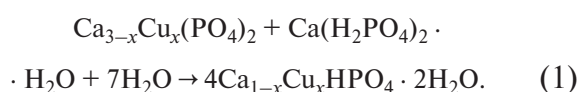


Рис. 10. Дифрактограмма композита ПГБ с Zn-БЦ [26].

отрицательному контролю, что указывает на отсутствие какого-либо ингибирующего воздействия на клетки. Рост створковых клеток пульпы зуба человека на поверхности керамики Cu-ТКФ (1.4 мас.%) и β -ТКФ также показал отсутствие каких-либо признаков цитотоксичности. Микробиологические пробы продемонстрировали антибактериальную активность керамики Cu-ТКФ против *Escherichia coli* и *Salmonella enteritidis*, тогда как β -ТКФ такой активности не проявлял. В целом введение ионов меди в β -ТКФ улучшает его антибактериальные свойства, не уменьшая при этом биосовместимость материала, что делает его более привлекательным, чем чистый β -ТКФ, для клинических применений, таких как синтетические костные трансплантаты и ортопедические покрытия для имплантатов.

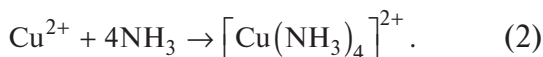
Медьсодержащий КФЦ с оптимальными самотвердеющими свойствами [28] был разработан на основе витлокита (β -ТКФ), допированного ионами меди. Механизм и кинетика процесса затвердевания цемента были изучены с использованием энергодисперсионной рентгеновской дифракции. Установлено, что затвердевание сопровождалось фазовым переходом ТКФ в брушит согласно реакции



Уменьшение параметров решетки во всех кристаллографических направлениях в результате довольно низкой (1 : 180) степени замещения ионов кальция ионами меди объясняется различием ионных радиусов кальция и меди.

Более низкая катионная гидратация, возникающая в результате частичного замещения кальция на медь, способствует высвобождению ионов гидроксила и снижает энергию образования ТКФ из предшественника апатита при повышенных температурах. Таким образом, добавление меди эффективно ингибировало образование апатита в качестве вторичной фазы.

Содержание Cu^{2+} в медь-замещенном порошке ТКФ (Cu-ТКФ) составляло 0.30 мас.% по результатам элементного анализа. Несовпадение между этим значением и рассчитанным по стехиометрии предшественников (2.05 мас.%) объясняется тем фактом, что в результате синтеза методом осаждения из водных растворов, хотя часть ионов Cu^{2+} замещала ионы Ca^{2+} в структуре ТКФ, большая часть ионов Cu^{2+} образовали водорастворимые аминоккомплексы с ионами аммония согласно реакции



Ионы меди остались в фильтрате в виде тетраамминокупрат-ионов. Полученное в результате синтеза соединение Cu-ТКФ может быть представлено брутто-формулой $\text{Ca}_{2.984}\text{Cu}_{0.016}(\text{PO}_4)_2$. Это означает, что только один из ~180 атомов кальция был заменен на медь. Такая степень замещения ниже, чем обычно наблюдаемая в ГА, также из-за меньшей восприимчивости к вакансиям и деформации решетки ТКФ. На рис. 11 показаны результаты рентгенофазового анализа. Все пики на двух дифрактограммах относятся к витлокиту, основной фазе после прокаливания при 900°C. Небольшое смещение всех дифракционных пиков к большим углам по шкале 2θ подтверждает гипотезу о замещении ионов кальция на ионы меди, поскольку коррелирует с меньшими межплоскостными расстояниями и меньшим объемом элементарной ячейки, что согласуется с меньшим

размером ионов меди по сравнению с ионами кальция.

Уточнение дифрактограмм методом Ритвельда подтвердило замещение ионов Ca^{2+} ионами Cu^{2+} в кристаллической структуре ТКФ. Параметры ячейки незамещенного ТКФ составляют $a = b = 10.429 \text{ \AA}$ и $c = 37.380 \text{ \AA}$, в то время как параметры Cu-ТКФ составляют $a = b = 10.413 \text{ \AA}$ и $c = 37.335 \text{ \AA}$. Уменьшение параметров ячейки является дополнительным свидетельством замещения ионов Ca^{2+} (с большим ионным радиусом) ионами Cu^{2+} (с меньшим ионным радиусом).

Основной фазой цемента после твердения является витлокит, наряду с которым присутствует фаза ГА (рис. 11). В ИК-спектрах затвердевшего цемента обнаруживается полоса при 3570 см^{-1} , соответствующая колебаниям гидроксильных групп, что связано с присутствием апатитовой фазы.

В порошках ТКФ и Cu-ТКФ было обнаружено небольшое количество апатитовой фазы (3–5%). Частичное замещение Ca^{2+} на Cu^{2+} в структуре ТКФ не повлияло на кристалличность, так как не было обнаружено уширения пиков Cu-ТКФ. Значения ОКР порошков ТКФ и Cu-ТКФ представлены в табл. 1. Более низкое значение ОКР для Cu-ТКФ является косвенным подтверждением того, что ионы меди замещают ионы кальция в кристаллической решетке ТКФ.

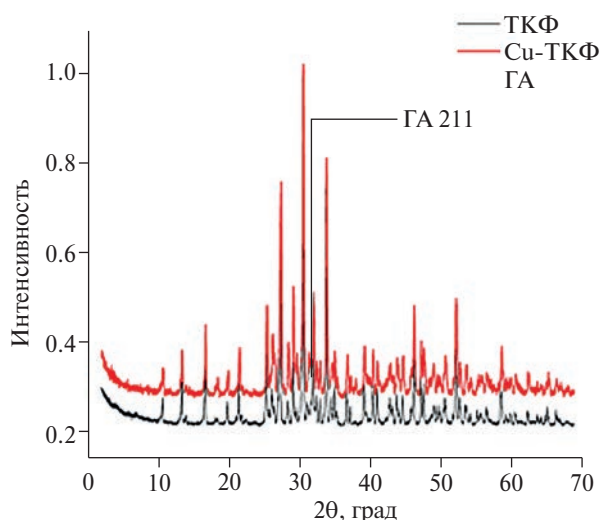


Рис. 11. Дифрактограммы цементов на основе β -ТКФ (черная линия) и Cu-ТКФ (красная линия) [28].

Таблица 1. Значения ОКР для ТКФ и Cu-ТКФ

Соединение	ТКФ	Cu-ТКФ
ОКР, нм	100 ± 7	84 ± 6

Спектры ИК (рис. 12) подтверждают, что витлокит является основной фазой, что согласуется с данными РФА. Дублет при $560\text{--}610\text{ см}^{-1}$ относится к вырожденному триплету ν_4 фосфатной группы и типичен для структуры витлокита. Триплет в диапазоне $420\text{--}480\text{ см}^{-1}$ возникает из дважды вырожденного колебания ν_2 фосфатной группы. Полосы поглощения при 962 и 875 см^{-1} представляют собой различные виды деформационного колебания ν_1 фосфатной группы. Остатки нитратов обнаружены в виде полос при 820 и 1380 см^{-1} . Узкая полоса при 3570 см^{-1} относится к группам OH^- в составе апатитовой фазы, присутствующей в незначительном количестве. Напротив, широкая полоса в диапазоне $2600\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ возникает из адсорбированных неструктурных молекул воды. Интересно, что узкая полоса $\nu_1(\text{OH}^-)$ при 3570 см^{-1} наблюдалась только в спектре ТКФ, что может указывать на присутствие апатитовой фазы. Полоса деформационных колебаний OH^- при 630 см^{-1} также более интенсивна в порошках ТКФ, не содержащих медь (полоса при 1640 см^{-1} Cu-

ТКФ относится к адсорбированным молекулам воды). Поскольку порошки, полученные осаждением из растворов как с медью, так и без меди, содержали апатит, способность меди снижать термическую устойчивость апатитовой фазы и способствовать переходу в фазу ТКФ должна проявляться на стадии отжига. Термическая стабильность гидроксида меди значительно ниже: он превращается в оксид уже при 80°C по сравнению с 580°C для гидроксида кальция. Более низкая катионная гидратация, возникающая в результате частичного замещения кальция на медь, предполагает, что оно способствует высвобождению ионов гидроксила и, таким образом, снижает энергию образования ТКФ из предшественника апатита при повышенных температурах. Тот же эффект может объяснить еще одно выраженное различие между ИК-спектрами ТКФ и Cu-ТКФ, а именно: отсутствие наиболее интенсивной карбонатной полосы, асимметричного дублета деформационных колебаний ν_3 с центром при 1430 см^{-1} , в ТКФ и его присутствие в Cu-ТКФ. Другая карбонатная полоса при 870 см^{-1} не может быть выделена в спектрах, так как она перекрывается с полосой деформационных колебаний $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ при 875 см^{-1} .

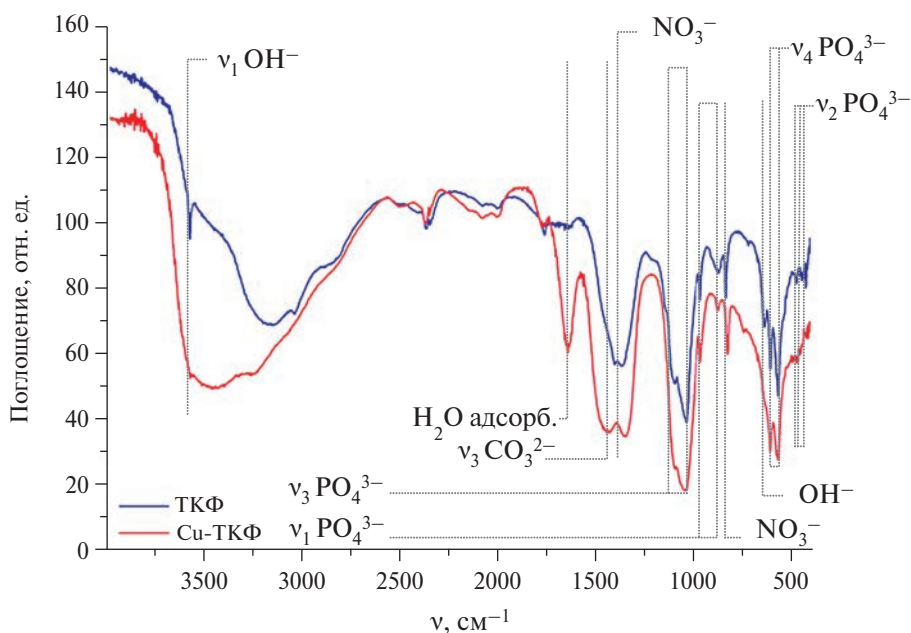


Рис. 12. ИК-спектры ТКФ (синяя линия) и Cu-ТКФ (красная линия) [28].

Возможно, сжатая решетка, возникающая в результате катионного обмена больших ионов Ca^{2+} на меньшие ионы Cu^{2+} , представляет собой дополнительный фактор, благоприятствующий замещению больших фосфатных групп на меньшие карбонатные группы.

Цемент на основе Cu-ТКФ проявлял антибактериальный эффект, хотя и исключительно в отношении грамотрицательных бактерий, включая *E. coli*, *P. aeruginosa* и *S. enteritidis*. Этот антибактериальный эффект был обусловлен ионами меди, о чем свидетельствует отсутствие антибактериального эффекта у цемента, не содержащего меди. Кроме того, антибактериальная активность медьсодержащего цемента была значительно выше, чем у порошка-предшественника. Поскольку не было существенной разницы между кинетикой высвобождения меди из порошка ТКФ-предшественника и из конечной, брушитовой, фазы затвердевшего цемента, это позволяет предположить, что антибактериальный эффект был обусловлен не только ионами меди, но и синергией между катионной медью и определенной фазой и агрегатным состоянием ФК.

Несмотря на ингибирующее действие на бактерии, цемент, легированный медью, повышал жизнеспособность глиальных клеток E297 человека, мышечных остеобластов клеток K7M2 и особенно первичных фибробластов легких человека. О том, что этот эффект также обусловлен ионами меди, свидетельствует нулевое влияние на повышение жизнеспособности, проявляемое цементами, не содержащими медь. Различие в механизме защиты дегидратаз у прокариот и эукариот использовалось в качестве обоснования для объяснения избирательности в биологическом ответе. Это позволяет рассматривать медь в качестве дважды эффективного иона в сочетании с фосфатами кальция: токсичного для бактерий и полезного для здоровых клеток.

ЖЕЛЕЗО-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Результаты исследований керамики из железо-замещенных ТКФ представлены в [29]. Основной кристаллической фазой синтези-

рованных порошков, по данным РФА, является витлокит. В качестве примесной фазы определяется до 3 мас.% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Значение ОКР, рассчитанное для Fe-ТКФ, составляет 10.6 нм. Это значение несколько ниже по сравнению с ТКФ-керамикой – 12 нм, что свидетельствует об уменьшении размера ОКР при введении железа. Это связано с искажениями кристаллической решетки, происходящими при замещении атомов кальция атомами железа с большим ионным радиусом. Данное значение сравнимо с ОКР для керамики из цинк-замещенного ТКФ – 10.2 нм.

По данным элементного анализа, содержание железа составляет 1.09 мас.% для Fe-ТКФ1 и 0.49 мас.% для Fe-ТКФ2, что соответствует количеству железа, введенному в процессе синтеза.

Микроструктура керамики Fe-ТКФ1 неоднородна: присутствуют две разновидности кристаллов – крупные, хорошо ограненные кристаллы с оплавленными ребрами размером 1–2 мкм и мелкие кристаллы, менее 0.1 мкм (рис. 13а). Микроструктура керамики Fe-ТКФ2 более однородная, размер кристаллов 1–3 мкм. Неоднородность структуры Fe-ТКФ1 связана с тем, что при большем содержании железа оксид железа выделяется в виде отдельной фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

В результате спекания получены керамические диски, пористость которых, по данным гидростатического взвешивания, составляет 40–45%.

Железо в объеме образцов Fe-ТКФ1 и Fe-ТКФ2 распределено равномерно (рис. 14).

Поверхность керамики представлена на рис. 15: кристаллы на поверхности керамики Fe-ТКФ1 меньше по сравнению с Fe-ТКФ2,

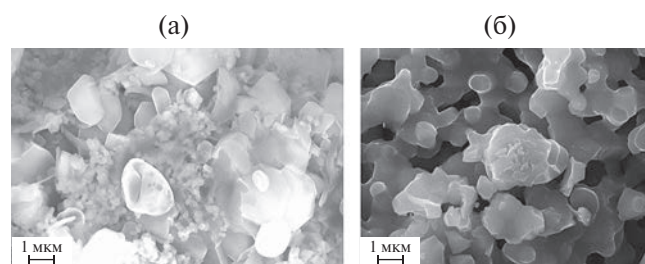


Рис. 13. Микроструктура керамики, полученной спеканием при 1100°C: а – Fe-ТКФ1 (0.49 мас.% Fe), б – Fe-ТКФ2 (1.1 мас.% Fe) [29].

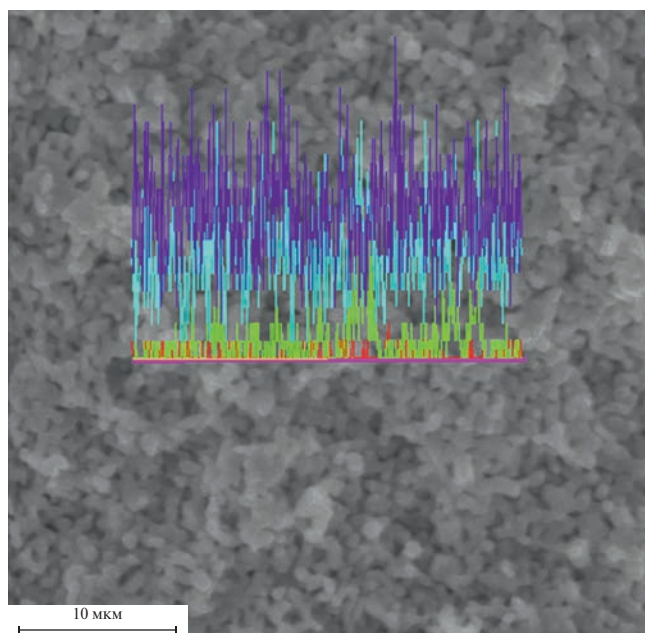


Рис. 14. Распределение элементов на сколе керамического образца Fe-ТКФ2 (красный – железо, фиолетовый – кальций, голубой – фосфор, зеленый – кислород) [29].

что связано с большими искажениями решетки ТКФ при замещении большого количества кальция на железо.

Исследование метаболической активности клеток NCTC L929 в присутствии вытяжек из исследуемых материалов было проведено с использованием МТТ-теста (рис. 16).

Исследование метаболической активности клеток NCTC L929 с использованием МТТ-теста показало отсутствие значимых различий между опытом и контролем только у образца 1, что свидетельствует об отсутствии токсического действия 3-суточных вытяжек. В присутствии вытяжек из образцов 2 и 3 произошло незначительное снижение клеточной активности.

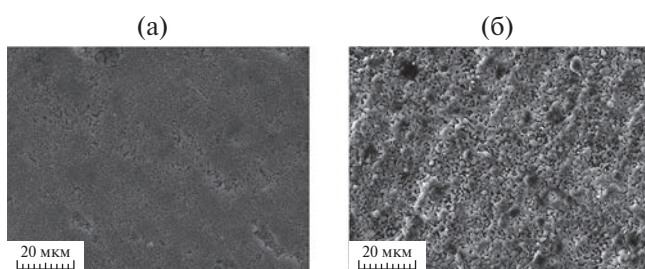


Рис. 15. Поверхность керамики: а – Fe-ТКФ1, б – Fe-ТКФ2 [29].

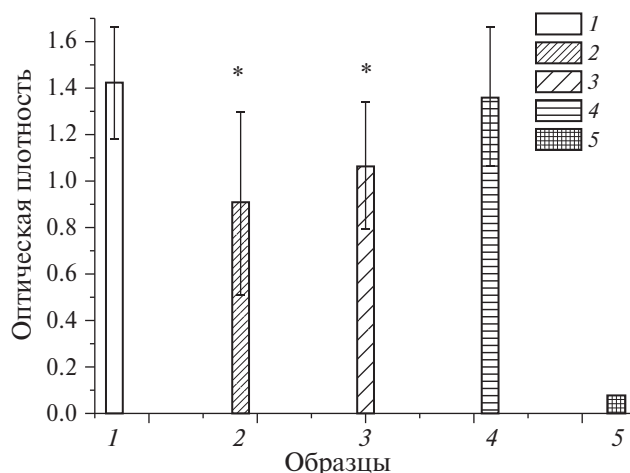
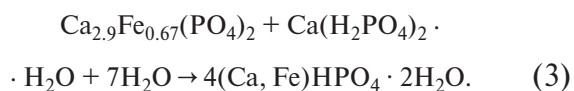


Рис. 16. Метаболическая активность клеток NCTC L929 по результатам МТТ-теста при инкубации 48 ч с 3-суточными вытяжками из материалов: ТКФ 1100 (1), FeI 1100 (2), FeII 1100 (3), контроль (4), DMSO (5); * – статистически значимые отличия с контролем по критерию Манна–Уитни ($p < 0.05$) [29].

На основе железо-замещенного β -ТКФ был разработан и исследован железосодержащий КФЦ [30]. Концентрация ионов Fe^{3+} в ТКФ составила 0.49 и 1.09 мас.%. Процесс отверждения, который включал превращение Fe-ТКФ в нанокристаллический брушит (уравнение (3)), был исследован *in situ* с использованием технологии энергодисперсионной рентгеновской дифракции. Время схватывания составляло 20 мин, а время затвердевания – 2 ч, но для полного затвердевания цемента потребовалось 50 ч. Компоненты цемента взаимодействуют согласно уравнению



Мессбауэровская спектроскопия показала, что атомы ^{57}Fe в Fe-ТКФ расположены в двух неэквивалентных кристаллографических узлах и распределены по позициям с сильным искажением кристаллов (рис. 17).

Выраженное присутствие ультрадисперсных кристаллов в конечной брушитовой фазе способствовало уменьшению пористости и тем самым приводило к повышению механической прочности. Прочность при сжатии затвердевших цементов увеличилась

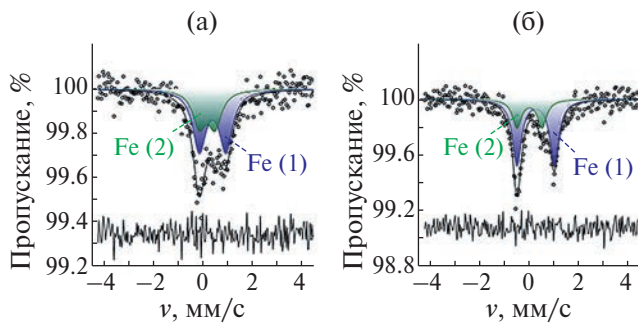


Рис. 17. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe (экспериментальные полые точки) 0.1Fe-ТКФ (а) и 0.05Fe-ТКФ (б), записанные при $T = 298 \text{ K}$ [30].

более чем в два раза при введении допирующих ионов Fe^{3+} : с 11.5 ± 0.5 до 24.5 ± 2.0 МПа.

Количество железа, выделяемого из цементов в физиологических средах, стабилизировалось через 10 суток (рис. 18) и было на порядок ниже клинического порога, который вызывает токсическую реакцию. Цементы проявляли остеоиндуктивную активность, как видно из повышенных уровней экспрессии генов, кодирующих остеокальцин и *Runx2*, как в недифференцированных, так и в дифференцированных клетках МС3Т3-Е1, подвергнутых воздействию цементов.

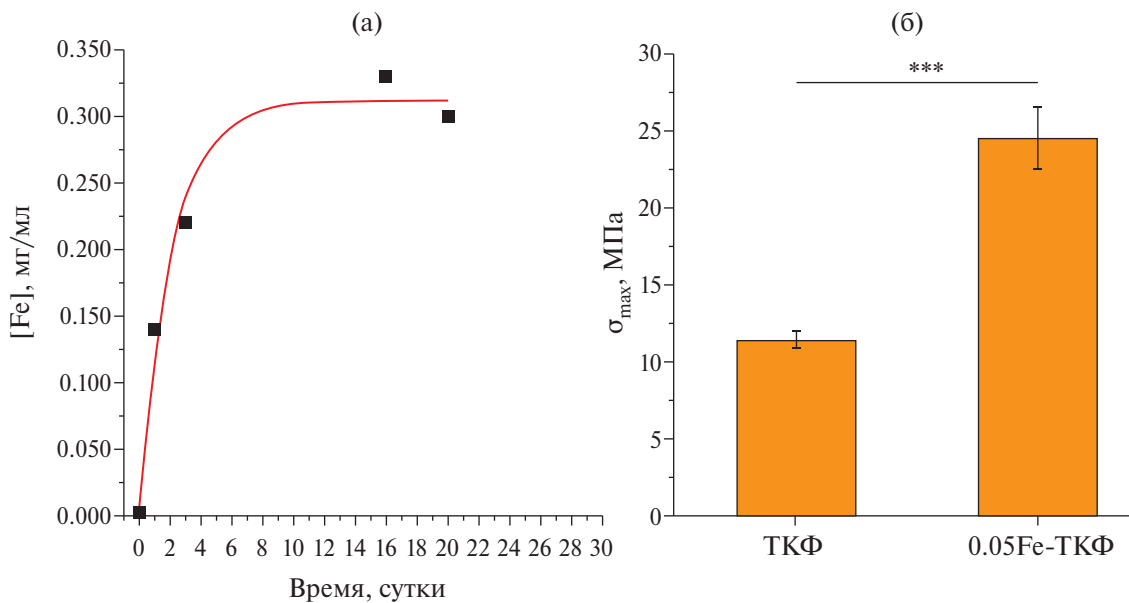


Рис. 18. Кривая кумулятивного высвобождения железа, полученная для цемента из 0.05Fe-ТКФ (относительная неопределенность для всех показателей составляет 1%; $\chi^2 = \sim 0.001$ для расчетной подгонки (а); сравнение прочности при сжатии (измеренной на 5-е сутки после для расчетной подгонки формования) затвердевших цементов, полученных из ТКФ и 0.05Fe-ТКФ; *** = $p < 0.001$ (б) [21].

Остеоиндуктивный эффект был обратно пропорционален содержанию ионов Fe^{3+} в цементах, что указывает на то, что чрезмерное количество железа может оказывать пагубное влияние на индукцию роста кости остеобластами, контактирующими с цементом. Напротив, антибактериальная активность цемента в анализе на агаре увеличилась по сравнению со всеми четырьмя исследованными видами бактерий (*E. coli*, *S. enteritidis*, *P. aeruginosa*, *S. aureus*) в прямой пропорции с концентрацией в нем ионов Fe^{3+} , что указывает на их ключевое влияние на усиление антибактериального эффекта в этом материале.

Эксперименты, включающие совместную инкубацию цементов с клетками в переменном магнитном радиочастотном поле в течение 30 мин, продемонстрировали хороший потенциал для использования этих магнитных цементов в лечении рака с помощью гипертермии. В частности, популяция клеток глиобластомы человека уменьшилась в шесть раз за 24 ч после окончания обработки магнитным полем, в то время как популяция раковых клеток кости сократилась примерно в два раза. Анализ взаимодействия клеток МС3Т3-Е1 с цементом

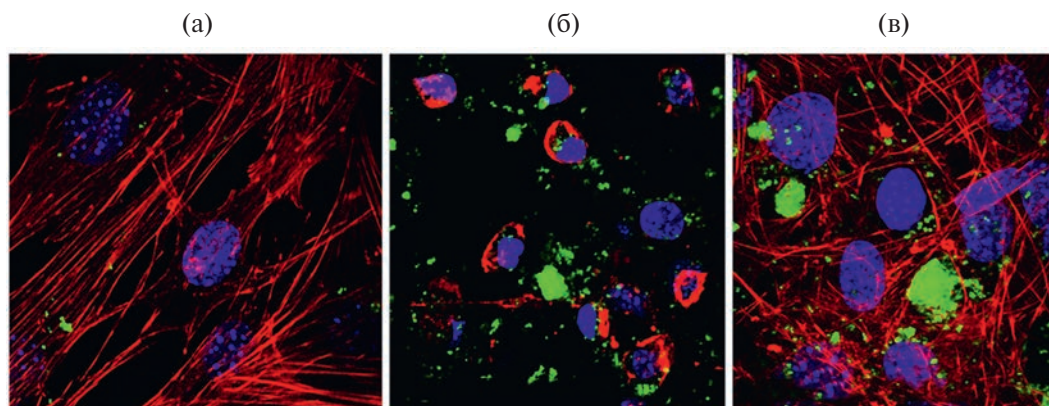


Рис. 19. Одноплоскостные конфокальные оптические микрофотографии флуоресцентно окрашенных остеобластных клеток MC3T3-E1 (цитоскелетный *f*-актин – красный, ядро – синий; цемент ТКФ – зеленый) при взаимодействии с 5 мг/мл либо контрольного ГА (а), либо цементов из Fe-ТКФ с различными концентрациями Fe^{3+} : 0.49 (б), 1.1 мас. % (в) после 72-часовой инкубации с цементами [30].

подтвердил влияние железа в цементе на экспрессию маркера роста костей, продемонстрировав признаки неблагоприятного воздействия на морфологию и пролиферацию клеток только для цемента, содержащего более высокую концентрацию ионов Fe^{3+} (1.1 мас. %). Биологическое тестирование показало, что воздействие железа полезно с точки зрения магнитной терапии и антибактериальной профилактики, но его концентрация в материале должна быть тщательно оптимизирована.

Анализ взаимодействия клетки/частицы с культурой остеобластов MC3T3-E1 (рис. 19) подтвердил влияние железа, выделяемого из цемента, на экспрессию маркеров роста костей, а именно на их снижение из-за увеличения концентрации железа в цементе. Соответственно, в то время как контрольный образец фосфата кальция, наноразмерного ГА, не проявлял отрицательных эффектов при концентрации 5 мг/мл после 72 ч совместной инкубации, так же как и цемент 0.05Fe-ТКФ, содержащий более низкую концентрацию Fe^{3+} (0.49 мас. %), неблагоприятные воздействия на клеточную морфологию и пролиферацию были очевидны при инкубации с цементом из 0.1Fe-ТКФ, содержащим более высокую концентрацию Fe^{3+} (1.1 мас. %).

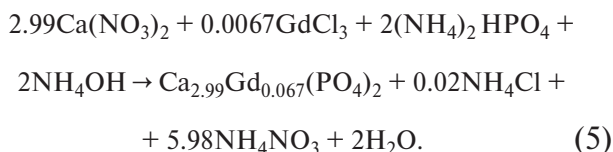
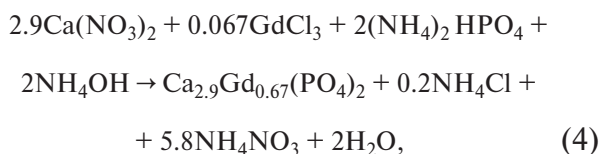
Можно констатировать, что актиновые микрофиламенты приняли сгущенную

и круглую апоптотическую морфологию вместе с ядром. Вполне возможно, что клетки могут снизить выработку активных форм кислорода в процессе Фентона только до определенного уровня, выше которого, т. е. при более высоких концентрациях железа, начинают проявляться негативные воздействия на клетки. Таким образом, воздействие железа благотворно сказывается на перспективах магнитной терапии гипертермии и антибактериальной профилактики или бактерицидных эффектов, но концентрация железа в материале должна быть тщательно оптимизирована, чтобы введение избыточной концентрации железа не привело к побочным эффектам.

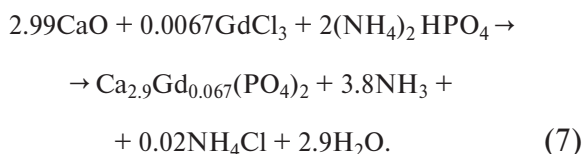
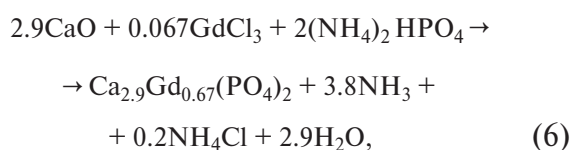
ГАДОЛИНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Гадолиний-замещенные ТКФ с содержанием гадолиния 0.51 мас. % (0.01Gd-ТКФ) и 5.06 мас. % (0.1Gd-ТКФ) синтезировали двумя методами: осаждением из водных растворов солей и с использованием механоактивации [31].

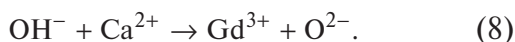
Исходными компонентами для синтезов осаждением из водных растворов солей служили нитрат кальция “х.ч.”, гидрофосфат аммония “ч.д.а.”, хлорид гадолиния “х.ч.”, 25%-ный водный раствор аммиака “ч.д.а.”. Взаимодействие реагентов происходило в соответствии с реакциями



Механоактивацию проводили в планетарной мельнице ПМ-1. Количество реагентов были рассчитаны в соответствии с реакциями



Поскольку происходит гетеровалентное замещение двухвалентного иона Ca^{2+} на трехвалентный Gd^{3+} , то реализуется следующий механизм:



Керамику из порошков гадолиний-замещенных ТКФ получали спеканием образцов, полученных одноосным двухсторонним прессованием при удельном давлении прессования 100 МПа. Процесс спекания проводили в камерной печи с силитовыми нагревателями в течение 2 ч при температуре 1100°C.

По данным РФА, преобладающей кристаллической фазой синтезированных соединений после обжига при 900°C является витлокит, или β -ТКФ. Обнаруживаются также две примесные фазы: ГА и β -пирофосфат кальция (ПФК, β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Формирование апатитовой фазы связано с использованием хлорида гадолиния в качестве прекурсора. Присутствие в реакционной смеси хлорид-ионов способствует формированию термодинамически устойчивой фазы хлорапатита.

ПФК образовался при обжиге из побочного продукта реакции – ДКФД ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) согласно реакции



Фазовый состав 0.1Gd-ТКФ, полученного с применением механоактивации, не однородный: основной фазой является витлокит, содержание ПФК и ГА существенно выше по сравнению с 0.1Gd-ТКФ, полученным осаждением из растворов.

Были проведены измерения спектров ЭПР при температуре 25 К. Спектр, записанный при минимальном времени между $\pi/2$ - и π -импульсами $\tau = 0.18$ мкс, показан на рис. 23а черной линией и соответствует спектру порошкового образца без явно выделенных отдельных линий. Измерения распада поперечной намагниченности выявили два экспоненциальных процесса с характерными временами $T_2 = 0.19 \pm 0.01$ и 1.0 ± 0.05 мкс. Для проверки природы появления двух процессов был записан спектр ЭПР при большем времени между $\pi/2$ - и π -импульсами $\tau = 0.54$ мкс. В случае существования двух типов центров с разными временами релаксации при увеличении времени τ будет наблюдаться сильное уменьшение компоненты спектра с коротким временем релаксации на фоне компоненты спектра с более длинным временем. Это приведет к трансформации формы спектра ЭПР (перераспределению интенсивностей), что можно увидеть на рис. 20а как разницу между черной и красной линиями. Простейшая математическая обработка позволяет разделить спектр на две компоненты: с быстрой ($T_2 = 0.19 \pm 0.01$ мкс) и медленной ($T_2 = 1.0 \pm 0.05$ мкс) поперечной релаксацией, показанные на рис. 20б синей и красной линиями соответственно.

Редкоземельный ион гадолиния Gd^{3+} с $4f^7$ -конфигурацией в основном состоянии $^8S_{7/2}$ является парамагнитным и обладает электронным спином $S = 7/2$ с нулевым орбитальным моментом $L = 0$. Для данной спиновой системы спектр должен содержать $2S = 7$ разных переходов, которые дают 7 линий в спектре ЭПР. Ин-

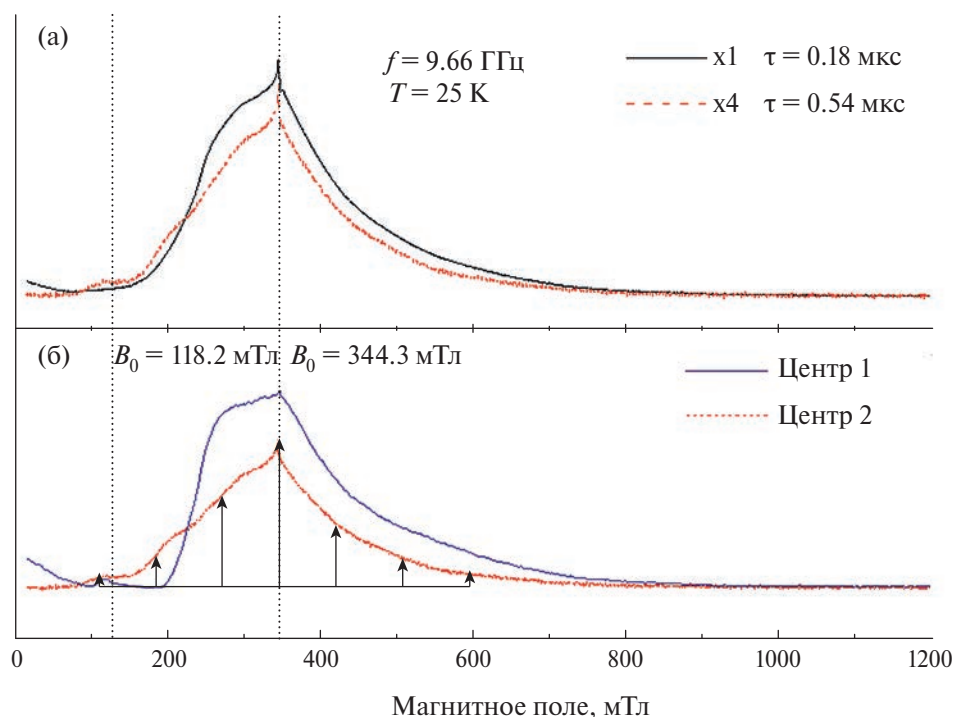


Рис. 20. Спектры ЭПР образца ТКФ, содержащего 0.001% гадолиния: черная линия соответствует времени между импульсами $\tau = 0.18$ мкс, спектр, показанный красной линией, увеличен по амплитуде в 4 раза и соответствует $\tau = 0.54$ мкс (а); компоненты спектра ЭПР, отличающиеся временами распада T_2 поперечной намагниченности: компонента, обозначенная синей линией, соответствует $T_2 = 0.19 \pm 0.01$ мкс, обозначенная красной линией – $T_2 = 1.0 \pm 0.05$ мкс [22] (б).

тенсивность каждой из таких линий будет пропорциональна квадрату матричного элемента $S_x = \sqrt{S(S+1) - M_S(1)M_S(2)}$, т.е. максимальна для перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ и минимальна для $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, что дает возможность сопоставить переходы линиям исходя из их интенсивностей, даже когда спектр усредняется различными ориентациями частиц порошка в исследуемом образце.

Центр 2 с длинными временами релаксации обладает выраженной структурой из семи практически эквидистантных линий, чья интенсивность нарастает к центру спектра, что указывает на явно выраженную аксиальность кристаллической структуры, соответствующую кристаллам ТКФ.

Центр 1 с короткими временами релаксации не имеет такой структуры, и ширина линии у него существенно выше, чем у центра 2. Поэтому его можно отнести к примеси гадолиния в побочных фазах, малая кристалличность которых приводит к дополнительному уширению линий ЭПР.

При температуре 25 К была измерена скорость спин-решеточной релаксации для обоих центров: при магнитном поле $B_0 = 344.3$ мТл в релаксацию дают вклады оба центра, при $B_0 = 118.2$ мТл присутствует вклад только центра 2. Время спин-решеточной релаксации Gd^{3+} для обоих центров оказалось достаточно коротким: $T_1 = 30 \pm 2$ мкс, что соответствует релаксации гадолиния в других кристаллах [32]. Для измерений электрон-ядерных взаимодействий температура была понижена до 12 К, при которой $T_1 = 160 \pm 8$ мкс достаточно для последовательности HSCORE.

Измерения электрон-ядерных взаимодействий с помощью последовательности HSCORE были проведены при двух значениях индукции магнитного поля: $B_0 = 344.3$ и 118.2 мТл, которые позволяют наблюдать суммарный спектр HSCORE (рис. 21а) и спектр только от второго центра (рис. 21б).

Как можно видеть из рис. 21б, для второго центра наблюдается сильное взаимодействие с ядром фосфора. Пик, соответ-

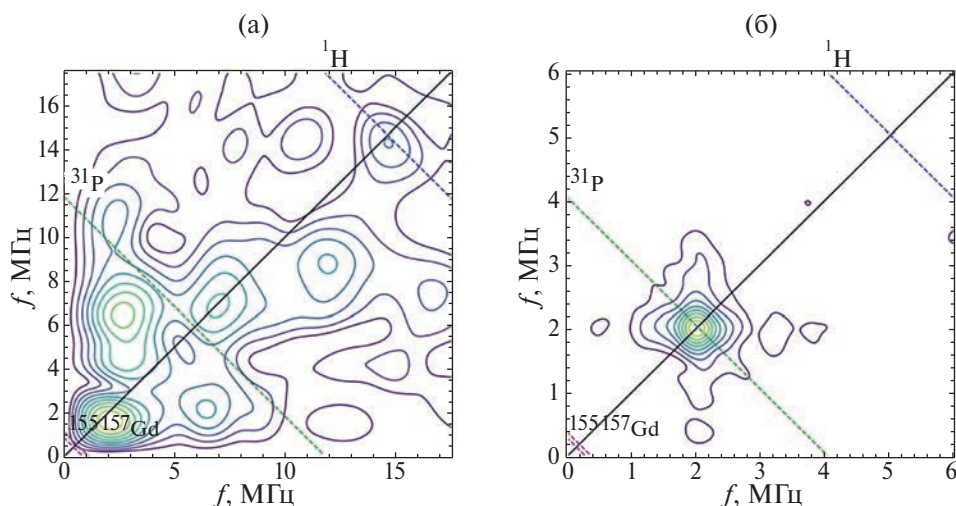


Рис. 21. Двумерный спектр электрон-ядерных взаимодействий, измеренный с помощью последовательности HYSSCORE: пунктирными линиями показаны области ожидаемых взаимодействий с ядрами ^1H , ^{31}P и изотопами ^{155}Gd , ^{157}Gd ; $B_0 = 344.3$ (а), 118.2 мТл (б) [22].

ствующий этому взаимодействию, узкий, что указывает на отсутствие значительных разбросов в расстояниях Gd–P и малое искажение кристаллической структуры. В случае же суммы двух спектров HYSSCORE электрон-ядерное взаимодействие с фосфором размывается, причем существенно сильнее, чем должно быть для перехода $-1/2 \rightarrow 1/2$, что также указывает на локализацию гадолиния в слабокристаллической фазе.

Микроструктура керамики из порошков, полученных осаждением из растворов, неоднородна: присутствуют как крупные конгломераты, состоящие из более мелких, спекшихся друг с другом зерен, так и более мелкие зерна размером от 1 до 49 мкм. Керамика, полученная из порошков, синтезированных с применением механоактивации, выглядит более однородной, размер зерна варьирует от 0.4 до 1.4 мкм (рис. 22, табл. 2).

Таблица 2. Средние размеры зерен керамики из 0.1Gd-ТКФ, спеченной при 1100°C

Образец	0.1Gd-ТКФ _{МА}	0.1Gd-ТКФ _{ос}
Минимальный, мкм	0.416	1.235
Максимальный, мкм	1.428	49.125
Средний, мкм	0.8245	2.2345

ИК-спектры гадолиний-замещенных ТКФ имеют вид, характерный для всех замещенных ТКФ (рис. 23). Отнесение полос

колебаний представлено в табл. 3. По результатам ИК-спектроскопии подтверждается формирование примесной фазы ПФК, что согласуется с результатами РФА. Колебания гидроксильных групп проявляются только в образцах, полученных с использованием механоактивации. Положение ОН-полос, отсутствие полосы при 633 см^{-1} , а также расщепление колебаний гидроксильной группы (3644 , 3544 см^{-1}) для образца 0.1Gd-ТКФ-

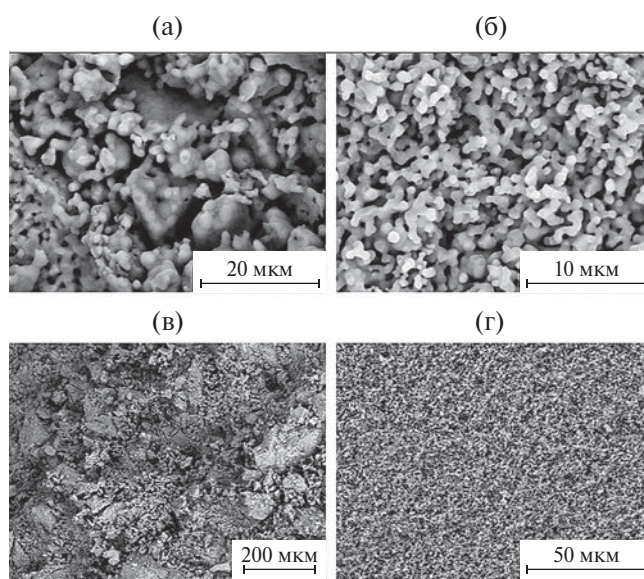


Рис. 22. Микроструктура образцов 0.1Gd-ТКФ после спекания при 1100°C , полученных с использованием механоактивации (а, в), осаждением из растворов с последующей кальцинацией (б, г) [31] (масштаб линейки: а – 20 мкм, б – 10 мкм, в – 200 мкм, г – 50 мкм).

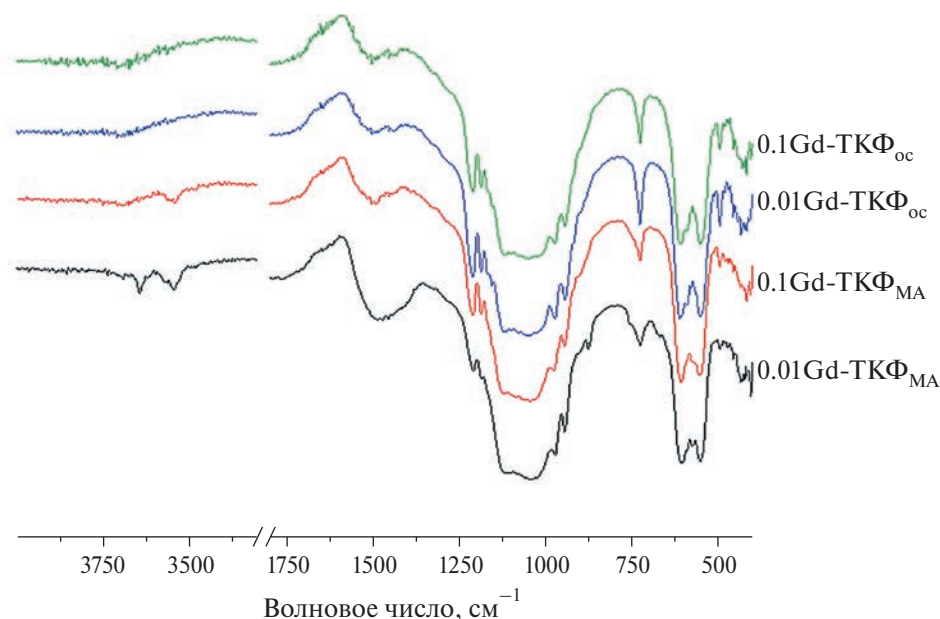


Рис. 23. ИК-спектры гадолиний-замещенных ТКФ, синтезированных методами осаждения и гетерофазным после термообработки при 900°С [31].

МА может свидетельствовать о вхождении в структуру апатитовой фазы ионов Cl^- . Следует также отметить присутствие полос, отнесенных к карбонатной группе, что указывает на замещение части групп PO_4^{3-} на CO_3^{2-} .

Таблица 3. Данные ИК-спектроскопии Gd-ТКФ

Группа	Частота, cm^{-1}	Тип колебания
ОН(Cl)	3644, 3544	Валентное
PO_4	973	ν_1
PO_4	493, 432	ν_2
PO_4	1123, 1044	ν_3
PO_4	607, 574, 556	ν_4
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	1212, 727	Валентное P–O–P
CO_3	1490	ν_3
CO_3	875	ν_2

Исследование метаболической активности клеток NCTC L929 с использованием МТТ-теста (рис. 24) показало отсутствие значимых различий между опытом и контролем у образцов, полученных методом осаждения, и у образцов ТКФ, содержащих 0.51 мас.% Gd, свидетельствующее об отсутствии токсического действия трехсуточных вытяжек. Вытяжки из образцов ТКФ,

допированных гадолинием в количестве 0.51 мас.%, полученных с использованием механоактивации, оказывают угнетающее действие на фибробласты NCTC L929 (достоверность по U-критерию Манна–Уитни $p < 0.01$).

Однако посев клеток на поверхность исследуемых материалов и исследование их

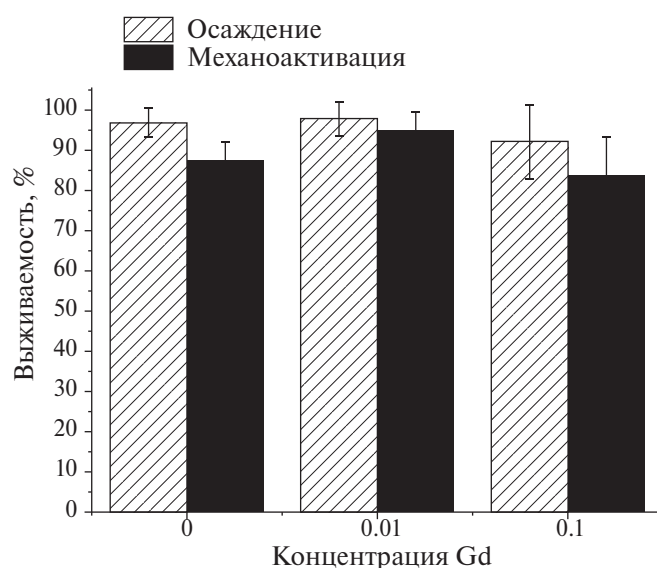


Рис. 24. Метаболическая активность клеток NCTC L929 по результатам МТТ-теста при инкубации в течение 24 ч с 3-суточными вытяжками из материалов с содержанием гадолиния 0, 0.51 и 5.06 мас.% (0, 0.01 и 0.1 соответственно) [31].

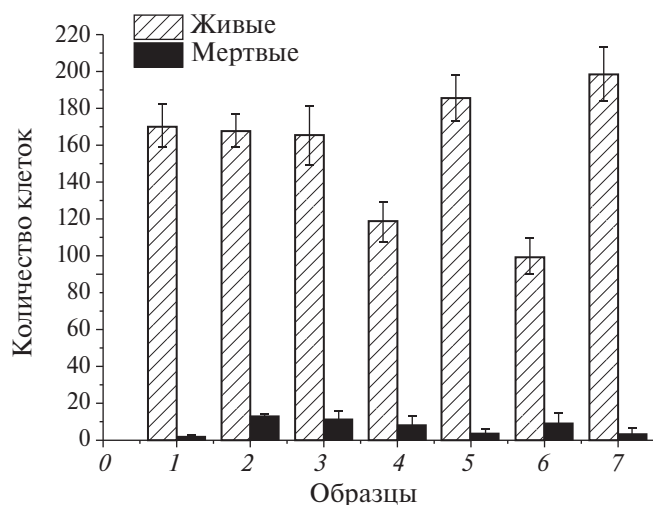


Рис. 25. Количество клеток DPSC, посеянных на поверхность образцов ТКФ_{ос} (1), ТКФ_{МА} (2), 0.01Gd-ТКФ_{ос} (3), 0.01Gd-ТКФ_{МА} (4), 0.1Gd-ТКФ_{ос} (5), 0.1Gd-ТКФ_{МА} (6), контроль (7) (бар ошибок – стандартное отклонение) [31].

жизнеспособности (метод прямого контакта) позволили установить отсутствие токсического действия у образцов, содержащих гадолиний (рис. 25).

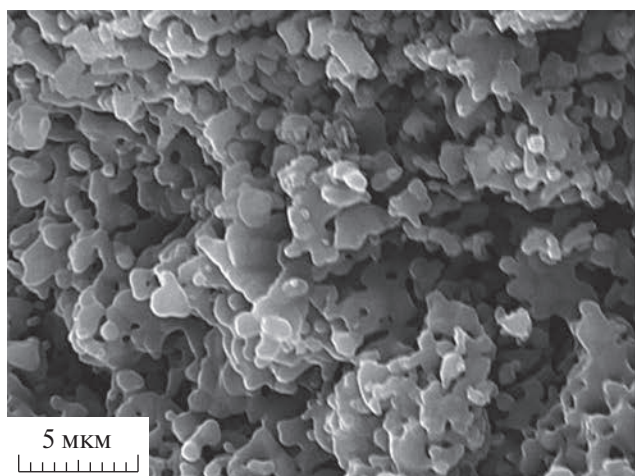
Исследование показало, что происходит снижение общего количества клеток на материалах, допированных ионами Gd³⁺, полученных с использованием механоактивации, по сравнению с контролем. Однако количество мертвых клеток на поверхности всех исследуемых материалов незначительное, что говорит об отсутствии цитотоксичности данных материалов.

СИЛИКАТ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Силикат-замещенные ТКФ были исследованы в работах [33–37]. Силикат-замещенные ГА были синтезированы методами осаждения и с применением механохимической активации с использованием тетраэтоксисилана в качестве источника силикат-ионов. Установлено, что фазовый состав зависит от концентрации силиката: фаза апатита образуется при содержании силиката 0.09 мас.%, а витлокита – при увеличении концентрации силиката в 10 раз – до 0.90 мас.%.

Микроструктура керамики неоднородна (рис. 26). Керамика, спеченная из порошков, синтезированных с применением механоактивации, характеризуется более мелким размером зерна. Неоднородность и шероховатость поверхности материала увеличиваются с увеличением концентрации силиката. Увеличение содержания кремния в синтезированных ТКФ повышает их термическую стабильность. Керамика из замещенных кремнием ТКФ не проявляет цитотоксичности. Керамика ТКФ, содержащая 0.9 мас.% силикат-ионов, обладает выраженной антибактериальной активностью в отношении штамма *E. coli*, тогда как керамика из ТКФ не проявляет антибактериальной активности.

(a)



(б)

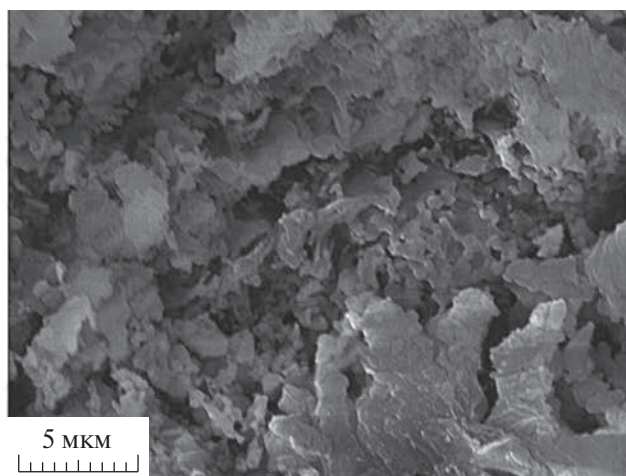


Рис. 26. Микроструктура керамики, спеченной при 1100°C из порошков силикат-замещенных ТКФ, полученных методом осаждения из растворов солей (а), с использованием механоактивации (б) [37].

ДВОЙНЫЕ ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Известно [38], что одновременное замещение ионов кальция в ГА ионами цинка и стронция улучшает антибактериальные свойства материалов. Покрытие, нанесенное на металлические имплантаты, приобретает антибактериальные свойства и улучшенные матриксные свойства за счет введения допирующих ионов цинка и стронция. Результаты FTIR и XPS свидетельствуют о том, что полученные двойные замещенные стронцием и цинком ТКФ дегидроксилированы и являются дефицитными по кальцию. Только покрытие из незамещенного ГА и стронций-замещенного ГА содержали дополнительно ионы CO_3^{2-} . Результаты рентгенографии показывают, что ни одно из покрытий, полученных в этом исследовании, не содержит каких-либо других примесей. Все пики на дифрактограммах соответствуют ГА (карточка JCPDS, № 01-072-1243), хотя и наблюдаются смещения в область малых углов 2θ , что обусловлено замещением ионов кальция на ионы стронция в решетке ГА.

Описаны [39] двойные замещенные ТКФ с железом и цинком: соединения были синтезированы методом осаждения из водных растворов, изучено замещение от 1 до 5 мол.%. С помощью Рамановской спектроскопии показано, что двойное замещение

Ca^{2+} на Fe^{3+} и Zn^{2+} вызывает искажения в кристаллической решетке ТКФ. Исследования *in vivo* керамики из этих замещенных ТКФ показали, что образцы не токсичны, однако их механические свойства не улучшились.

Твердые растворы $\text{Ca}_{3-2x}(\text{M}'\text{M}'')_x(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ и Sr^{2+}) были синтезированы твердофазным способом. Исследование рентгеновской дифракции порошка показывает образование структуры витлокинта в качестве основной фазы во всех твердых растворах [40]. Кристаллические структуры (рис. 27) и химические составы были установлены с использованием инфракрасных спектров поглощения с преобразованием Фурье (FT-IR) и данных энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) соответственно.

Параметры элементарной ячейки и объем синтезированных образцов напрямую зависят от радиуса внедренных ионов. Пределы однофазности твердых растворов были определены на основе возможного заполнения кристаллических участков в структуре β -ТКФ (рис. 28).

Для двухвалентных ионов с малыми радиусами предельный состав был найден как $\text{Ca}_{2,571}\text{M}'_{0,429-x}\text{M}''_x(\text{PO}_4)_2$, где M' и M'' – Cu^{2+} и Zn^{2+} . Увеличение элементарной ячейки

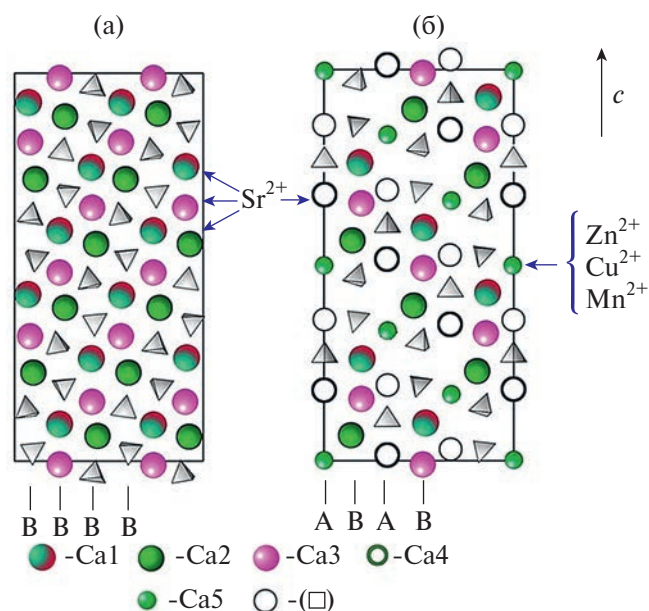


Рис. 27. Проекция структуры β -ТКФ вдоль оси [210]: слои только с В-столбцами (а), с А- и В-столбцами (б) [40].

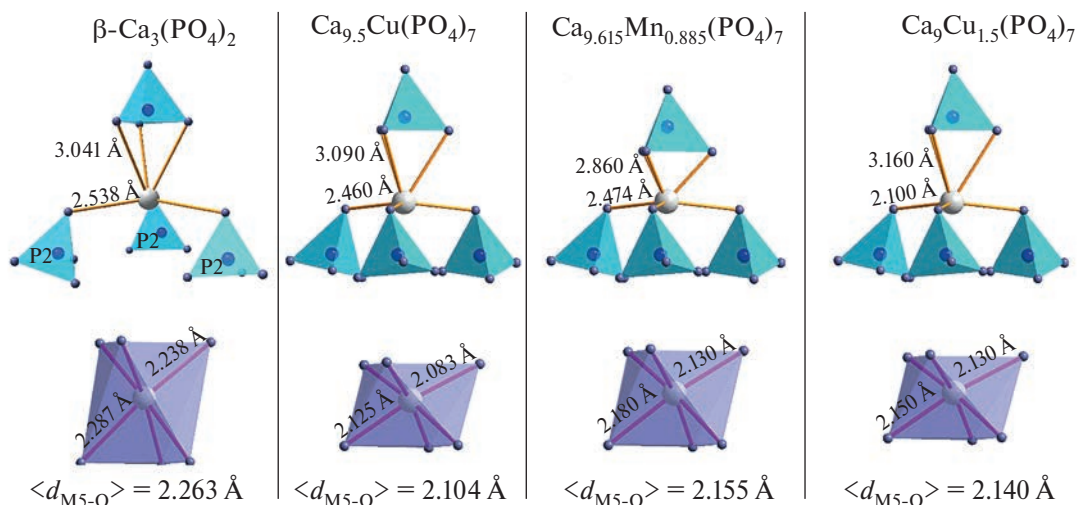


Рис. 28. Многогранники положений Ca(4) и Ca(5) в структурах типа β -ТКФ [40].

ки за счет введения Sr^{2+} позволяет увеличить предел твердых растворов до $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.5-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_2$ для $\text{M}' - \text{Cu}^{2+}$ или Mn^{2+} .

На рис. 29 звездочками отмечены колебания, отнесенные к α - и/или β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Антибактериальные свойства были изучены на четырех бактериях (*S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli* и *E. faecalis*) и грибе (*C. albicans*). Было показано, что совместно легированный образец $\text{Ca}_{2.5}\text{Sr}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}(\text{PO}_4)_2$ проявляет самую высокую антимикробную активность, что приводит к 92, 96 и 96% -ному подавлению роста *S. aureus*, *P. aeruginosa* и *E. faecalis* соответственно. Антимикробные свойства тесно связаны с заполнением кри-

сталлических участков в структуре β -ТКФ легирующими ионами.

В работе [41] показано, что цинк-силикат-замещенный ГА можно синтезировать быстрым механохимическим методом: однофазный наноразмерный цинк-силикат-замещенный ГА образуется за 30 мин. Установлено, что при данном двойном замещении в отожженных образцах ион цинка замещает ионы кальция.

В [42] представлены результаты исследования процесса механохимического синтеза апатитов с одновременным замещением кальция на лантан и фосфата на силикат. Реагенты реакционных смесей взяты таким образом, чтобы получить соединения, содержащие равные концентрации лантана и кремния. Синтез проведен в планетарной мельнице АГО-2. Показано, что при синтезе замещенного апатита полная конверсия исходных реагентов происходит за большее время, чем требуется для получения незамещенного ГА. Обнаружено, что для получения лантан-силикат-замещенного апатита со степенью замещения менее 6 молей длительность механохимического синтеза должна составлять 40 мин. При концентрации заместителей более 6 молей полная конверсия исходных реагентов происходит после 100 мин механического воздействия.

Мезопористое биоактивное стекло (МБС) — это широко изученный биоматериал, используемый для заживления костных

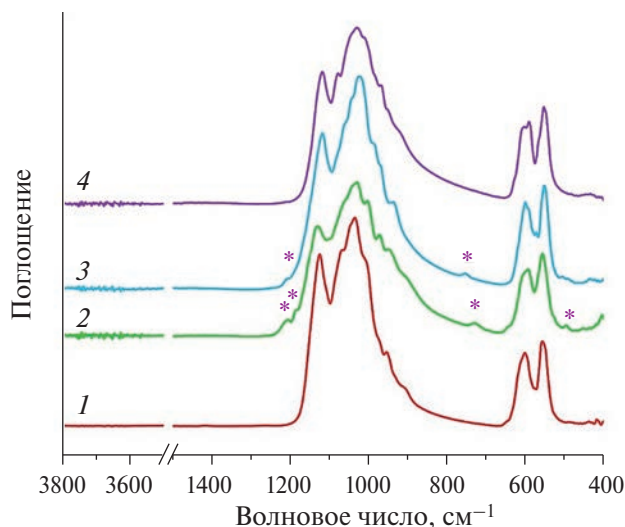


Рис. 29. ИК-спектры образцов Cu- β -ТКФ (1), (Cu+Zn)- β -ТКФ (2), (Mn+Sr)- β -ТКФ (3), (Cu+Sr)- β -ТКФ (4) [40].

дефектов. Его биологическое применение может быть адаптировано путем введения ионов металлов, таких как стронций и медь, которые могут усилить его функциональные возможности, включая остеогенетические, ангиогенетические и антибактериальные. В [43] ионы Cu^{2+} и Sr^{2+} были совместно введены (соотношение 1 : 1) с $x = 0,5, 1$ и 2 мол.% каждый в стекло с предполагаемым номинальным составом $80\text{SiO}_2 - (15 - 2x)\text{CaO} - 5\text{P}_2\text{O}_5 - x\text{CuO} - x\text{SrO}$. Синтез проводили с использованием золь-гель-метода на основе техники самоорганизующегося испарения (EISA). Рентгенография подтвердила аморфную природу стекла, а анализ состава с использованием ICP-OES подтвердил требуемое количество легирующих ионов. ПЭМ-исследование порошков МБС выявило наличие полос, соответствующих образованию высокоупорядоченной мезопористой структуры. Образец МБС, легированный $\text{Cu} + \text{Sr}$, показал положительное влияние на образование апатита при погружении в физиологический буферный раствор (SBF), хотя высвобождение ионов Cu и Sr было относительно медленным при содержании 1 мол.% каждой добавки, что свидетельствовало о стабильной сетчатой структуре стекла. Влияние ионов Cu и Sr исследовали на остеобластоподобную клеточную линию MG-63. При концентрации частиц 1 мас.%/об.% или ниже жизнеспособность клеток превышала 50%. Был проведен антибактериальный тест против грамотрицательных бактерий *E. coli* и грамположительных бактерий *S. aureus*. При последовательном увеличении содержания сопутствующих ионов в стекле зона ингибирования бактерий увеличивалась. Полученные результаты свидетельствуют о том, что легирование МБС ионами Cu и Sr в количестве до 2 мол.% может привести к специально подобранному замедленному высвобождению ионов для применения исследуемого стекла в качестве функционального биоматериала для регенерации костной ткани.

БОР-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Известно, что бор и его соединения также проявляют антибактериальную актив-

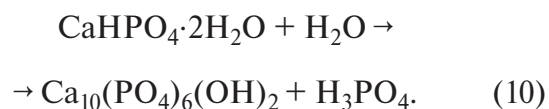
ность [44–49]. Обзор [49] содержит описание борсодержащей керамики на основе фосфатов кальция, проявляющей антибактериальную активность.

Разработан борсодержащий брушитовый цемент для костной пластики [48]. Борсодержащий β -ТКФ (0.29В-ТКФ) с содержанием бора 1.03 мас.% для получения цементов синтезировали, как описано в [29], осаждением из водных растворов нитрата кальция и двухзамещенного фосфата аммония. В качестве затворяющей жидкости использовали 8%-ный водный раствор лимонной кислоты. Образцы цемента формовали в тефлоновой форме. Время схватывания цемента составило 4–5 мин, pH цемента сразу после смешивания составляло 5.5 и увеличивалось до 5.8–6.0 в течение 1 ч после замешивания, что наблюдалось ранее для аналогичных цементов [50]. По данным РФА, основными фазами борсодержащего цемента являются брушит и апатит.

Прочность цемента после формования увеличивалась со временем, что соответствует данным по прочности брушитового цемента на основе β -ТКФ [51].

Микроструктура борсодержащего цемента более равномерная и менее пористая по сравнению со структурой β -ТКФ (рис. 30).

После выдерживания цементов в физиологическом растворе их фазовый состав и микроструктура претерпевают изменения. Происходит переход кристаллической фазы брушита (ДКФД) в апатит согласно уравнению



(a)

(б)

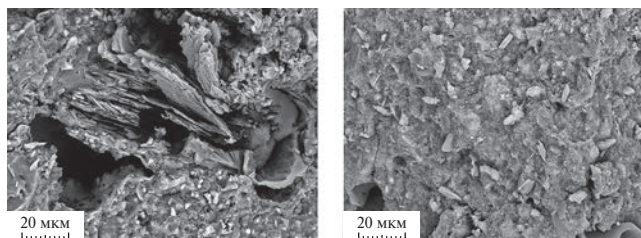


Рис. 30. СЭМ-изображения брушитовых цементов: а – из β -ТКФ, б – из 0.29 В-ТКФ [48].

(a)

(б)

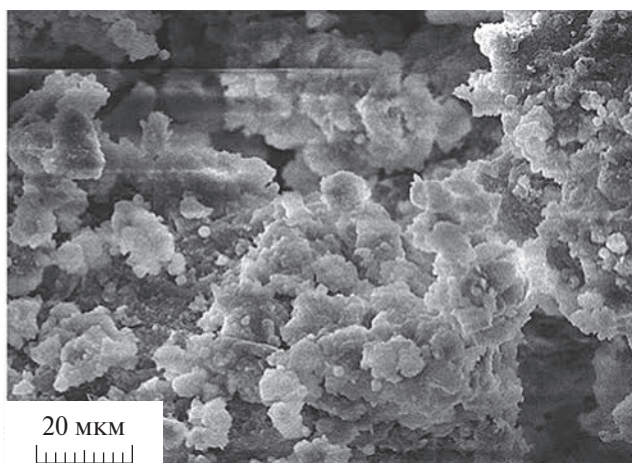
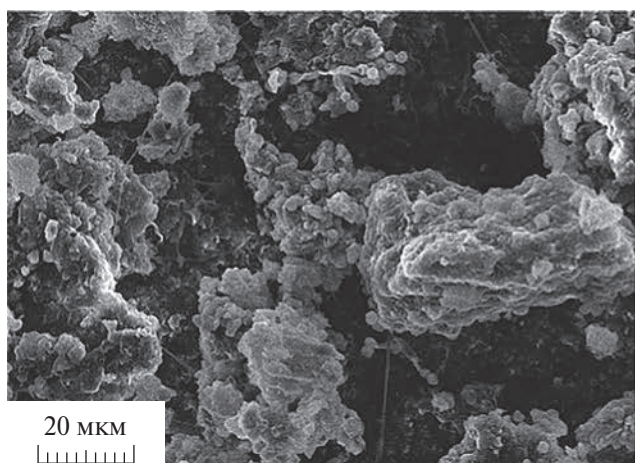


Рис. 31. СЭМ-изображения цементов после выдерживания в физиологическом растворе: а – цемент на основе ТКФ; б – цемент на основе В-ТКФ [48].

На дифрактограмме цемента после выдерживания в физиологическом растворе присутствуют отражения брушита, а также аморфная составляющая – по-видимому, плохо сформировавшийся апатит.

Изменение фазового состава сопровождается изменением микроструктуры (рис. 31). Изменяется форма и уменьшается размер частиц, из которых состоит цемент, прочность цемента снижается, и образец рассыпается на отдельные фрагменты.

Ход кривой разрушения типичен для хрупких материалов. При введении в структуру ТКФ бора происходит незначительное увеличение прочности до 23 МПа, что, возможно, связано с меньшей пористостью бор-содержащего цемента.

По результатам исследований *in vitro*, разработанные цементы на основе ТКФ и В-ТКФ являются биосовместимыми и перспективны для использования в хирургии костных тканей.

Исследования антибактериальной активности по отношению к грамотрицательному штамму *E. coli* и грамположительному штамму *S. aureus* ATCC25923 показали (рис. 32), что борсодержащий брушитовый цемент проявляет антибактериальную активность к этим штаммам, вызывая падение до нуля численности КОЕ штамма *E. coli* ATCC25922 уже через 3 ч инкубирования.

МАРГАНЕЦ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Методом осаждения из водных растворов солей с последующей термообработкой получены марганец-замещенные ТКФ [52, 53] с содержанием марганца от 0.018 до 1.77 мас.%. В результате термообработок полученных соединений при температурах от 400 до 900°C формируются фосфаты со структурой витлокита (рис. 33).

По результатам РФА, прекурсоры всех четырех порошков после нагрева до 100°C были однофазными ГА (рис. 33а). Фазовый состав порошков не изменяется до 650°C. Примерно при 650°C (рис. 33б) начинается превращение ГА в β -ТКФ, и после отжи-

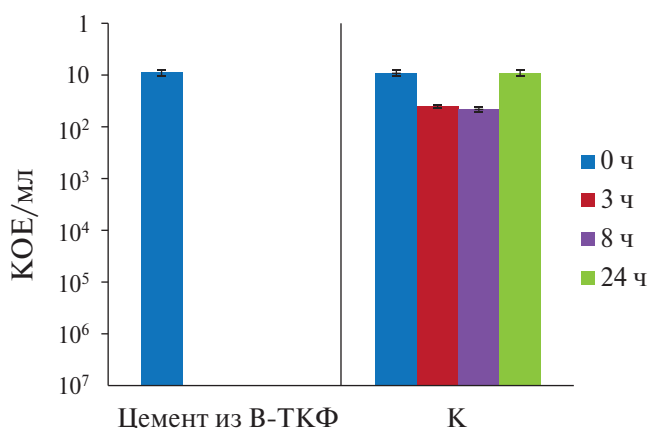


Рис. 32. Изменение уровня КОЕ штамма *E. coli* ATCC25922 при воздействии в течение 24 ч образцов цементов на основе В-ТКФ, а также в контроле (К) [48].

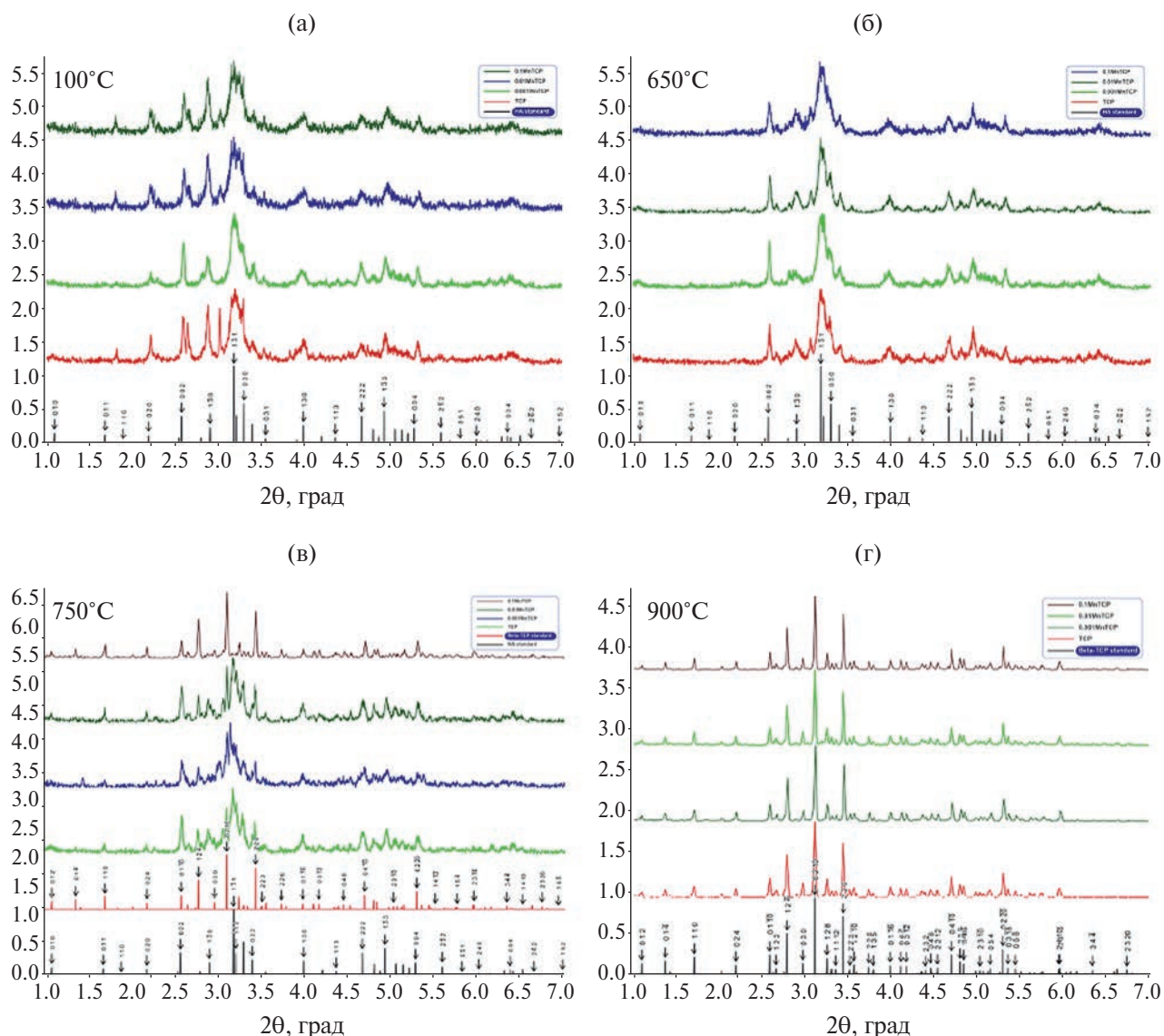


Рис. 33. Дифрактограммы продуктов синтеза ТКФ и Mn-ТКФ после прокаливания при 100 (а), 650 (б), 750 (в) и 900°С (г), а также ГА (PDF #96-901-4314) и β-ТКФ (PDF #96-152-9467) [52].

га при 750°С, все порошки, кроме порошка с самым высоким содержанием Mn (0.1Mn-ТКФ), являлись двухфазными: ГА/β-ТКФ (рис. 33в). Только порошок 0.1Mn-ТКФ при этой температуре был однофазным β-ТКФ, что указывает на участие Mn в образовании β-ТКФ. Косвенно это доказывает, что марганец входит в структуру β-ТКФ. Все четыре образца после прокаливания при 900°С кристаллизуются в однофазный β-ТКФ (рис. 33г).

После прокаливания при 400°С ИК-спектр (рис. 34а) аналогичен ИК-спектру β-ТКФ. После прокаливания при 900°С

(рис. 34б) в спектре увеличивается интенсивность полос, отнесенных к группе $P_2O_7^{4-}$.

Спектры ЭПР X-диапазона при комнатной температуре чистого ТКФ и ТКФ, содержащих различные концентрации Mn^{2+} , после прокаливания при 900°С представлены на рис. 35.

В целом спектры ЭПР соединений, содержащих Mn^{2+} , достаточно сложные, особенно в низкосимметричных поликристаллических системах. Для них характерно нулевое расщепление поля. С увеличением содержания марганца наблюдаются два основных эффекта. Во-первых, спек-

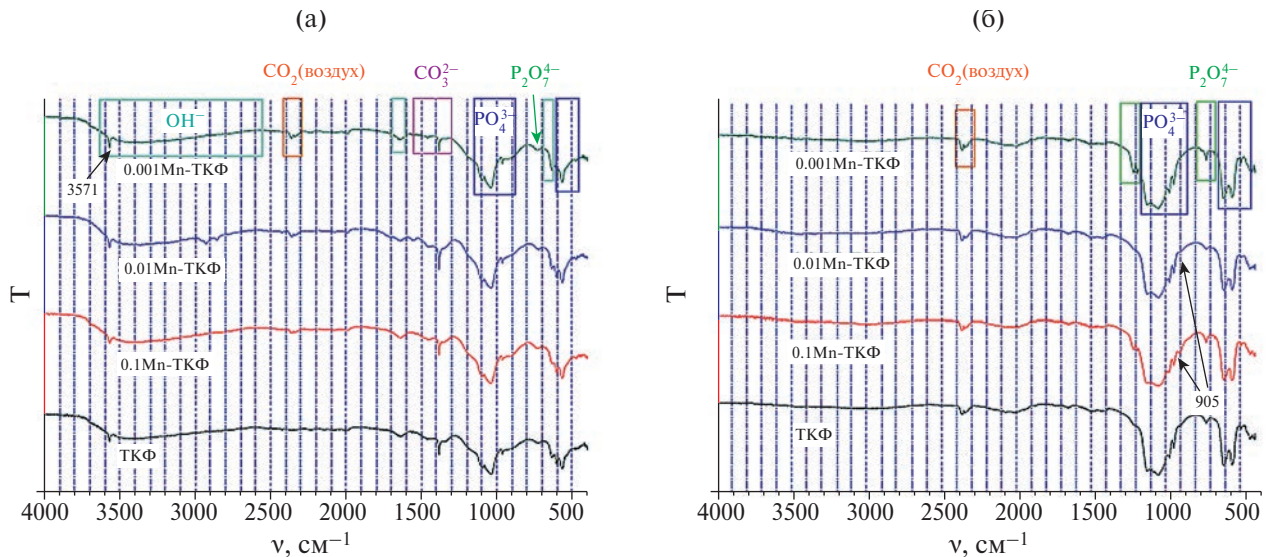


Рис. 34. ИК-спектры образцов ТКФ и Mn-ТКФ, прокаленных при 400 (а) и 900°С (б) [52].

тральная интенсивность увеличивалась пропорционально концентрации допанта, что служит дополнительным доказательством того, что Mn^{2+} входит в кристаллическую решетку ТКФ. Во-вторых, спин-спиновое взаимодействие привело к расширению компонентов ЭПР. Следовательно, спектры ЭПР лучше разрешались при более низких концентрациях марганца ($x = 0.001$ в $Mn_xCa_{3-x}(PO_4)_2$).

Митохондриальная активность ADMSC, измеренная как оптическая плотность при

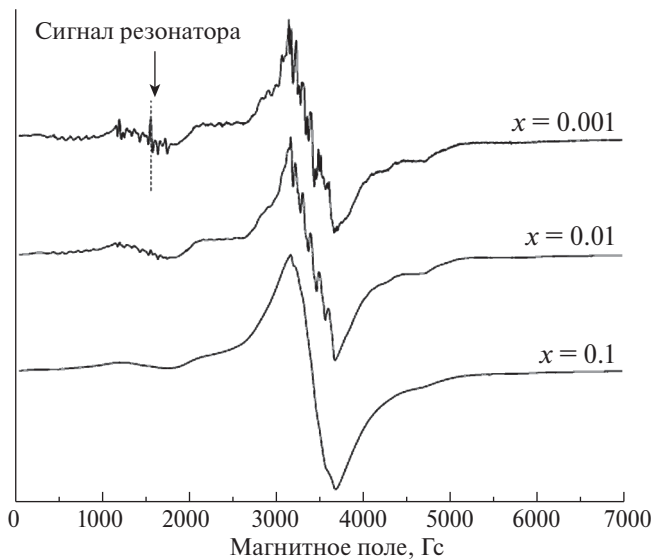


Рис. 35. Нормированные спектры непрерывного ЭПР X-диапазона при комнатной температуре для $Mn_xCa_{3-x}(PO_4)_2$ [52].

$\lambda = 600$ нм, свидетельствует о жизнеспособности клеток после различных обработок (рис. 36).

Влияние ТКФ, без Mn и содержащего Mn, на дифференциацию ADMSC на остеогенные, адипогенные и хондрогенные было проанализировано с помощью окрашивания маркеров (рис. 37).

Эти маркеры включали кальцинированные минеральные узелки остеогенного ряда, липидные вакуоли адипогенной линии, а также внутри- и внеклеточные гликозаминогликаны хондрогенной линии. Как видно (рис. 37), добавление порошков ТКФ и Mn-ТКФ к ADMSCs, дифференцирующимся по остеогенному пути, увеличивает присутствие минералов внутри клеток и внутри внеклеточного матрикса.

Антибактериальная активность, по-видимому, является следствием взаимодействия материального объекта и микроорганизма и зависит от их свойств. Повышенная антибактериальная активность прямо пропорциональна концентрации Mn^{2+} внутри бактерий *P. aeruginosa* и *E. fecalis*. Самая высокая концентрация Mn^{2+} (0.1Mn-ТКФ) оказалась эффективна против всех пяти протестированных видов бактерий. ТКФ и Mn-ТКФ оказались более эффективными против грамположительных бактерий (рис. 38).

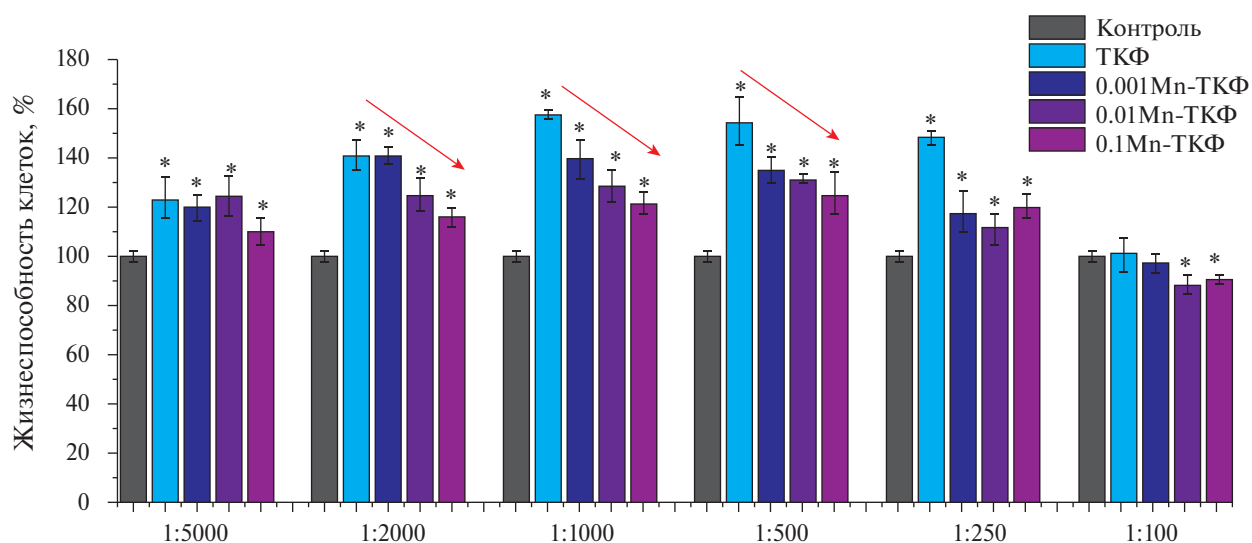


Рис. 36. Данные МТТ-теста для ТКФ и марганецсодержащих ТКФ [52].

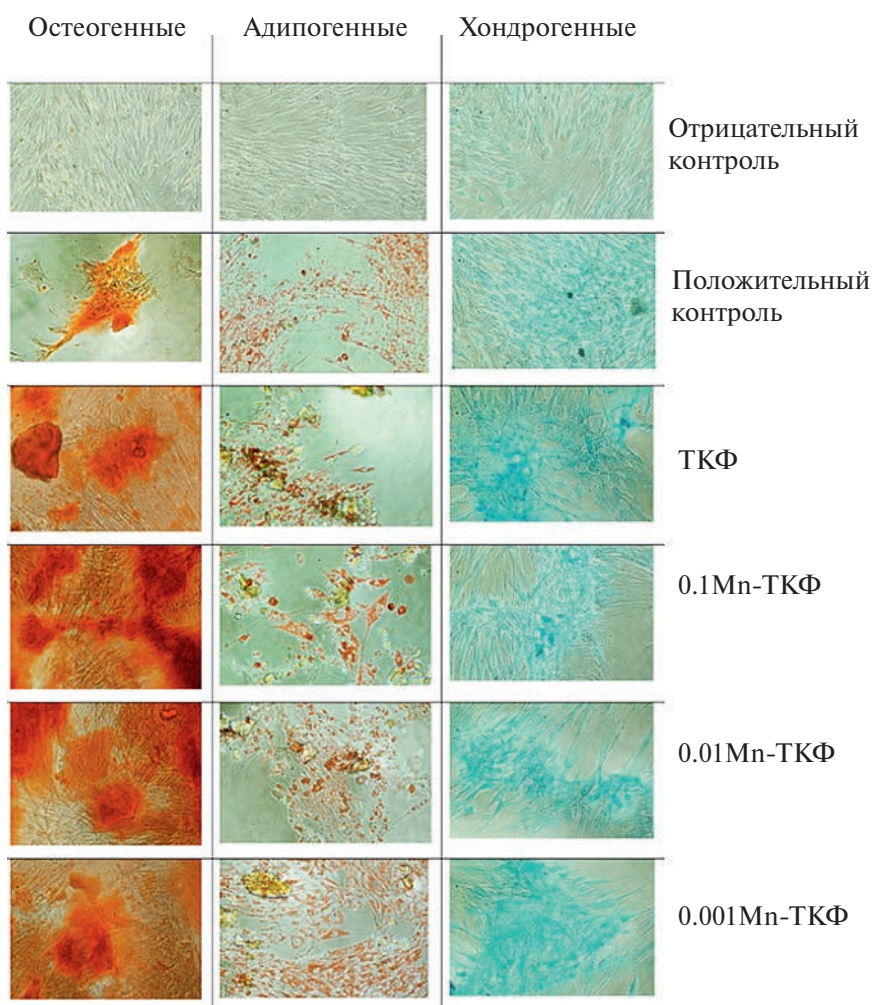


Рис. 37. Флуоресцентное окрашивание контрольных ADMSC и ADMSC, дифференцированных в три разные линии: остеогенную, адипогенную и хондрогенную, с наличием и в отсутствие образцов ТКФ и Mn-ТКФ [52].

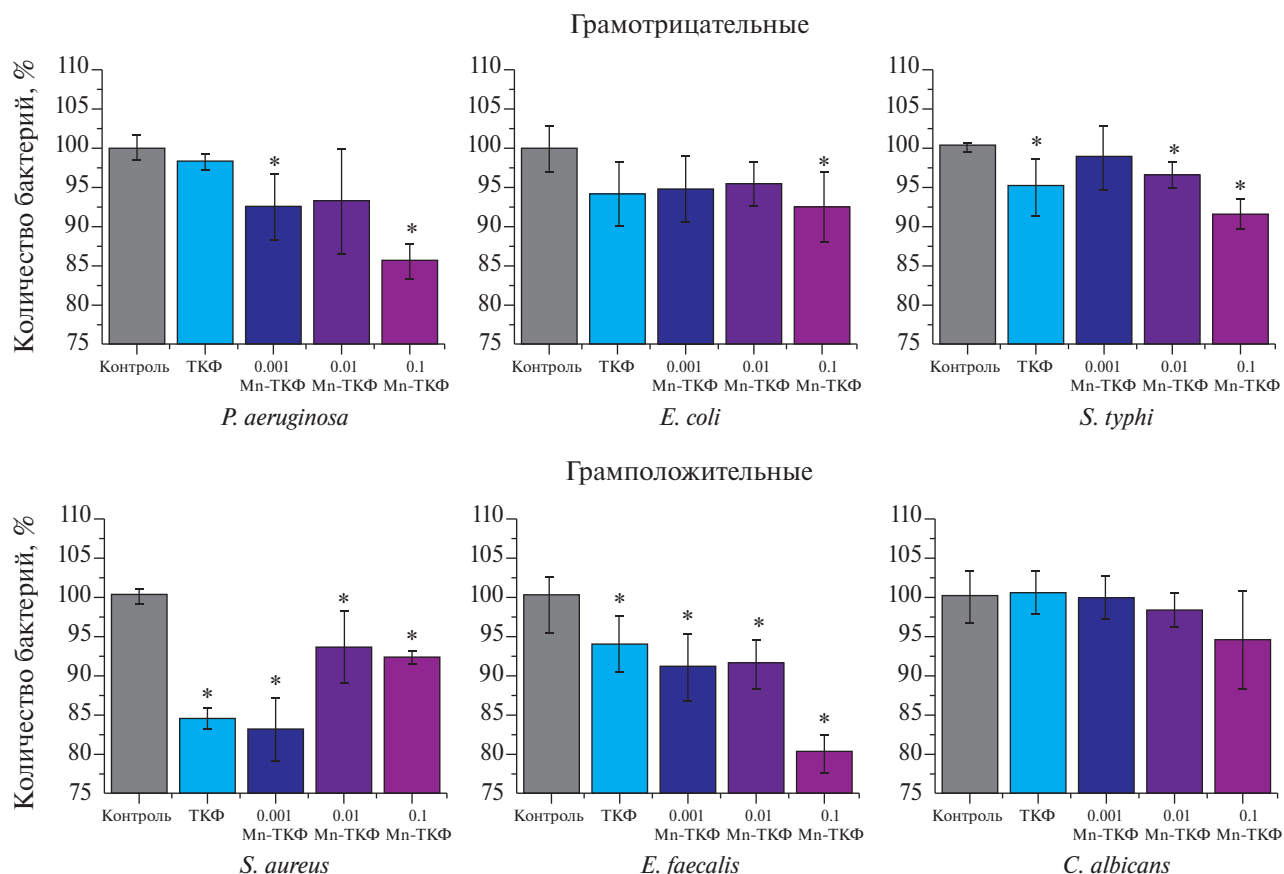


Рис. 38. Количество бактерий, нормализованное к контролю, для бульонов различных грамотрицательных и грамположительных микробов, обработанных в течение ночи (порошки ТКФ и Mn-ТКФ в соотношении 1:1000 мас./об.) [52].

Марганец-замещенные ТКФ в [53, 54] получали с использованием механоактивации. При содержании марганца 0.15 мас.% содержание фазы витлокита составило ~90 мас.%, ПФК — ~10 мас.%. При повышении содержания марганца до 1.49 мас.% содержание фазы витлокита составило ~70 мас.%, ПФК — ~30 мас.% (рис. 39).

Методом ИК-спектроскопии показано, что образцы, прокаленные при 400°C, обладают структурой апатита, тогда как повышение температуры прокаливания до 900°C приводит к формированию структуры витлокита и ПФК.

Интенсификация процесса спекания начинается в интервале 920–1050°C. Повышение температуры обжига до 1200°C приводит к формированию плотноспеченной структуры с оплавленными участками и средним размером зерна 15–25 мкм (рис. 40). Увеличение содержания марганца в образцах при-

водит к снижению размера зерна полученной керамики.

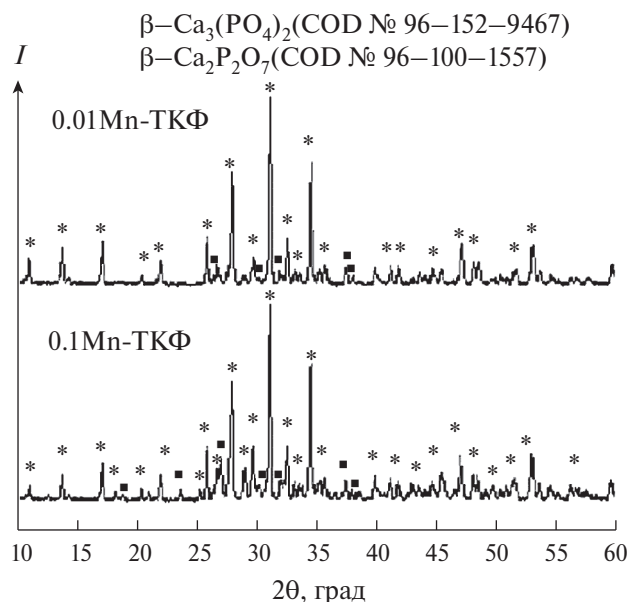


Рис. 39. Дифрактограммы порошков Mn-ТКФ после обжига при 900°C [53].

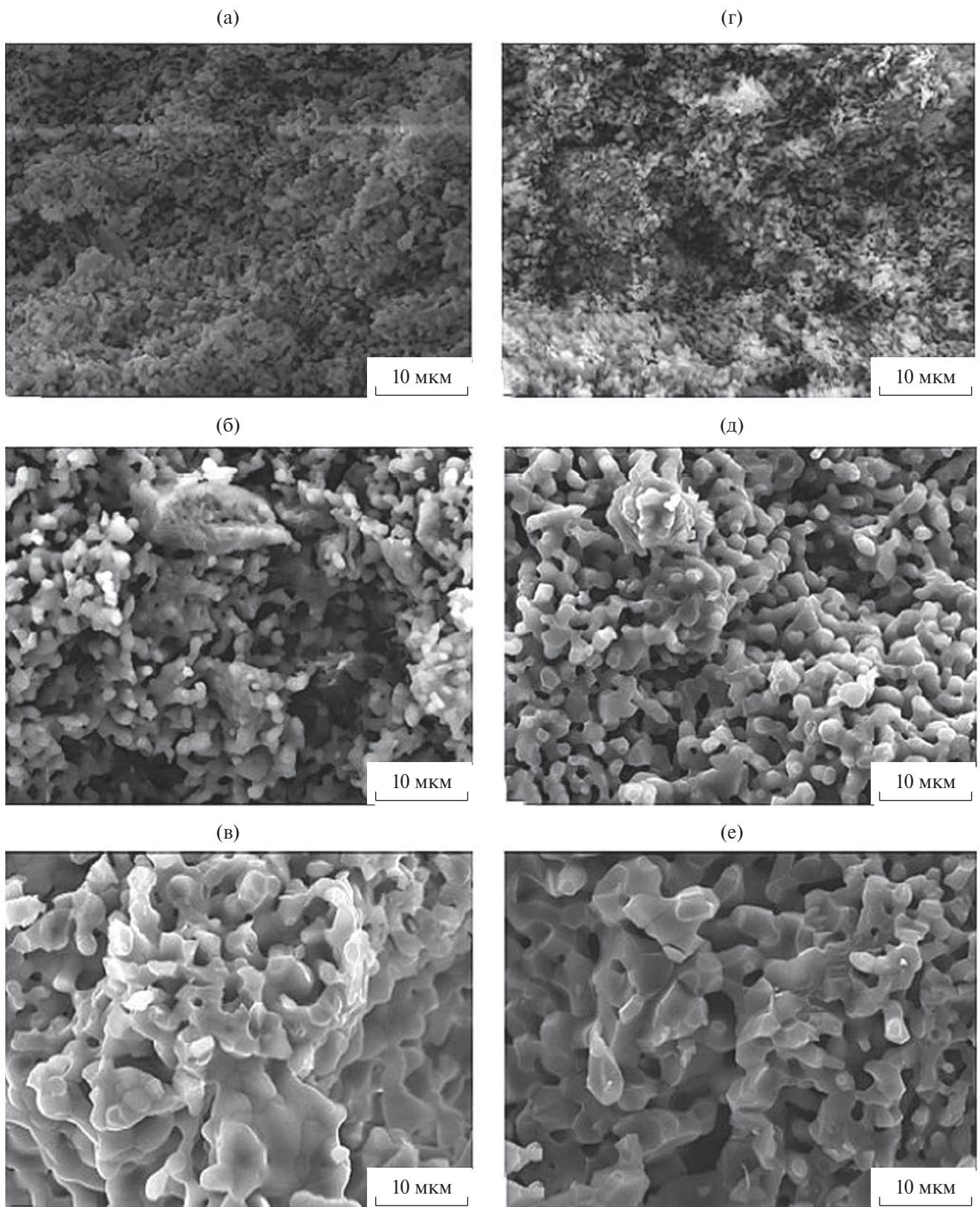


Рис. 40. Микроструктура скота керамики из 0.01Mn-ТКФ (а–в) и 0.1Mn-ТКФ (г–е); температура обжига 1000 (а, г), 1100 (б, д) и 1200°C (в, е) [53].

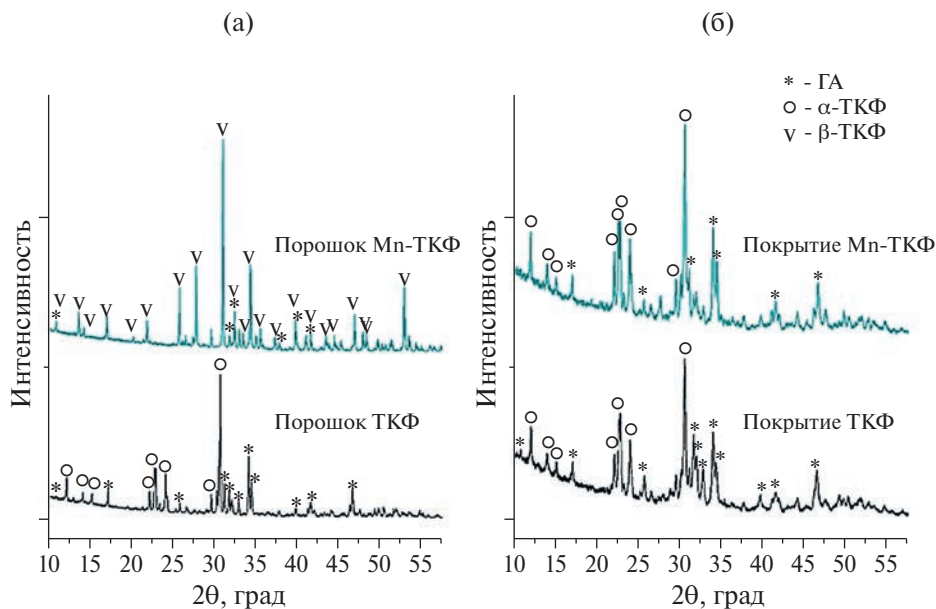


Рис. 41. Дифрактограммы ТКФ и Mn-ТКФ: а – порошки до напыления, б – покрытия после напыления [55].

По результатам исследований цитотоксических свойств установлено, что все образцы не являются цитотоксичными, поддерживают пролиферацию и распластывание клеток. Увеличение концентраций ПФК и марганца в образцах не оказывает влияния на цитотоксичность.

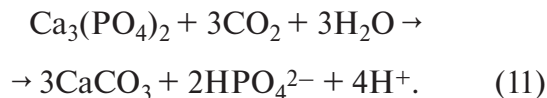
Из марганец-замещенных ТКФ, полученных с использованием механохимической активации, были нанесены покрытия на титановый субстрат [55, 56]. Описано нанесение покрытий методом плазменно-химического напыления [55]. По данным РФА с использованием метода Ритвельда, порошок Mn-ТКФ состоял из двух фаз: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (около 70%) и ГА (около 30%), при этом фазовый состав нанесенных покрытий изменялся незначительно: ТКФ (около 67%) и ГА (около 33%) (рис. 41).

Спектр ЭПР порошка Mn-ТКФ при комнатной температуре характеризуется типичным интенсивным сигналом в магнитном поле 300–400 Тл (рис. 42).

Покрытия из ТКФ однородны и некомпактны из-за наличия мелких пор. Покрытия Mn-ТКФ также шероховатые, с некоторыми кристаллическими включениями (рис. 43в, г).

После выдерживания покрытий в физиологическом растворе при pH 7.4 в течение

90 суток происходит растворение Mn-ТКФ, сопровождающееся изменением элементного и фазового состава покрытий. С помощью EDX-анализа обнаружено соотношение $\text{Ca} : \text{P} : \text{C} : \text{O} = 1 : 0 : 1.1 : 3.1$, что соответствует карбонату кальция (CaCO_3). Превращение фосфата кальция в карбонат кальция может происходить по схеме



Измерение краевых углов смачивания показало значительное изменение смачи-

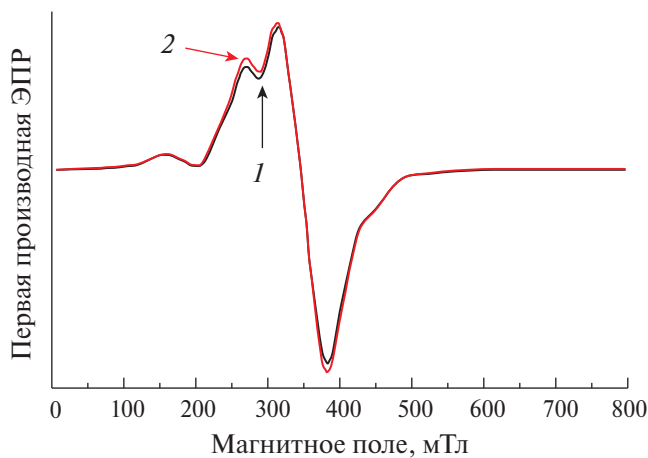


Рис. 42. Спектры ЭПР порошков Mn-ТКФ до (1) и после (2) рентгеновского облучения [52].

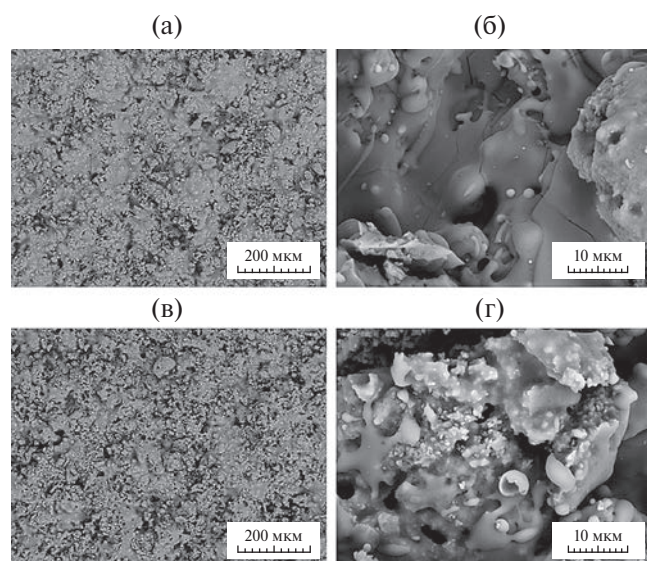


Рис. 43. СЭМ-изображения покрытий ТКФ (а, б) и Мп-ТКФ (в, г) [56].

ваемости поверхности образцов титана, покрытых Мп-ТКФ, по сравнению с титаном, покрытым ТКФ. Среднее значение краевого угла смачивания поверхности уменьшилось с 90 ± 2 для ТКФ до 70 ± 5 для Мп-ТКФ. Таким образом, можно сделать вывод, что введение марганца в ТКФ приводит к гидрофиллизации поверхности ТКФ.

СТРОНЦИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Sr-ТКФ синтезированы [57] и охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА, ИК-спектроскопия, СЭМ). Стронций-замещенные ТКФ с содержанием стронция 2.78 и 0.28 мас.% синтезированы двумя методами: осаждением из водных растворов с последующей кальцинацией и механоактивацией. Исследование фазового состава синтезированных порошков выявило, что основной фазой во всех образцах является витлокит. С увеличением содержания стронция увеличивается количество апатитовой фазы: от 0% в отсутствие стронция до 57% при содержании стронция 2.78 мас.%

По данным СЭМ, способ синтеза влияет на морфологию полученных порошков: в результате механоактивации образуются более мелкие порошки ТКФ и стронцийсодержащих ТКФ, чем при синтезе методом осаждения из водных растворов (рис. 44).

В результате спекания при 1100°C порошков ТКФ и Sr-ТКФ были получены образцы керамики (рис. 45).

С увеличением концентрации Sr^{2+} в ТКФ от 3.33 до 16.67 мол. % происходит припекание частиц друг к другу (рис. 45в, г), что указывает на процесс спекания. Размер зерна увеличивался с ростом концентрации Sr^{2+} (рис. 45д, е). По-видимому, для 0.5Sr-ТКФ жидкая фаза образуется раньше и спекание протекает по жидкофазному механизму.

После выдерживания керамики из ТКФ и 0.5Sr-ТКФ в физиологическом растворе при pH 7.4 происходит изменение фазового состава (рис. 46). На дифрактограммах появляются пики при 4° , соответствующие 100%-ному пику октакальциевого фосфата (ОКФ). На СЭМ-снимках керамики после выдерживания в физиологическом растворе в течение 21 суток появляются кристаллы, собранные в “розетки”, характерные для ОКФ. Таким образом, в условиях живого организма происходит трансформация ТКФ в ОКФ.

Из стронций-замещенных β -ТКФ были изготовлены КФЦ [58]. Изучены кинетика изменения состава и морфология цементов (рис. 47–49).

Как видно (рис. 47), интенсивность отражений, соответствующих фазе брушита, увеличивается со временем, прошедшим после затворения, а интенсивность отражений, соответствующих исходным компонентам (ТКФ и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) снижается.

Изменения фазового состава отражаются в изменении микроструктуры цементов (рис. 48). Через 200 ч после затворения превалируют частицы пластинчатой формы, характерные для брушита.

Прочность при сжатии цементов из ТКФ и Sr-ТКФ увеличивалась в процессе твердения от 4.5 и 9.1 МПа через 2 ч после затворения, до 8.7 и 9.6 через 7 суток после затворения соответственно. Частичное замещение кальция на стронций в ТКФ способствовало увеличению прочности цементов при сжатии.

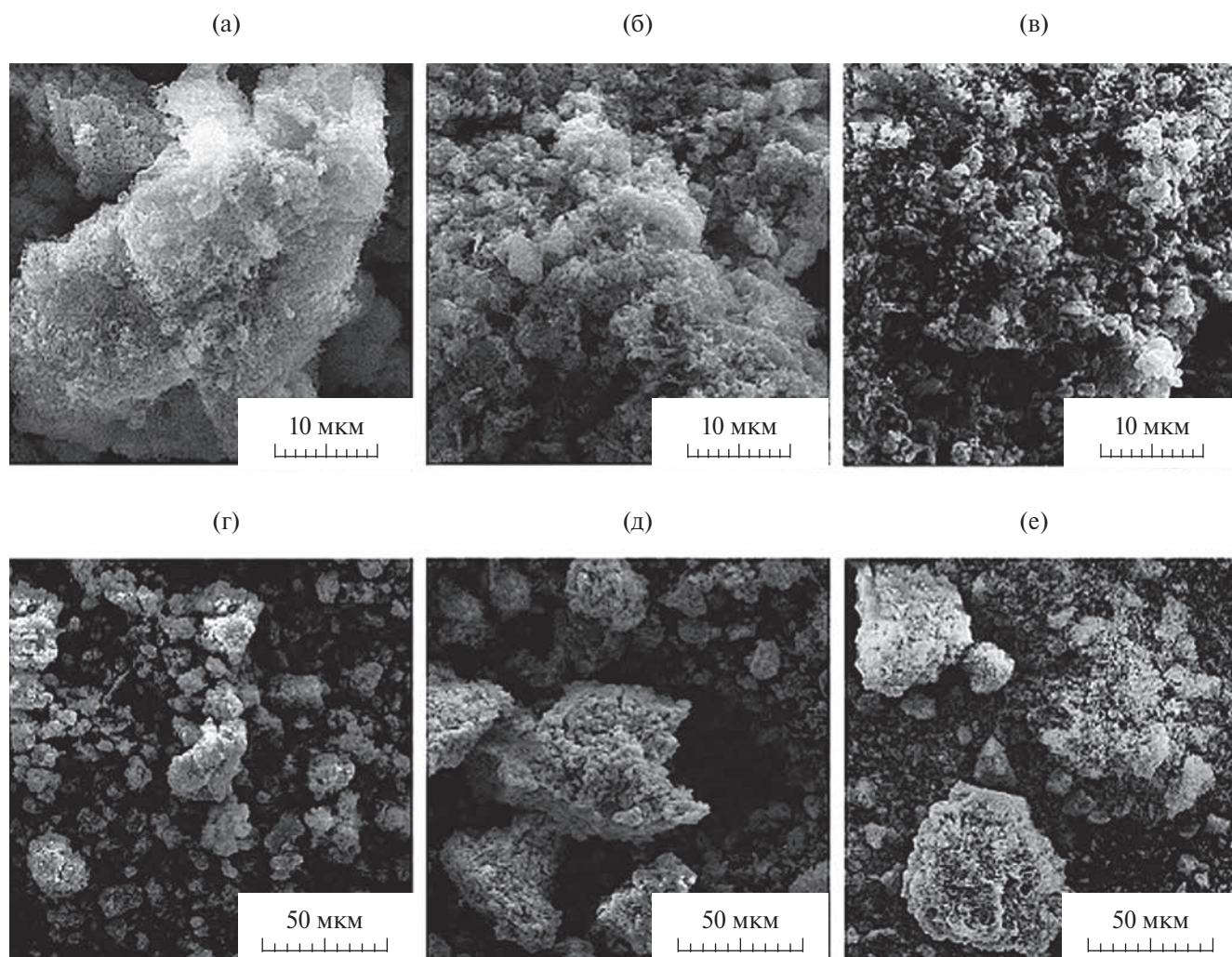


Рис. 44. СЭМ-изображения порошков ТКФ (а, б), 0.1Sr-ТКФ (в, г) и 0.5Sr-ТКФ (д, е), прокаленных при 900°C [57].

В результате выдерживания цементов в физиологическом растворе при pH 7.4 в течение 21 суток происходила химическая и фазовая трансформация цементов: ДКФД (фаза брушита) превращался в апатит.

Исследование метаболической активности фибробластов в присутствии экстрактов исследуемого цемента, проведенное с помощью МТТ-теста, показало, что оба цемента (на основе ТКФ и Sr-ТКФ) являются биосовместимыми и между ними нет существенной разницы. Количество клеток, культивированных на поверхности цемента из Sr-ТКФ, достоверно превышало количество клеток на цементе из ТКФ. Таким образом, частичное замещение кальция на стронций привело к улучшению клеточной пролиферации.

Из Sr-ТКФ методом МДО были нанесены покрытия на биорезорбируемые имплантаты [59, 60].

Покрyтия Sr-ГА характеризовались бoльшими толщиной, шероховатостью R_a и размерами пор по сравнению с покрытиями из Sr-ТКФ (рис. 49). Покрyтия имели схожий фазовый состав и помимо аморфной фазы содержали кристаллические фазы: β -ТКФ, α -ТКФ, $Mg_3(PO_4)_2$ и ГА. Оба типа покрытий продемонстрировали защитные свойства и высокую коррозионную стойкость. Однако покрытие Sr-ГА было менее растворимым и имело бoльшую коррозионную стойкость, чем Sr-ТКФ. В процессе растворения Sr-ГА pH среды несколько повышался, и выживаемость клеток была выше, чем в случае покрытия Sr-ТКФ.

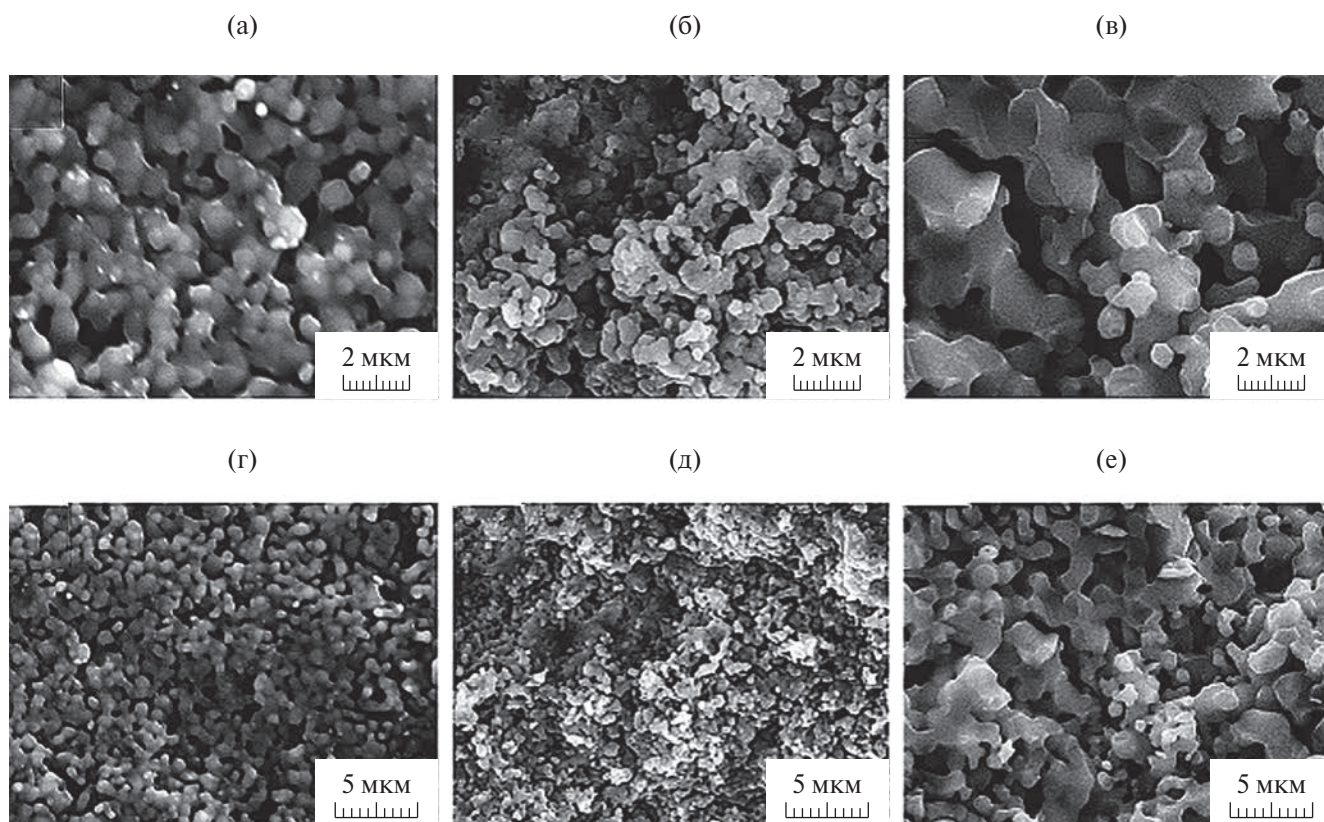


Рис. 45. СЭМ-изображения керамики ТКФ (а, б), 0.1Sr-ТКФ (в, г) и 0.5Sr-ТКФ (д, е), спеченной при 1100°С [57].

БАРИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

Синтезированы и изучены барий-замещенные ТКФ [61, 62]. Ва-ТКФ синтезировали методами осаждения из водных растворов и механохимическим [61, 62] с последующей кальцинацией. Количество ионов бария в обоих синтезах составляло от 0.4 до 4.3 мас.%. Согласно данным РФА, синтезированные соединения после термической обработки при 900°С характеризуются структурой витлокита. Керамические образцы для испытаний механической прочности получали спеканием при 1000, 1100 и 1200°С в камерной печи с силитовыми нагревателями в течение 2 ч. Установлено, что механическая прочность керамики Ва-ТКФ возрастает с увеличением температуры спекания. Микроструктура керамики однородная, размер зерна увеличивается при повышении температуры спекания от 1000 до 1200°С примерно в 10 раз. Растворимость керамики в физиологическом растворе оценивали, измеряя концентрацию ионов кальция. Выявлено, что растворимость

керамики зависит от пористости и увеличивается с ростом содержания бария.

МАГНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФК

Магний является жизненно важным элементом, участвует в резорбции и формировании костной ткани [63]. В [64] рассмотре-

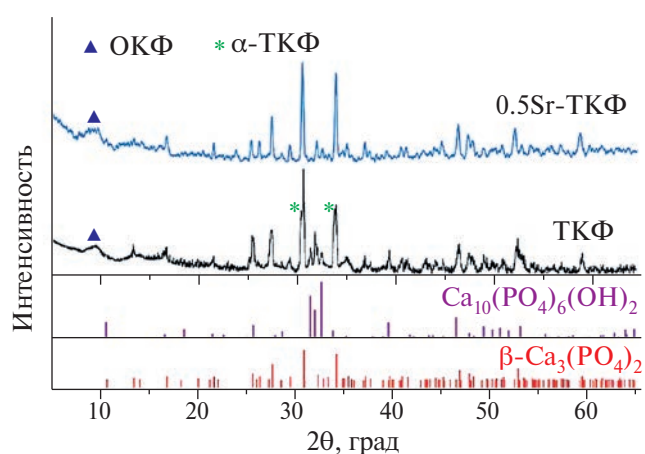


Рис. 46. Дифрактограммы образцов ТКФ и 0.5Sr-ТКФ, спеченных при 1100°С, после выдерживания в физиологическом растворе в течение 21 суток [57].

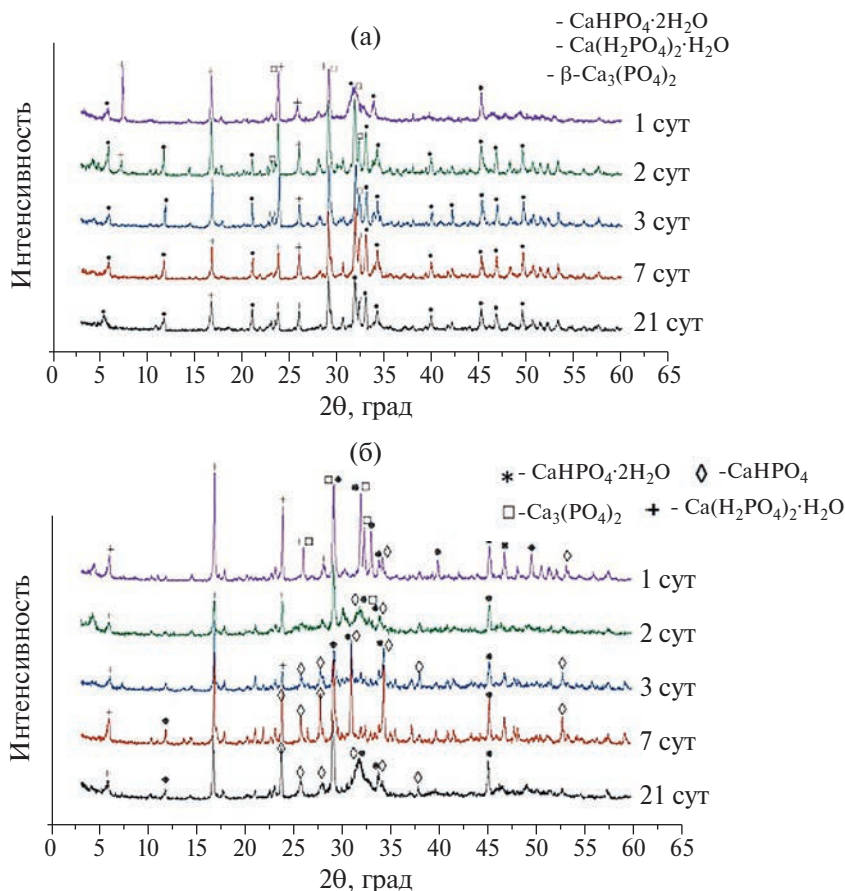
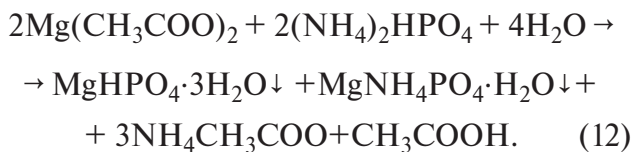


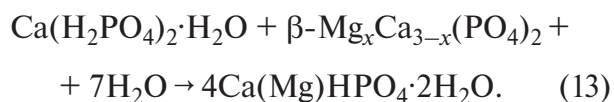
Рис. 47. Дифрактограммы цементов через различные промежутки времени после смешивания [58]: а – цемент из β -ТКФ, б – цемент из Sr-ТКФ.

ны синтез и свойства магний-замещенных ТКФ, которые могут использоваться для получения биоцементов. Синтез ТКФ проводили спеканием смеси CaCO_3 и CaHPO_4 ; спеканием той же смеси, но с частичной заменой CaCO_3 на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и CaHPO_4 на MgHPO_4 (либо $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) (при $x \neq 0$). Прекурсоры CaHPO_4 и MgHPO_4 (либо $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) были получены растворным синтезом с последующей термообработкой:



Магний-замещенные цементы получали в ходе кислотно-основного взаимодействия. В качестве кислого компонента для получения цемента был выбран моногидрат монокальцийфосфата, в качестве основного – магний-замещенный ТКФ. Смешение данных

компонентов с жидкостью затворения приводит к образованию кристаллогидратов ДКФД, имеющего структуру минерала брушита



Твердение цемента обусловлено срастанием микрокристаллов образовавшихся кристаллогидратов.

Изучен синтез магний-замещенных ГА [65]: показано, что термическая устойчивость Mg-ГА уменьшается с увеличением содержания магния. Рост температуры от комнатной до 1000°C приводит к разложению ГА и возникновению фазы витлокита.

В [66] осуществлено варьирование параметров синтеза в системе $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ для получения продуктов разного состава. В качестве варьируемых параметров были выбраны pH раствора, температура

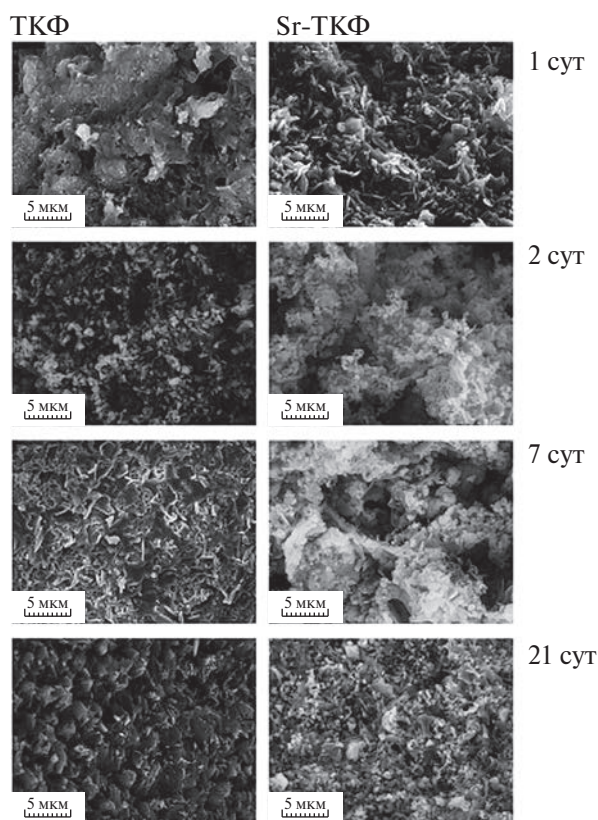


Рис. 48. СЭМ-изображения микроstructures цементов ТКФ и Sr-ТКФ при разном времени, прошедшем после затворения [58].

синтеза, изначальное соотношение катионов кальция магния и фосфат-аниона. Доля магния в витлоките была определена с помощью метода Вегарда исходя из веществ со структурой витлокита. Путем аппроксимации было получено выражение для доли магния в витлоките.

В [67] представлено исследование бифазной керамики (БФК) на основе ГА-ТКФ. Показано, что частичное замещение кальция магнием приводит к образованию БФК с различным отношением ГА/β-ТКФ. Магний изоморфно замещает позиции атомов кальция. Ионы магния входят в структуру β-ТКФ, изменяя параметры элементарной ячейки β-ТКФ в связи с разными ионными радиусами магния и кальция. Параметры элементарной ячейки ГА не изменяются. Исследованиями кинетики растворения БФК в жидкости, моделирующей жидкость организма, установлено, что кинетика процесса растворения – многостадийна, соответствует кинетике гетерофазного растворения, описывается экспоненциальной зависимостью от времени. Выявлена зависимость параметров экспоненциальной функции, характеризующих скорость растворения, от состава БФК-керамики. Установлены особенности эволюции микроstructures, фазового и химического состава БФК-керамики в процессе растворения.

НАТРИЙ- ИЛИ КАЛИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ТКФ

В [68] изучен синтез двойных фосфатов $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) для создания макропористой биокерамики со специальной архитектурой. Показано, что фазовые соотношения на квазибинарных разрезах $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--CaMPO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) характеризуются высокотемпературным изоморфизмом между глазеритоподобными фазами

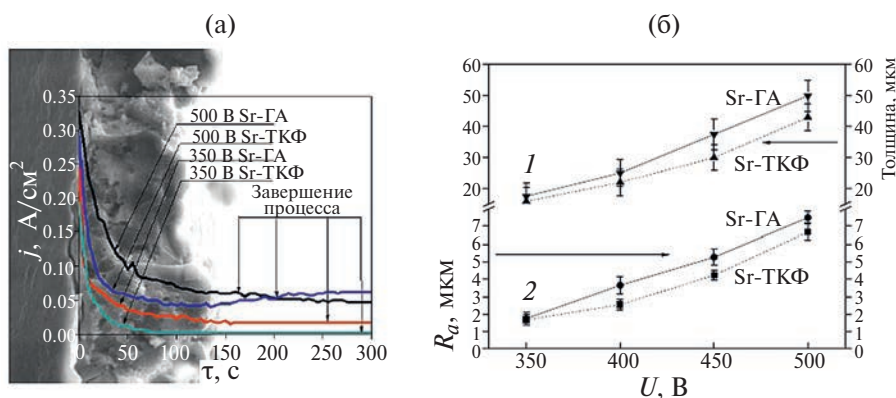


Рис. 49. Зависимости плотности тока от продолжительности процесса осаждения покрытий Sr-ГА и Sr-ТКФ на подложке из сплава $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}$, содержащего 80% кальция и 20% магния (а) а также шероховатости и толщины покрытий от приложенного напряжения (б) [59].

α' - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и α - CaMPO_4 . В области составов, близких к чистым компонентам, понижение температуры приводит к относительно быстрым фазовым превращениям I рода деформационного характера. В области средних составов понижение температуры сопровождается катионным упорядочением высокотемпературного твердого раствора на основе α - CaMPO_4 с образованием индивидуальных фаз. В керамиках на основе β - CaNaPO_4 и β - CaKPO_4 быстро протекающее полиморфное превращение вызывает образование трещин в первом случае, значительный положительный объемный эффект превращения может приводить к разрушению образцов. Для предотвращения этого явления предложено использовать материалы, содержащие высокотемпературные полиморфные модификации α - CaMPO_4 нестехиометрического состава с $\text{Ca}/\text{M} > 1$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$). Впервые получены образцы макропористой керамики на основе смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов с архитектурой Кельвина, обеспечивающие высокую osteoconductive и bioresorbable, а также характеризующиеся достаточной механической прочностью (до 10 МПа).

В работах [69–73] установлено, что существующий выше 700°C непрерывный ряд твердых растворов на основе α - $\text{Ca}(\text{K}, \text{Na})\text{PO}_4$ при понижении температуры претерпевает эвтектоидный распад на твердые растворы на основе β - CaMPO_4 ($\text{M} = \text{K}$ или Na) и промежуточное соединение “С” – глазеритоподобную фазу переменного состава β - $\text{CaK}_y\text{Na}_{1-y}\text{PO}_4$ с широкой областью гомогенности ($y = 0.45–0.78$ при 500°C). При температурах ниже 500°C в фазовых равновесиях участвуют твердые растворы на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, β - CaNaPO_4 , β - $\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{PO}_4$ и β - CaKPO_4 . Показано, что практический интерес с точки зрения использования в качестве резорбируемой биокерамики представляют составы, принадлежащие при температуре спекания к однофазной области твердого раствора фазы “А”, двухфазной области “А”+ β -ТКФ и трехфазной области “А”+“Х”+ β -ТКФ. Установлено, что в системе CaKPO_4 – CaNaPO_4 при увеличении доли калия прочность керамики, а также ее трещиностойкость увеличиваются, что

связано с уменьшением изменения объема при фазовом переходе в CaMPO_4 при увеличении доли калия. Основным механизмом упрочнения керамики является торможение трещин при достижении ими пор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № 075-00320-24-00 ИМЕТ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баринов С.М., Комлев В.С.* Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 4. С. 383–391. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16040023>
2. *Bose S., Tarafder S.* Calcium phosphate ceramic systems in growth factor and drug delivery for bone tissue engineering: a review // Acta Biomater. 2012. V. 8. № 4. P. 1401–1421. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.11.017>
3. *Samavedi S., Whittington A.R., Goldstein A.S.* Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: a review of properties and their influence on cell behavior // Acta Biomater. 2013. V. 9. № 9. P. 8037–8045. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.06.014>
4. *Fadeeva I.V., Gafurov M., Kiiaveva I.A., Orlinkii S., Kuznetsova L.M., Filippov Ya. Yu., Fomin A., Davydova G.A., Selezneva I.I., Barinov S.M.* Tricalcium Phosphate Ceramics Doped with Silver, Copper, Zinc, and Iron (III) Ions in Concentrations of Less than 0.5 wt.% for Bone Tissue Regeneration // Bionanoscience. 2017. V. 7. № 2. P. 434–438. <https://doi.org/10.1007/s12668-016-0386-7>
5. *Cheng G., Deng C., Wu C., Yin H., Ruan Y., Sun Y., Xie Q., Wu X.* Effects of Mn-doping on the structural evolution of β -Tricalcium Phosphate by Rietveld refinement and Raman spectroscopy // Mater. Lett. 2019. V. 235. P. 236–238. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.031>

6. *Yin X., Calderin L., Stott M. J., Sayer M.* Density functional study of structural, electronic and vibrational properties of Mg- and Zn-doped tricalcium phosphate biomaterials // *Biomaterials*. 2002. V. 23. № 20. P. 4155–4163. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00199-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00199-0)
7. *Dong G., Zheng Y., He L., Wu G., Deng C.* The effect of silicon doping on the transformation of amorphous calcium phosphate to silicon-substituted α -tricalcium phosphate by heat treatment // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 1. P. 883–890. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.013>
8. *Khon V.E., Zagorodny N.B., Mamonov V.E., Glas-ko E.N., Petrakova N., Shalbev A.N., Pkhakadze T.Ya., Komlev V.S.* Study of Biocompatibility and Antibacterial Properties of Argentum-Tricalcium Phosphate In Vivo // *N.N. Priorov J. Traumatol. Orthop.* 2014. № 3. P. 56–61. <https://doi.org/10.32414/0869-8678-2014-3-56-61>
9. *Hoover S., Tarafder S., Bandyopadhyay A., Bose S.* Silver doped resorbable tricalcium phosphate scaffolds for bone graft applications // *Mater. Sci. Eng., C*. 2017. V. 79. P. 763–769. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.132>
10. *Chen S., Zhu P., Mao L., Wu W., Lin H., Xu D., Lu X., Shi J.* Piezocatalytic Medicine: An Emerging Frontier using Piezoelectric Materials for Biomedical Applications // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. № 25. <https://doi.org/10.1002/adma.202208256>
11. *Шпуняк С.П., Барабаш А.П., Лясникова А.В.* Применение спейсеров в лечении инфекционных осложнений тотального эндопротезирования коленного сустава // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 5.
12. *Graziani G., Barbaro K., Fadeeva I.V., Ghezzi D., Fosca M., Sassoni E., Vadala G., Cappelletti M., Valle F., Baldini N., Rau J. V.* Ionized jet deposition of antimicrobial and stem cell friendly silver-substituted tricalcium phosphate nanocoatings on titanium alloy // *Bioact. Mater.* 2021. V. 6. № 8. P. 2629–2642. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.12.019>
13. *Rau J.V., Fosca M., Graziani V., Egorov A.A., Zobkov Yu. V., Fedotov A. Yu., Ortenzi M., Caminiti R., Baranchikov A.E., Komlev V.S.* Silver-Doped Calcium Phosphate Bone Cements with Antibacterial Properties // *J. Funct. Biomater.* 2016. V. 7. № 2. P. 10. <https://doi.org/10.3390/jfb7020010>
14. *Robu A., Antoniac A., Ciocoiu R., Grosu E., Rau J.V., Fosca M., Krasnyuk I.I., Pircalabioru G.G., Manescu V., Antoniac I.V., Gradinaru S.* Effect of the Antimicrobial Agents Peppermint Essential Oil and Silver Nanoparticles on Bone Cement Properties // *Biomimetics*. 2022. V. 7. № 3. P. 137. <https://doi.org/10.3390/biomimetics7030137>
15. *Robu A., Antoniac A., Grosu E., Vasile E., Rai-ciu A.D., Iordache F., Antoniac V.I., Rau J.V., Yankova V.G., Ditu L.M., Saceleanu V.* Additives Imparting Antibacterial Properties to Acrylic Bone Cements // *Materials*. 2021. V. 14. № 22. P. 7031. <https://doi.org/10.3390/ma14227031>
16. *Fosca M., Streza A., Antoniac I.V., Vadalà G., Rau J.V.* Ion-Doped Calcium Phosphate-Based Coatings with Antibacterial Properties // *J. Funct. Biomater.* 2023. V. 14. № 5. P. 250. <https://doi.org/10.3390/jfb14050250>
17. *Sedelnikova M.B., Komarova E.G., Sharkeev Y., Ugodchikova A.V., Tolkacheva T.V., Rau J.V., Buyko E., Ivanov V.V., Sheikin V.V.* Modification of titanium surface via Ag-, Sr- and Si-containing micro-arc calcium phosphate coating // *Bioact. Mater.* 2019. V. 4. P. 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.07.001>
18. *Lyasnikova A.V., Markelova O.A., Dudareva O.A., Grishina I.P., Lyasnikov N.V.* “Titanium–Silver-Substituted Calcium Phosphates” Plasma Coatings: Properties, Comparison, and Prospects of Application // *Metallurgist*. 2018. V. 62. № 7–8. P. 831–836. <https://doi.org/10.1007/s11015-018-0726-7>
19. *Krokhicheva P.A., Goldberg M.A., Fomin A.S., Khayrutdinova D.R., Antonova O.S., Baikin A.S., Kononov A.A., Leonov A.V., Mikheev I.V., Merzlyak E.M., Kirsanova V.A., Sviridova I.K., Sergeeva N.S., Barinov S.M., Komlev V.S.* Enhanced bone repair by silver-doped magnesium calcium phosphate bone cements // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 11. P. 19249–19264. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.052>
20. *Graziani V., Fosca M., Egorov A.A., Zobkov Yu.V., Fedotov A. Yu., Baranchikov A.E., Ortenzi M.A., Caminiti R., Komlev V.S., Rau J.V.* Zinc-releasing calcium phosphate cements for bone substitute

- materials // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 15. P. 17310–17316.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.027>
21. Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Preobrazhensky I.I., Mamin G.V., Davydova G.A., Agafonova N.V., Fosca M., Russo F., Barinov S.M., Cavulu S., Rau J.V. Improved cytocompatibility and antibacterial properties of zinc-substituted brushite bone cement based on β -tricalcium phosphate // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2021. V. 32. № 9. P. 99.
<https://doi.org/10.1007/s10856-021-06575-x>
 22. Krokhicheva P.A., Goldberg M.A., Fomin A.S., Khayrutdinova D.R., Antonov O.S., Baikin A.S., Leonov A.V., Merzlyak E.M., Mikheev I.V., Kirsanova V.A., Sviridova I.K., Akhmedova S.A., Sergeeva N.S., Barinov S.M., Komlev V.S. Zn-Doped Calcium Magnesium Phosphate Bone Cement Based on Struvite and Its Antibacterial Properties // *Materials*. 2023. V. 16. № 13. P. 4824.
<https://doi.org/10.3390/ma16134824>
 23. Зуев Д.М., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И. Механические характеристики композиционных материалов на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /поли(D, L-лактид)а и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ /поли(ϵ -капролактон)а // *Материаловедение*. 2018. Т. 5. С. 31–35.
<https://doi.org/10.1134/S2075113319010416>
 24. Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Хайрутдинова Д.Р., Фомин А.С., Ихлова А.М., Комлев В.С. Подходы к созданию инъектируемых костных цементов // *Перспективные технологии и материалы*. Севастополь. 2021. С. 137–139.
 25. Кульпина С.О., Форысенкова А.А. Брушитовый цемент на основе β -трикальцийфосфата с поливинилпирролидоном для реконструкции поврежденных костных тканей // *Молодые ученые России*. Сб. статей Всерос. науч.-практ. конф. Пенза. 2020. С. 14–20.
 26. Fadeeva I.V., Deyneko D.V., Knotko A.V., Olkhov A.A., Slukin P.V., Davydova G.A., Trubitsyna T.A., Preobrazhenskiy I.I., Gosteva A.N., Antoniac I.V., Rau J.V. Antibacterial Composite Material Based on Polyhydroxybutyrate and Zn-Doped Brushite Cement // *Polymers*. 2023. V. 15. № 9. P. 2106.
<https://doi.org/10.3390/polym15092106>
 27. Fadeeva I.V., Lazoryak B.I., Davydova G.A., Murzakhanov F., Gabbasov B.F., Petrakova N., Fosca M., Barinov S.M., Vadala' G., Uskokovic V., Zheng Y., Rau J.V. Antibacterial and cell-friendly copper-substituted tricalcium phosphate ceramics for biomedical implant applications // *Mater. Sci. Eng., C*. 2021. V. 129. P. 112410.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112410>
 28. Rau J.V., Wu V.M., Graziani V., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Fosca M., Uskokovic V. The Bone Building Blues: Self-hardening copper-doped calcium phosphate cement and its in vitro assessment against mammalian cells and bacteria // *Mater. Sci. Eng., C*. 2017. V. 79. P. 270–279.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.052>
 29. Фадеева И.В., Селезнева И.И., Давыдова Г.А., Фомин А.С., Антонова О.С., Филиппов Я.Ю., Баринов С.М. Керамика из железозамещенных трикальцийфосфатов // *Доклады Академии наук*. 2016. Т. 468. № 2. С. 171–174.
<https://doi.org/10.7868/S0869565216140139>
 30. Uskoković V., Graziani V., Wu V.M., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Presniakov I.A., Fosca M., Ortenzi M., Caminiti R., Rau J.V. Gold is for the mistress, silver for the maid: Enhanced mechanical properties, osteoinduction and antibacterial activity due to iron doping of tricalcium phosphate bone cements // *Mater. Sci. Eng., C*. 2019. V. 94. P. 798–810.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.028>
 31. Fadeeva I.V., Deyneko D.V., Barbaro K., Davydova G.A., Sadovnikova M.A., Murzakhanov F.F., Fomin A.S., Yankova V.G., Antoniac I.V., Barinov S.M., Lazoryak B.I., Rau J.V. Influence of Synthesis Conditions on Gadolinium-Substituted Tricalcium Phosphate Ceramics and Its Physicochemical, Biological, and Antibacterial Properties // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. № 5. P. 852.
<https://doi.org/10.3390/nano12050852>
 32. Clayton J.A., Keller K., Qi M., Wegner J., Koch V., Hintz H., Godt A., Han S., Jeschke G., Sherwin M.S., Yulikov M. Quantitative analysis of zero-field splitting parameter distributions in Gd (III) complexes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 15. P. 10470–10492.
<https://doi.org/10.1039/C7CP08507A>
 33. Van Rijt S., De Groot K., Leeuwenburgh S.C.G. Calcium Phosphate and Silicate-Based Nanoparticles: History and Emerging Trends // *Tissue Eng., Part A*. 2022. V. 28. № 11–12. P. 461–477.
<https://doi.org/10.1089/ten.tea.2021.0218>
 34. Solonenko A.P., Blesman A.I., Polonyankin D.A., Gorbunov V.A. Synthesis of Calcium Phosphate

- and Calcium Silicate Composites // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 8. P. 993–1000. <https://doi.org/10.1134/S0036023618080211>
35. Чайкина М.В., Булина Н.В., Просанов И.Ю., Ищенко А.В., Медведко О.В., Аронов А.М. Механохимический синтез гидроксилapatита с SiO_4^{4-} -замещениями // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 4. С. 477–489.
36. Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Чайкина М.В., Качаев А.А., Пичугин В.Ф., Энгле М. Исследование фазового и элементного состава покрытий на основе кремнийсодержащего гидроксилapatита для медицинских имплантатов, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 3. С. 51–60.
37. Fadeeva I.V., Filippov Y.Y., Antonova O.S., Selezneva I.I., Fomin A.S., Barinov S.M., Davydova G.A., Shaposhnikov M.E., Poltavtseva R.A., Zaraiskii E.I., Mikheev A.Y., Akhmetov L.I. Synthesis of micro and nanosized bioresorbing silicon-substituted tricalcium phosphates for bone tissue engineering and their biological safety using mesenchymal stem cells // Nanosci. Technol.: Int. J. 2015. V. 6. № 4. P. 305–317. <https://doi.org/10.1615/NanomechanicsSciTechnolIntJ.v6.i4.50>
38. Kannan S., Goetz-Neunhoeffler F., Neubauer J., Ferreira J. Cosubstitution of Zinc and Strontium in β -Tricalcium Phosphate: Synthesis and Characterization // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 1. P. 230–235. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04070.x>
39. Sinusaite L., Popov A., Antuzevics A., Mazeika K., Baltrunas D., Yang J.C., Horng J.L., Shi S., Sekino T., Ishikawa K., Kareiva A., Zarkov A. Fe and Zn co-substituted beta-tricalcium phosphate (β -TCP): Synthesis, structural, magnetic, mechanical and biological properties // Mater. Sci. Eng., C. 2020. V. 112. P. 110918. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110918>
40. Deyneko D.V., Fadeeva I.V., Borovikova E.Yu., Dzhevakov P.B., Slukin P.V., Zheng Y., Xia D., Lazoryak B.I., Rau J.V. Antimicrobial properties of co-doped tricalcium phosphates $\text{Ca}_{3-2}(\text{M}'\text{M}'')(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ and Sr^{2+}) // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 20. P. 29770–29781. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.237>
41. Макарова С.В., Булина Н.В., Чайкина М.В. Механохимический синтез цинк-силикат-замещенного гидроксилapatита // Наука. Технологии. Инновации. 2019. Т. 3. С. 98–101.
42. Макарова С.В., Булина Н.В., Просанов И.Ю., Ищенко А.В., Чайкина М.В. Механохимический синтез апатита с одновременным замещением кальция на лантан и фосфата на силикат // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1626–1632. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20120119>
43. Anand A., Sengupta S., Kaňková H., Švančárková A., Beltrán A.N., Galusek D., Boccaccini A.R., Galusková D. Influence of Copper-Strontium Co-Doping on Bioactivity, Cytotoxicity and Antibacterial Activity of Mesoporous Bioactive Glass // Gels. 2022. V. 8. № 11. P. 743. <https://doi.org/10.3390/gels8110743>
44. Mukheem A., Shahabuddin S., Akbar N., Miskon A., Sarih N.M., Sudesh K., Khan N.A., Saidur R., Sridewi N. Boron Nitride Doped Polyhydroxyalkanoate/Chitosan Nanocomposite for Antibacterial and Biological Applications // Nanomaterials. 2019. V. 9. № 4. P. 645. <https://doi.org/10.3390/nano9040645>
45. Unal S., Ekren N., Sengil A.Z., Oktar F.N., Irmak S., Oral O., Sahin Y.M., Kilic O., Agathopoulos S., Gunduz O. Synthesis, characterization, and biological properties of composites of hydroxyapatite and hexagonal boron nitride // J. Biomed. Mater. Res., Part B. 2018. V. 106. № 6. P. 2384–2392. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34046>
46. Jodati H., Tezcaner A., Alshemary A.Z., Şahin V., Evis Z. Effects of the doping concentration of boron on physicochemical, mechanical, and biological properties of hydroxyapatite // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 16. P. 22743–22758. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.058>
47. Aslan N., Aksakal B., Aksoy M. Boron-incorporated biocomposite coatings on 316L and NiTi alloys: Enhanced structural, antibacterial activity, and cell viability performances // Proc. Inst. Mech. Eng., Part H. 2022. V. 236. № 10. P. 1572–1580. <https://doi.org/10.1177/09544119221122061>
48. Фадеева И.В., Фузайлова Ш., Дуденков И.В., Слукин П.В., Андреева Н.А., Кнотько А.В., Дейнеко Д.В. Брушитовый бор-содержащий цемент с антибактериальными свойствами // Пер-

- спективные материалы. 2024. №. 4. P. 31–37.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2024-4-31-37>
49. *Yilmaz B., Evis Z.* Boron-Substituted Bioceramics: A Review // *J. Boron*. 2016. V. 1. № 1. P. 6–14.
50. *Rau J.V., Wu V.M., Graziani V., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Fosca M., Uskoković V.* The Bone Building Blues: Self-hardening copper-doped calcium phosphate cement and its in vitro assessment against mammalian cells and bacteria // *Mater. Sci. Eng.*, C. 2017. V. 79. P. 270–279.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.052>
51. *Фомин А.С., Фадеева И.В., Филиппов Я.Ю., Ковальков В.К., Григорьева М.А., Шворнева Л.И., Баринов С.М.* Брушитовый цемент на основе β-трикальцийфосфата для ортопедии // *Перспективные материалы*. 2016. № 9. С. 45–50.
52. *Rau J.V., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barbaro K., Galvano E., Ryzhov A.P., Murzakhanov F., Gafurov M., Orlinskii S., Antoniac I., Uskoković V.* Sic Parvis Magna: Manganese-Substituted Tricalcium Phosphate and Its Biophysical Properties // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2019. V. 5. № 12. P. 6632–6644.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b01528>
53. *Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А.* Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20070052>
54. *Русаков М.К., Фадеева И.В., Фомин А.С., Преображенский И.И.* Марганец-содержащие кальцийфосфатные материалы для остеопластики // *X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*. Москва. 2020. Т. 1. С. 157–158.
55. *Fadeeva I.V., Kalita V.I., Komlev D.I., Raduk A.A., Fomin A.S., Davydova G.A., Fursova N.K., Murzakhanov F.F., Gafurov M.R., Fosca M., Antoniac I.V., Barinov S.M., Rau J.V.* In Vitro Properties of Manganese-Substituted Tricalcium Phosphate Coatings for Titanium Biomedical Implants Deposited by Arc Plasma // *Materials*. 2020. V. 13. № 19. P. 4411.
<https://doi.org/10.3390/ma13194411>
56. *Фадеева И.В., Волченкова В.А., Фомина А.А., Мамин Г.В., Шуртакова Д.В., Калита В.И.* Исследование покрытий на титане из марганецсодержащего трикальцийфосфата, нанесенных плазменно-химическим методом // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 9. С. 1018–1024.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21090074>
57. *Fadeeva I.V., Deyneko D.V., Forsyenkova A.A., Morozov V.A., Akhmedova S.A., Kirsanova V.A., Sviridova I.K., Sergeeva N.S., Rodionov S.A., Udyanskaya I.L., Antoniac I.V., Rau J.V.* Strontium Substituted β-Tricalcium Phosphate Ceramics: Physicochemical Properties and Cyto-compatibility // *Molecules*. 2022. V. 27. № 18. P. 6085.
<https://doi.org/10.3390/molecules27186085>
58. *Rau J.V., Fadeeva I.V., Forsyenkova A.A., Davydova G.A., Fosca M., Filippov Y.Yu., Antoniac A., D'Arco A., Di Fabrizio M., Petrarca M., Lupi S., Di Menno Di Bucchianco M., Yankova V.G., Putlayev V.I., Cristea M.B.* Strontium Substituted Tricalcium Phosphate Bone Cement: Short and Long-Term Time-Resolved Studies and In Vitro Properties // *Adv. Mater. Interfaces*. 2022. V. 9. № 21. P. 2200803.
<https://doi.org/10.1002/admi.202200803>
59. *Sedelnikova M.B., Sharkeev Y.P., Tolkacheva T.V., Khimich M.A., Bakina O.V., Fomenko A.N., Kazakbaeva A.A., Fadeeva I.V., Egorkin V.S., Gnednikov S.V., Schmidt J., Loza K., Prymak O., Epple M.* Comparative Study of the Structure, Properties, and Corrosion Behavior of Sr-Containing Biocoatings on Mg_{0.8}Ca // *Materials*. 2020. V. 13. № 8. P. 1942.
<https://doi.org/10.3390/ma13081942>
60. *Sedelnikova M.B., Sharkeev Yu., Komarova E.G., Kazakbaeva A.A., Fadeeva I.V., Schmidt Ju., Valkovska V., Arāja A.* Effect of the process voltage and electrolyte composition on the structure and properties of Sr-incorporated micro-arc calcium phosphate coatings formed on Mg–0.8Ca // *AIP Conf. Proc.* 2018. V. 2051. P. 020269.
<https://doi.org/10.1063/1.5083512>
61. *Русаков М.К., Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М.* Керамика из барийзамещенных трикальцийфосфатов: синтез и свойства // *Новые материалы и перспективные технологии*. Москва. 2020. Т. 1. С. 421.
62. *Раджабова Г.Т., Русаков М.К.* Керамические порошки из барий-и стронций-замещенных

- трикальцийфосфатов для медицины // Молодые ученые России. 2020. С. 21–26.
63. *Скальный А.В., Рудаков И.А.* Биоэлементы в медицине. М.: Мир, 2004. С. 272.
64. *Артюкова А.Н., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Свентская Н.В.* Синтез и исследование свойств магнезиально-брушитовых биоцементов // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. 28. № 8. С. 11–14.
65. *Фадеева И.В., Шворнева Л.И., Баринов С.М., Орловский В.П.* Синтез и структура магниесодержащих гидроксипатитов // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1102–1105.
66. *Подлягин В.А., Голубчиков Д.О., Путляев В.И.* Исследование зависимости фазового состава порошков в системе $MgO-CaO-P_2O_5$ от условий синтеза для получения фазы витлохита // Сб. тез. XXII всерос. школы-конференции молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии: энергия + ” Красновидово. 2023. С. 141–142.
67. *Кубарев О.Л.* Формирование микроструктуры и свойств керамики на основе гидроксипатита и трикальцийфосфата: дис. канд. хим. наук. 05.17.11. Москва. 2007. С. 124.
68. *Евдокимов П.В.* Синтез двойных фосфатов $Ca_{(3-x)}M_{2x}(PO_4)_2$ ($M = Na, K$) для создания макропористой биокерамики со специальной архитектурой: дис. канд. хим. наук 02.00.21. Москва. 2014. С. 159.
69. *Орлов Н.К., Киселева А.К., Милькин П.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Лиу Я.* Экспериментальное изучение высокотемпературной области системы $Ca_3(PO_4)_2-CaKPO_4-CaNaPO_4$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 7. С. 982–986.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721070190>
70. *Orlov N.K., Kiseleva A.K., Milkin P.A., Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Günster J., Biesuz M., Sglavo V.M., Tyablikov A.* Sintering of mixed Ca–K–Na phosphates: Spark plasma sintering vs flash-sintering // OpenCeram. 2021. V.5. P. 100072.
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100072>
71. *Орлов Н.К., Киселева А.К., Милькин П.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Günster J.* Возможности реакционного спекания при получении прочной макропористой керамики на основе замещенных фосфатов кальция // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1371–1379.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120143>
72. *Orlov N.K., Evdokimov P.V., Milkin P.A., Garshev A.V., Putlayev V.I., Grebenev V.V., Günster J.* Phase equilibria in $CaNaPO_4-CaKPO_4$ system and their influence on formation of bioceramics based on mixed Ca–K–Na phosphates // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 16. P. 5410–5422.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.044>
73. *Орлов Н.К., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Милькин П.А.* Резорбция кальцийфосфатной биокерамики $Ca_{3-x}M_{2x}(PO_4)_2$ ($M = Na, K$) в модельных растворах // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 523–531.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18050147>

УДК 537.9 548.522

ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ Cd_3As_2 МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОГО ПАРОГАЗОВОГО ТРАНСПОРТА И ИХ СВОЙСТВА

© 2024 г. Ю. Б. Нечушкин^{1, 2, *}, А. И. Риль², Л. Н. Овешников³,
А. Б. Давыдов³, М. Г. Васильев², С. Ф. Маренкин²

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

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

³Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук, Ленинский пр., 53, Москва, 119991 Россия

*e-mail: u.nechushkin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2024 г.

После доработки 04.10.2024 г.

Принята к публикации 04.10.2024 г.

Методом химических транспортных реакций с использованием вертикального варианта массопереноса выращены игольчатые, ограниченные пластинчатые и рекордные по массе (до 25 г) и размерам объемные кристаллы Cd_3As_2 . Расчеты массопереноса и скоростей роста на основе данных по парциальным давлениям паров Cd и As₄ использовались для оптимизации эксперимента. Качество кристаллов контролировали с помощью рентгеновского анализа. На монокристаллах выполнены комплексные исследования магнитотранспортных свойств в диапазоне температур 80–300 К и в магнитных полях до 1 Тл. Показано, что синтезированные кристаллы Cd_3As_2 характеризуются металлическим характером температурной зависимости сопротивления и выраженным линейным вкладом в магнетосопротивление, амплитуда которого достигает 135%/Тл при $T = 80$ К. При этом концентрация носителей заряда, определенная из эффекта Холла, оказалась заметно ниже типичных значений для поликристаллов Cd_3As_2 . Линейный характер зависимости сопротивления от магнитного поля и значительная величина амплитуды данного эффекта представляют практический интерес для использования кристаллов Cd_3As_2 в качестве материалов магнитных сенсоров.

Ключевые слова: Cd_3As_2 , монокристаллы, поликристаллы, химические транспортные реакции, транспортные свойства

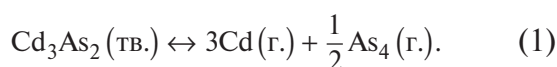
DOI: 10.31857/S0002337X24090026, EDN: LMMTSU

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышенный интерес к арсениду кадмия Cd_3As_2 , а также тонким пленкам и сплавам на его основе [1], ввиду его уникальных электронных свойств. Первоначально это соединение рассматривалось как узкозонный полупроводник с аномально высокой подвижностью носителей заряда [2, 3]. Начиная с 2013 года в работах по теоретическим расчетам зонной структуры Cd_3As_2 было показано, что это соединение является дираковским полуметаллом, 3D-аналогом графена [4–7].

Теоретические работы стимулировали экспериментальные исследования электронных, транспортных и оптических свойств Cd_3As_2 [8–16], в рамках которых, в частности, были отмечены высокие характерные амплитуды магнетосопротивления и обнаружена низкотемпературная сверхпроводимость. Для исследования указанных свойств важными факторами являются однородность, минимальная пористость и бездефектность кристаллов, что, как правило, достигается при выращивании монокристаллов большого объема [17, 18]. Из методов получе-

ния монокристаллов Cd_3As_2 наиболее практичными являются методы получения из газовой фазы [19–23]. Получению монокристаллов из расплавов мешает значительное количество структурных превращений, согласно фазовой диаграмме $Cd-As$, при повышении температуры происходят следующие переходы между полиморфными модификациями: $\alpha-Cd_3As_2-\alpha'-Cd_3As_2-\alpha''-Cd_3As_2-\beta-Cd_3As_2$ [19, 24, 25]. Для Cd_3As_2 имеет место реакция термической диссоциации [26–28]



Конгруэнтный характер диссоциации во многом определил выбор методики роста монокристаллов Cd_3As_2 – метод химических транспортных реакций. В работах по росту монокристаллов в основном использовали горизонтальный вариант метода химических транспортных реакций. Этим методом были выращены игольчатые, ограниченные пластинчатые и объемные монокристаллы с максимальными размерами 7–10 мм [29]. При вертикальном массопереносе из-за меньшего радиального температурного градиента в ростовых ампулах увеличивается стабилизация транспортных потоков, возрастает стационарность процесса роста, что позволяет получать крупные объемные монокристаллы.

Цель работы – выращивание кристаллов Cd_3As_2 методом химических транспортных реакций в вертикальном варианте и исследование их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Bruker D8 Advance ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.1541$ нм, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА) в ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Рентгенограммы были получены в диапазоне углов от 10° до 75° с шагом 0.02° и выдержкой 1 с. Для обработки полученных рентгенограмм использовалось стандартное программное обеспечение дифрактометра (Diffra.Suits software). Идентификация и анализ осуществлялись в программной среде Diffra.SuiteEVA с использованием базы данных порошковой дифракции ICDD PDF-2.

Магнетотранспортные исследования проводились на постоянном токе на установке на базе электромагнита с максимальным полем 0.95 Тл и контролируемой разверткой. Образец монтировался на держатель, контакты к образцу делались посредством пайки. Держатель с образцом помещался в вакуумную вставку и охлаждался внешней емкостью с жидким азотом, что позволило провести измерения в диапазоне температур 80–300 К. Измерения проводились по стандартной четырехконтактной схеме с коммутацией измерительного тока через образец. Представленные данные были получены путем усреднения кривых для двух полярностей измерительного тока. Полевые зависимости продольного и холловского сопротивлений были симметризованы по полю для исключения паразитных вкладов, связанных с неидеальным расположением контактов.

РАСЧЕТ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ

Для оптимизации технологических режимов был проведен расчет скоростей роста монокристаллов Cd_3As_2 по уравнениям Ленгмюра для молекулярных режимов переноса:

$$j_{\text{исп}} = 3.16 \times 10^{-3} \times \alpha_{\text{исп}} \times \frac{P_{\text{парц}}}{\sqrt{2\pi RT_{\text{исп}} M}}, \quad (2)$$

$$j_{\text{конд}} = \frac{\alpha_{\text{конд}} \times j_{\text{исп}} \times F_{\text{исп}}}{\pi L^2}, \quad (3)$$

где M – молярная масса [$г/см^3$], j – плотность потока пара [$моль/(см^2 \cdot с)$], $F_{\text{исп}}$ – площадь испарения [$см^2$], L – среднее расстояние между областями испарения и конденсации паров [$см$], R – универсальная газовая постоянная. Скорость роста $W_{\text{роста}}$ определяли по формуле

$$W_{\text{роста}} = \frac{6 \cdot 10^5 \times j_{\text{конд}} \times M}{\rho}. \quad (4)$$

Соответственно, плотность потоков испарения $j_{\text{исп}}$ определяли по уравнению (2), плотность потоков конденсации $j_{\text{конд}}$ – по

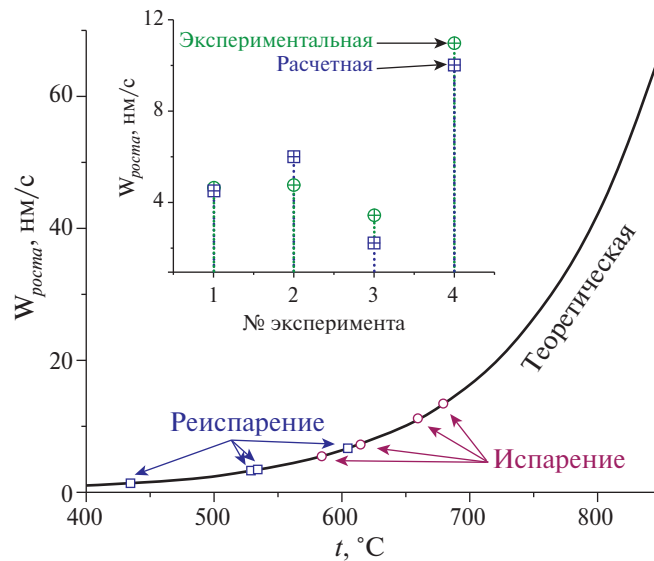


Рис. 1. Результаты расчетов скорости роста кристаллов Cd_3As_2 и сравнение с экспериментальными данными.

уравнению (3). Данные по парциальным давлениям $p_{\text{парц}}$ паров Cd и As_4 были взяты из работы [30], в которой парциальные давления были измерены в интервале температур 560–840°C двумя независимыми методами: изотенископическим и с помощью манометра Бурдона. Константы испарения $\alpha_{\text{исп}}$ и конденсации $\alpha_{\text{конд}}$ были взяты равными 0.8 и 1.0 соответственно. Размер $F_{\text{исп}}$ соответствовал площади поперечного сечения ростовой ампулы диаметром 2 см, а расстояние L взято равным среднему экспериментальному значению 8 см. Плотность Cd_3As_2 приняли $\rho = 6.21 \text{ г/см}^3$.

Результат расчета зависимости скорости роста от температуры испарения в диапазоне от 400 до 850°C представлен на рис. 1 черной сплошной линией. Ввиду того, что зоны конденсации паров имели достаточно высокие температуры, в расчетах также учитывался процесс испарения в горячей (“Ис-

парение” на рис. 1) и в холодной (“Реиспарение” на рис. 1) зонах. На кривой красными кружками и синими квадратами обозначены скорости роста при температурах горячей и холодной зон соответственно, достигнутые в ходе экспериментов (табл. 1).

Температура холодной зоны конденсации кристалла в ходе экспериментов достигала температур от 434 до 603°C. В подобном методе роста кристаллов скорость испарения вещества в холодной области (реиспарение) существенным образом влияла на скорость роста и общее время синтеза кристаллов. Для всей серии экспериментов теоретическая скорость роста кристаллов рассчитывалась в виде разности скоростей испарения в горячей и холодной зонах ампулы. На вставке к рис. 1 фиолетовыми квадратами обозначены результирующие скорости роста кристаллов на основе расчетов, проведенных по вышеуказанному алгоритму,

Таблица 1. Технологические режимы синтеза кристаллов Cd_3As_2

Эксперимент	Масса, г	$t_{\text{исп}}$, °C	$t_{\text{конд}}$, °C	$t_{\text{град}}$, °C/см	Время синтеза, ч	Скорость роста, нм/с	
						теор.	эсп.
1	19.57	659	603	9.93	100	4.50	4.64
2	20.01	613	434	10.29	100	5.99	4.74
3	24.94	585	528	6.70	350	2.23	3.43
4	25.00	680	535	13.88	110	10.01	10.95

зелеными кружками представлены фактические значения скорости, полученные в ходе экспериментов.

Результаты теоретических расчетов и фактические значения представлены в табл. 1. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных позволяло использовать данные расчета для оптимизации процессов получения монокристаллов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание монокристаллов проводили из предварительно синтезированного поликристаллического Cd_3As_2 , полученного, согласно методике [31, 32], сплавлением высокочистых элементов кадмия и мышьяка, взятых в стехиометрическом соотношении. Идентификацию синтезированных слитков проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА). На рис. 2а и 2б представлены внешний вид синтезированного слитка и его порошковая рентгенограмма соответственно. Слиток имел высокую плотность и минимальную пористость. На рентгенограмме наблюдаются 30 пиков, соответствующих только фазе $\alpha\text{-Cd}_3\text{As}_2$ (ICDD PDF-2 [01-089-2239], пр. гр. $I4_1cd$).

В отличие от обычного горизонтального метода химических транспортных реакций [17], для роста монокристаллов Cd_3As_2 использовали вертикальный вариант метода. Рост проводили в кварцевых ампу-

лах с конусом в зоне конденсации. Такая форма ампулы минимизировала процесс зародышеобразования. Диаметр ампул составлял 2 см, общая длина 12–15 см. Технические режимы и данные по экспериментальным и расчетным скоростям роста представлены в табл. 1. Проведены четыре разных эксперимента при различных температурах зон испарения и конденсации.

В эксперименте 1 температуры зоны испарения $t_{\text{исп}}$, зоны конденсации $t_{\text{конд}}$ и температурный градиент $t_{\text{град}}$ составляли 659°C , 603°C и $9.93^\circ\text{C}/\text{см}$ соответственно. Общее время эксперимента составило 220 ч, из которых 100 ч ампула находилась при заданном градиенте температур (табл. 1). При этом значительную часть общего времени занимал отжиг полученных кристаллов. Использование низкой скорости охлаждения обеспечивало уменьшение термического напряжения, что улучшало структурное совершенство кристаллов. В результате эксперимента 1 были получены кристаллы игольчатого вида с гранями, соответствующими плоскостям (100), и с направлением роста, ориентированным вдоль кристаллографической оси c . Соответствующие данные представлены на рис. 3. Важно отметить, что для исследуемых кристаллов дифрактограммы были получены с объемных образцов, а не с порошка.

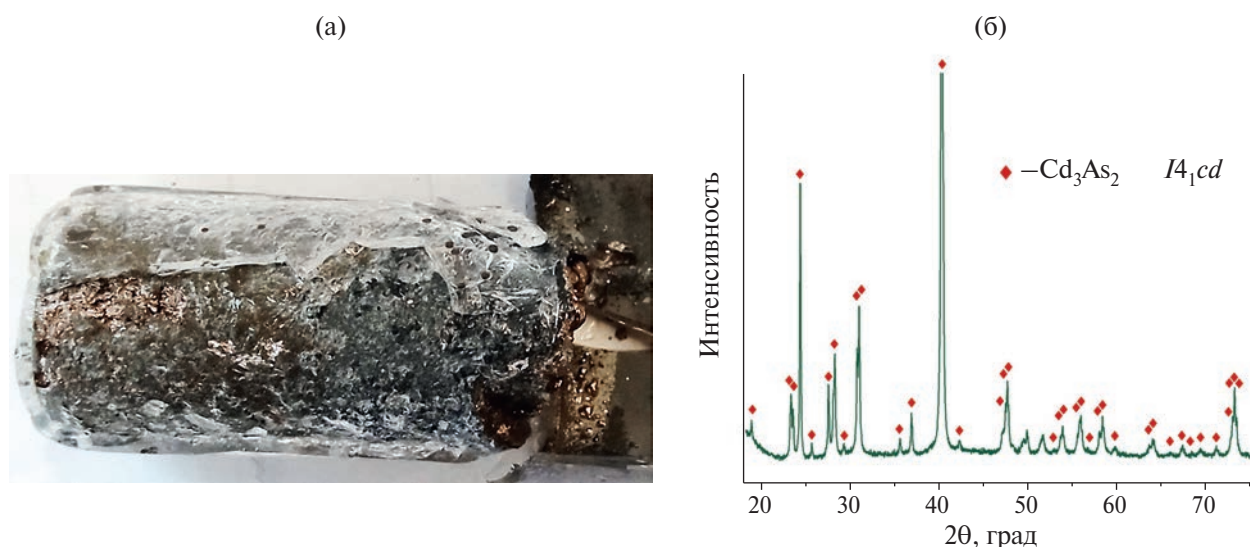


Рис. 2. Внешний вид (а) и порошковая рентгенограмма (б) синтезированного поликристаллического слитка Cd_3As_2 .

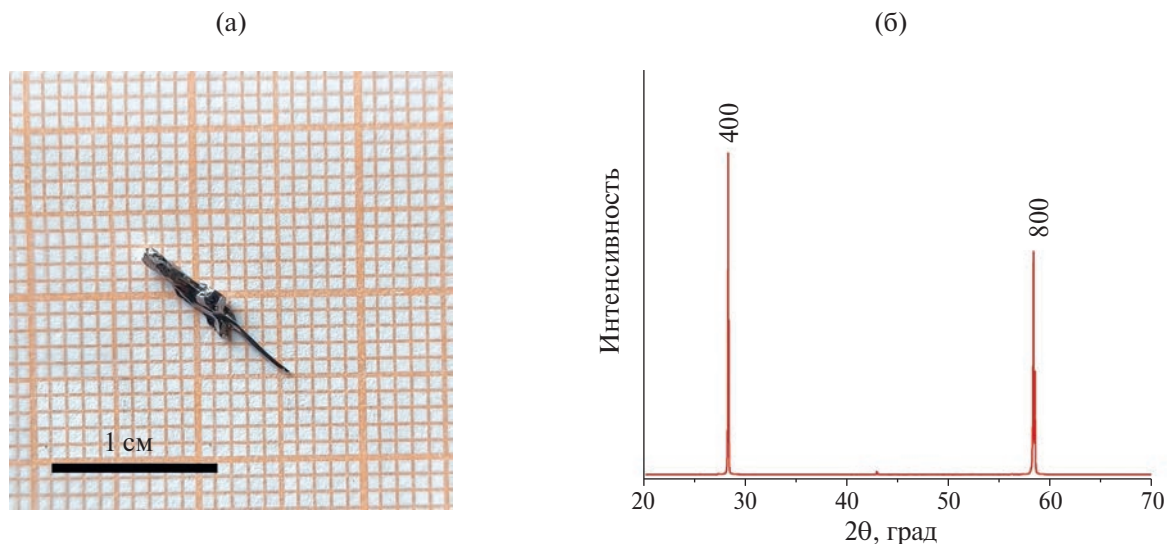


Рис. 3. Внешний вид игольчатого кристалла с ограненной плоскостью (100), с направлением роста вдоль оси c (а); рентгенограмма, полученная с верхней грани (б).

Эксперимент 2 проводился с увеличенной плотностью потока испарения, определяемого большим значением температурного градиента — $10.29^{\circ}\text{C}/\text{см}$. В результате были получены более крупные игольчато-пластинчатые ограненные кристаллы. Внешний вид и рентгенограмма, полученная с одной из граней образца, представлены на рис. 4. Положительным результатом этого эксперимента являлось увеличение характерных размеров кристаллов и появление более ярко выраженных ограненных поверхностей.

Эксперимент 3 проводился в существенно отличных технологических условиях. Так, масса шихты была увеличена до 24.94 г, а температура горячей зоны $t_{\text{исп}}$ была минимальной в рамках данной работы. При этом также был уменьшен температурный градиент, составивший $6.7^{\circ}\text{C}/\text{см}$, а время роста увеличено до 350 ч, согласно расчетам по данным массопереноса. Однако при этих технологических условиях не удалось получить единый монокристалл: в результате были получены хорошо ограненные пластинчатые монокристаллы размерами до

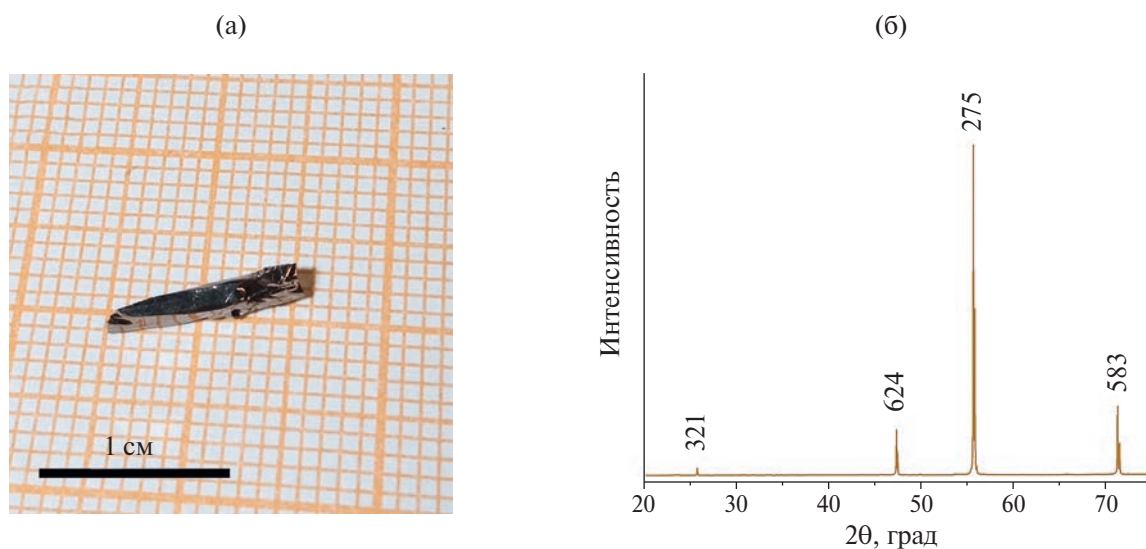


Рис. 4. Внешний вид игольчато-пластинчатого кристалла (а); рентгенограмма, полученная с верхней грани (б).

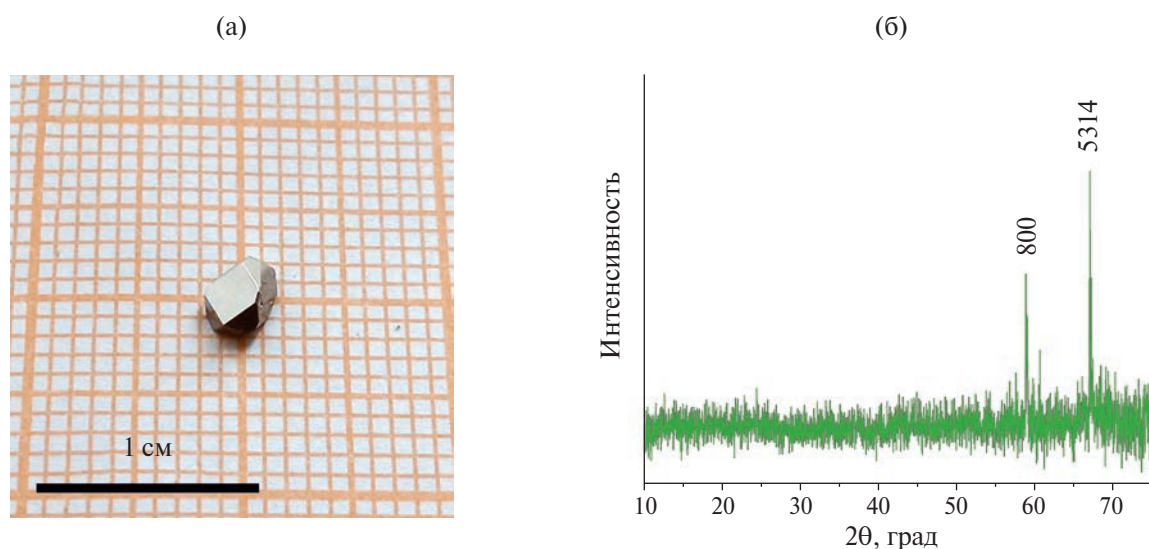


Рис. 5. Внешний вид пластинчатого ограненного монокристалла (а); рентгенограмма, полученная с верхней грани (б).

5 мм. Внешний вид и рентгенограмма этих кристаллов представлены на рис. 5.

Единый объемный монокристалл с Cd_3As_2 рекордными значениями по массе (25 г) и объему был получен при технологических условиях эксперимента 4. Форма кристалла повторяла форму ампулы. Внешний вид и рентгенограмма этого кристалла, снятая для спила в произвольной плоскости, представлены на рис. 6.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Анализ рентгенограмм на рис. 3–6 показал, что все различимые пики являлись чет-

кими и узкими, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве полученных кристаллов.

Из кристалла, синтезированного в эксперименте 4, были подготовлены образцы для исследования транспортных и магнетотранспортных свойств. На рис. 7а представлена температурная зависимость удельного сопротивления образца. Видно, что зависимость имеет выраженный металлический характер, при охлаждении сопротивление образца уменьшается более чем в 3 раза: с 3.2 мОм см при 300 К до 1.0 мОм см при 80 К. Такие результаты хорошо соотносятся с данными [9, 33] для кристаллов Cd_3As_2 .

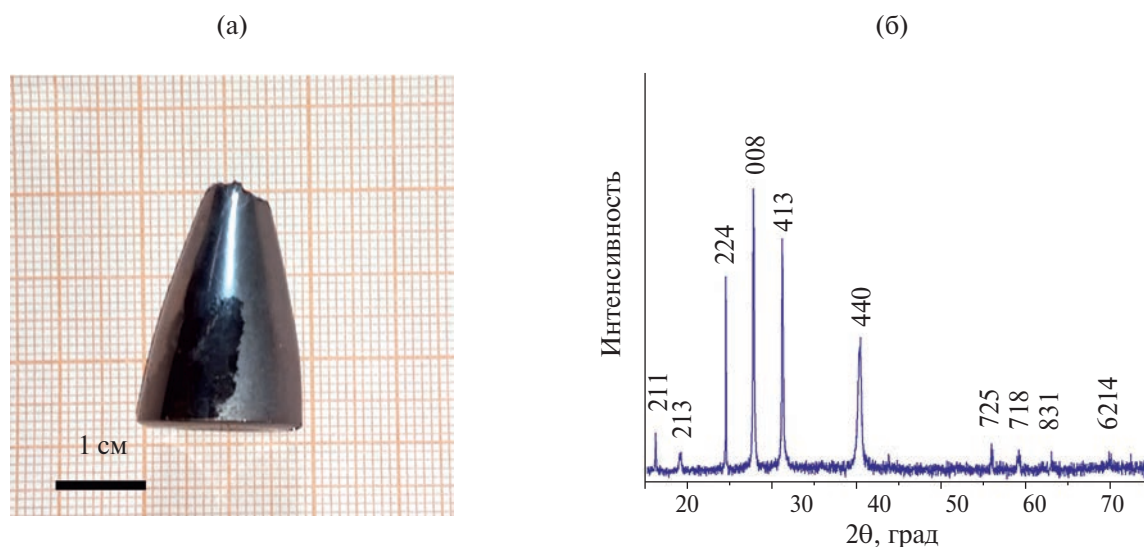


Рис. 6. Внешний вид объемного кристалла (а); рентгенограмма, полученная с поперечного спила (б).

На рис. 7б представлены полевые зависимости холловского сопротивления при температурах 300 и 80 К. Зависимости являются линейными, что предполагает отсутствие нескольких групп носителей заряда с различными подвижностями. Из полученного графика по линейному наклону были оценены значения холловских концентраций электронов N_H , представленные на рис. 7б. Видно, что охлаждение до азотной температуры приводит к довольно незначительному росту концентрации носителей заряда (примерно на 20%). Такое поведение может быть связано с небольшой вариацией зонной структуры ввиду сжатия кристаллической решетки при охлаждении; похожий тренд наблюдался, в частности, в ферромагнитном полуметалле MnSb [34] и композитах на его основе [35]. В целом полученное значение N_H сопоставимо с данными [22, 36] для Cd_3As_2 и даже несколько ниже, чем в поликристалле Cd_3As_2 , синтезированном ранее [33], а также с данными для кристаллов, полученных из газовой фазы [9], что, в принципе, указывает на меньшую плотность заряженных дефектов в исследуемом образце. Расчетные значения холловской подвижности оказываются в диапазоне 1100–3200 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$, что заметно ниже типичных значений

и может указывать на неравномерное растекание тока в образце.

На рис. 7в представлены полевые зависимости амплитуды изменения продольного сопротивления исследуемого кристалла $\Delta\rho_{xx}(B) = \rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(B=0)$. Отчетливо виден монотонный характер магнетосопротивления положительного знака. При этом в области слабых полей вид зависимости напоминает классическую квадратичную форму, тогда как в более высоких полях характер становится выраженно линейным. Линейное магнетосопротивление (ЛМС) часто наблюдалось в кристаллах Cd_3As_2 [9, 36] и других топологических материалах, в частности в топологических изоляторах [37, 38]. В общем случае ЛМС может возникать ввиду наличия микроскопических пространственных флуктуаций подвижности электронов в системе (модель Париша–Литлвуда [39, 40]), достижения ультраквантового предела (модель Абрикосова [41, 42]) либо за счет гофрировки открытой поверхности Ферми в материале (модель Капицы [43, 44]). Существуют также более специфические модели для топологических материалов [45, 46], в частности, связывающие высокую амплитуду эффекта с подавлением тополо-

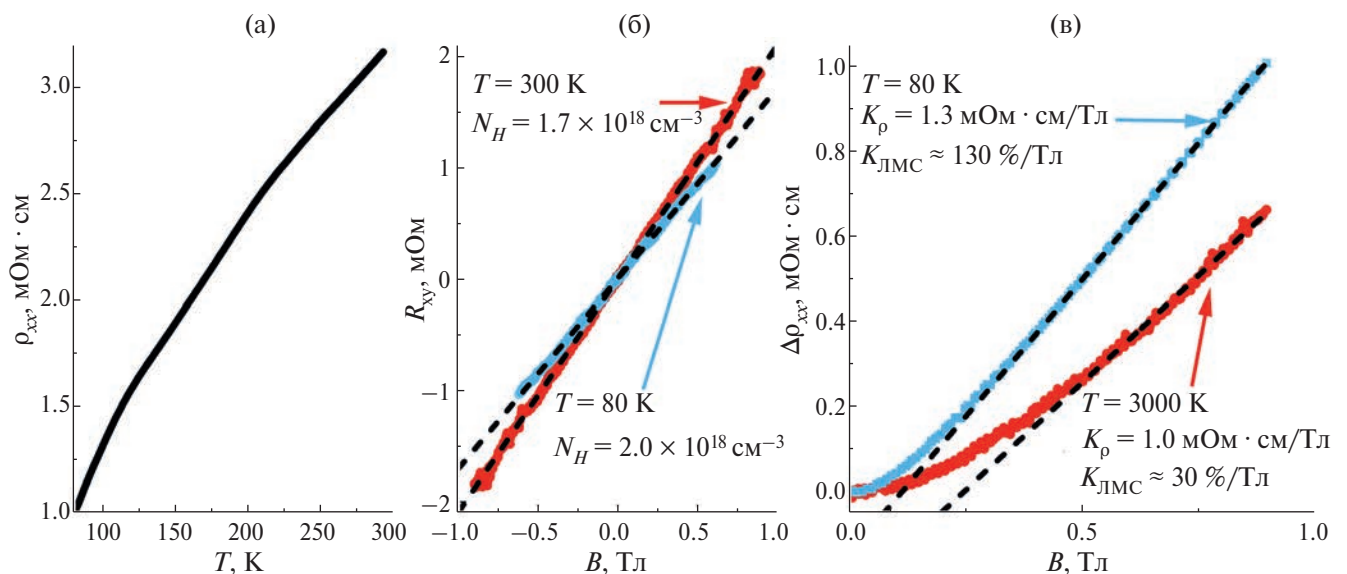


Рис. 7. Температурная зависимость удельного сопротивления кристалла, синтезированного в эксперименте 4 (а); полевые зависимости холловского (б) и продольного (в) сопротивлений кристалла при температурах 300 и 80 К (черными штрихпунктирными линиями показаны линейные аппроксимации данных, соответствующие параметры приведены на рис. (б) и (в)).

гической защиты нетривиальных состояний в Cd₃As₂ внешним магнитным полем [9]. Тем не менее единое мнение о причинах возникновения ЛМС в Cd₃As₂ на данный момент отсутствует. В частности, нет единого мнения о том, как правильно сравнивать амплитуду эффекта – в относительных или абсолютных единицах. В нашем случае видно (рис. 7в), что абсолютная амплитуда наблюдаемого ЛМС K_p (то есть линейный наклон зависимости в единицах сопротивления) при охлаждении увеличивается всего на 30%, тогда как относительная амплитуда эффекта $K_{\text{ЛМС}}$ (то есть линейный наклон зависимости магнетосопротивления $MS = 100\% \times \Delta\rho_{xx}(B) / \rho_{xx}(B=0)$ в аналогичном температурном диапазоне увеличивается более чем в 4 раза. Тем не менее амплитуда наблюдаемого ЛМС хорошо согласуется с данными [9, 33, 36] для Cd₃As₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной работы отработана технология получения монокристаллов Cd₃As₂ методом вертикального химического газового транспорта. В работе представлены результаты расчета скорости роста кристаллов на основе термодинамических свойств Cd₃As₂, что было использовано при выборе оптимальных технологических условий для проведения экспериментов. Показано хорошее согласие расчета с экспериментальными данными.

Установлено, что для получения цельного кристалла арсенида кадмия необходима разница в температурах зон испарения и конденсации не менее 220°C и достаточная масса прекурсора (25 г). Методом РФА показано высокое структурное совершенство полученных образцов. На основании анализа магнетотранспортных исследований показано, что кристаллы, выращенные методом вертикальных химических транспортных реакций, демонстрируют типичное поведение для кристаллов Cd₃As₂, зависимость удельного сопротивления образца имеет выраженный металлический характер. При охлаждении сопротивление образца уменьшалось более чем в 3 раза: с 3.2 мОм см ($T=300$ К) до 1.0 мОм см ($T=80$ К). Кривые

магнетосопротивления показали наличие выраженного линейного вклада высокой амплитуды – 135%/Тл ($T=80$ К) и 45%/Тл ($T=300$ К). Малые значения холловских концентраций электронов $N_H = 1.7 \times 10^{18}$ см⁻³ ($T=300$ К) и 2.0×10^{18} см⁻³ ($T=80$ К) указывают на небольшую плотность заряженных дефектов в исследуемом образце.

Полученные результаты вносят вклад в дальнейшее развитие технологии синтеза объемных кристаллов из газовой фазы, что представляет практический интерес при использовании кристаллов Cd₃As₂ в качестве магнитных сенсоров [47].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенофазовый анализ проводился на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ril' A.I., Marenkin S.F.* Cadmium Arsenides: Structure, Synthesis of Bulk and Film Crystals, Magnetic and Electrical Properties (Review) // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 14. P. 2005–2016.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140059>
2. *Turner W., Fischer A., Reese W.* Physical Properties of Several II–V Semiconductors // Phys. Rev. 1961. V. 121. № 3. P. 759–767.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.121.759>
3. *Sreedhar A.* Electrical Properties of the Solid Solution System Cd₃As₂+Zn₃As₂ // IETE J. Res. 2015. P. 268–270.
<https://doi.org/10.1080/03772063.1963.11486457>
4. *Yu W., Rademacher D., Valdez N., Rodriguez M., Nenoff T., Pan W.* Evidence of decoupling of surface and bulk states in Dirac semimetal Cd₃As₂ // Nanotechnology. 2022. V. 33. № 41. P. 415002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac7c25>
5. *Шелкачев Н.М., Яржемский В.Г.* Влияние кристаллической структуры и примесей 3d-элементов на электронное строение топологического материала Cd₃As₂ // Неорган.

- материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1157–1162. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110118>
6. Wang Z., Weng H., Wu Q., Dai X., Fang Z. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 125427. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.125427>
 7. Yi H., Wang Z., Chen C., Shi Y., Feng Y., Liang A., Xie Z., He S., He J., Peng Y., Liu X., Liu Y., Zhao L., Liu G., Dong X., Zhang J., Nakatake M., Arita M., Shimada K., Namatame H., Taniguchi M., Xu Z., Chen C., Dai X., Fang Z., Zhou X. Evidence of Topological Surface State in Three-Dimensional Dirac Semimetal Cd_3As_2 // Sci. Rep. 2014. V. 4. P. 6106. <https://doi.org/10.1038/srep06106>
 8. Crassee I., Sankar R., Lee W., Akrap A., Orlita M. 3D Dirac semimetal Cd_3As_2 : A review of material properties // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. № 12. P. 120302. <https://doi.org/10.1103/physrevmaterials.2.120302>
 9. Liang T., Gibson Q., Ali M., Liu M., Cava R., Ong N. Ultrahigh mobility and giant magnetoresistance in the Dirac semimetal Cd_3As_2 // Nat. Mater. 2014. V. 14. № 3. P. 280–284. <https://doi.org/10.1038/nmat4143>
 10. Oveshnikov L.N., Davydov A.B., Suslov A.V., Ril A.I., Marenkin S.F., Vasiliev A.L., Aronzon B.A. Superconductivity and Shubnikov–de Haas effect in polycrystalline Cd_3As_2 thin films // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 4601. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61376-6>
 11. Saypulaeva L.A., Gadzhialiev M.M., Alibekov A.G., Melnikova N.V., Zakhvalinskii V.S., Ril' A.I., Marenkin S.F., Efendieva T.N., Fedorchenko I.V., Mollaev A.Yu. Effect of Hydrostatic Pressures of up to 9 GPa on the Galvanomagnetic Properties of Cd_3As_2 –MnAs (20 mol% MnAs) Alloy in a Transverse Magnetic Field // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 873–878. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090152>
 12. Kochura A.V., Zakhvalinskii V.S., Htet A.Z., Ril' A.I., Pilyuk E.A., Kuz'menko A.P., Aronzon B.A., Marenkin S.F. Growth of Thin Cadmium Arsenide Films by Magnetron Sputtering and Their Structure // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 879–886. <https://doi.org/10.1134/S002016851909005X>
 13. Shoron O.F., Kealhofer D.A., Goyal M., Schumann T., Burkov A.A., Stemmer S. Detecting topological phase transitions in cadmium arsenide films via the transverse magnetoresistance // Appl. Phys. Lett. 2021. V. 119. P. 171907. <https://doi.org/10.1063/5.0066252>
 14. Kulatov E., Uspenskii Y., Oveshnikov L., Mekhiya A., Davydov A., Ril A., Marenkin S., Aronzon B. Electronic, magnetic and magnetotransport properties of Mn-doped Dirac semimetal Cd_3As_2 // Acta Mater. 2021. V. 219. P. 117249. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117249>
 15. Conte A.M. Electronic and optical properties of topological semimetal Cd_3As_2 // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 45500. <https://doi.org/10.1038/srep45500>
 16. Zhou R., Ullah K., Hussain N., Fadhali M.M., Yang S., Lin Q., Zubair M., Iqbal M.F. Recent advances in photonics of three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 // Adv. Photonics Nexus. 2022. V. 1. P. 024001. <https://doi.org/10.1117/1.APN.1.2.024001>
 17. Lovett D. The growth and electrical properties of single crystal Cd_3As_2 platelets // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. P. 388–392. <https://doi.org/10.1007/BF00553761>
 18. Feng J., Pang Y., Wu D., Wang Z., Weng H., Li J., Dai X., Fang Z., Shi Y., Lu L. Large linear magnetoresistance in Dirac semimetal Cd_3As_2 with Fermi surfaces close to the Dirac points // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2015. V. 92. № 8. P. 081306(R). <https://doi.org/10.1103/physrevb.92.081306>
 19. Маренкин С.Ф., Трухан В.М. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия. Минск: Вараскин А.Н., 2010. 224 с.
 20. Sierański K., Szatkowski J., Misiewicz J. Semiempirical tight-binding band structure of Pb_3V_2 // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1994. V. 50. № 11. P. 7331–7337. <https://doi.org/10.1103/physrevb.50.7331>
 21. Sexer N. Sur quelques propriétés de Cd_3As_2 // J. Phys. Radium. 1961. V. 22. № 12. P. 807–810. <https://doi.org/10.1051/jphysrad:019610022012080700>
 22. Rosenman I. Effet Shubnikov de Haas dans Cd_3As_2 : Forme de la surface de Fermi et modèle non parabolique de la bande de conduction // J. Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. № 6. P. 1385–1402. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90200-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90200-5)

23. Kochura A.V., Oveshnikov L.N., Kuzmenko A.P., Davydov A.B., Gavrilkin S.Yu., Zakhvalinskii V.S., Kulbachinskii V.A., Khokhlov N.A., Aronzon B.A. Vapor-Phase Synthesis and Magnetoresistance of $(\text{Cd}_{0.993}\text{Zn}_{0.007})_3\text{As}_2$ Single Crystals // JETP Lett. 2019. V. 109. № 3. P. 175–179. <https://doi.org/10.1134/S0021364019030019>
24. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$. М.: Наука, 1978. 256 с.
25. Arushanov E.K. Crystal Growth and Characterization of II_3V_2 Compounds // Prog. Cryst. Growth Charact. 1981. V. 3. P. 211–255. [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(80\)90020-9](https://doi.org/10.1016/0146-3535(80)90020-9)
26. Ril' A.I., Marenkin S.F. Physicochemical Foundations of Modern Materials Science of Cadmium Arsenides (Review) // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 2113–2126. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601684>
27. Silvey G., Lyons V., Silvestri V. The preparation and properties of some II–V semiconducting compounds // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. № 7. P. 653–658. <https://doi.org/10.1149/1.2428183>
28. Jayaraman A., Anantharaman T., Klement W. Melting and polymorphism of Zn_3As_2 and Cd_3As_2 at high pressures // J. Phys. Chem. Solids. 1966. V. 27. № 10. P. 1605–1609. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(66\)90239-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(66)90239-3)
29. Sankar R., Neupane M., Xu S., Butler C., Zeljkovic I., Muthuselvam I., Huang F., Guo S., Karna S., Chu M., Lee W., Lin M., Jayavel R., Madhavan V., Hasan M., Chou F. Large single crystal growth, transport property and spectroscopic characterizations of three-dimensional Dirac semimetal Cd_3As_2 // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 12966. <https://doi.org/10.1038/srep12966>
30. Калевич Е.С., Маренкин С.Ф., Пономарев В.Ф., Шевченко В.Я. Термическая диссоциация Cd_3As_2 // Изв. АН СССР. Неорганич. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 1983–1985.
31. Hrubý A., Petrová J. Preparation of Cd_3As_2 and CdAs_2 crystals by transport reaction in vapour phase // Czech. J. Phys. 1971. V. 21. P. 890–895. <https://doi.org/10.1007/BF01725133>
32. Kloc K., Żdanowicz W. Growth and morphology of Zn_3P_2 , Cd_3P_2 and Cd_3As_2 crystals // J. Cryst. Growth. 1984. V. 66. № 2. P. 451–458. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90229-x](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90229-x)
33. Oveshnikov L.N., Ril' A.I., Mekhiya A.B., Davydov A.B., Marenkin S.F., Aronzon B.A. Low-field linear magnetoresistance and transport parameters of $(\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x)_3\text{As}_2$ polycrystals // Eur. Phys. J. Plus. 2022. V. 137. P. 374. <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-022-02560-7>
34. Oveshnikov L.N., Granovsky A.B., Davydov A.B., Bogach A.V., Kharlamova A.M., Ril' A.I., Aronzon B.A. Magnetic and magnetotransport properties of MnSb polycrystals near equatomic composition // J. Magn. Magn. Mater. 2022. V. 563. P. 169873. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169873>
35. Oveshnikov L.N., Granovsky A.B., Jaloliddinzoda M., Morgun L.A., Davydov A.B., Gan'shina E.A., Perova N.N., Vasiliev A.L., Ovcharov A.V., Kharlamova A.M., Nekhaeva E.I., Ril' A.I., Pripechenkov I.M., Kanazakova E.S., Marenkin S.F., Aronzon B.A. Characterization of the quenched GaSb – MnSb composites with high fraction of the ferromagnetic component // J. Magn. Magn. Mater. 2023. V. 565. P. 170242. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.170242>
36. Narayanan A., Watson M., Blake S., Bruyant N., Drigo L., Chen Y., Prabhakaran D., Yan B., Felsner C., Kong T., Canfield P., Coldea A. Linear magnetoresistance caused by mobility fluctuations in n-doped Cd_3As_2 // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 117201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.117201>
37. Singh S., Gopal R., Sarkar J., Pandey A., Patel B., Mitra C. Linear magnetoresistance and surface to bulk coupling in topological insulator thin films // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. № 50. P. 505601. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa97ba>
38. Zhang H., Li H., Wang H., Cheng G., He H., Wang J. Linear positive and negative magnetoresistance in topological insulator Bi_2Se_3 flakes // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 113. № 11. P. 113503. <https://doi.org/10.1063/1.5044686>
39. Parish M., Littlewood P. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors // Nature. 2003. V. 426. P. 162–165. <https://doi.org/10.1038/nature02073>
40. Parish M., Littlewood P. Classical magnetotransport of inhomogeneous conductors // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 094417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.094417>

41. *Abrikosov A.A.* Quantum magnetoresistance // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 2788–2794. <https://doi.org/10.1103/physrevb.58.2788>
42. *Abrikosov A.A.* Quantum linear magnetoresistance // *Europhys. Lett.* 2000. V. 49. P. 789–793. <https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00220-2>
43. *Kapitza P.* The change of electrical conductivity in strong magnetic fields. Part I. – Experimental results // *Proc. R. Soc. A, Math., Phys. Eng. Sci.* 1929. V. 123. P. 292–341. <https://doi.org/10.1098/rspa.1929.0072>
44. *Kapitza P.* The change of electrical conductivity in strong magnetic fields. Part II. – the analysis and the interpretation of the experimental results // *Proc. R. Soc. A, Math., Phys. Eng. Sci.* 1929. V. 123. P. 342–372. <https://doi.org/10.1098/rspa.1929.0073>
45. *Xiao D., Chang M., Niu Q.* Berry phase effects on electronic properties // *Rev. Mod. Phys.* 2010. V. 82. P. 1959–2007. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.1959>
46. *Nandi D., Skinner B., Lee G., Huang K., Shain K., Chang C., Ou Y., Lee S., Ward J., Moodera J., Kim P., Halperin B., Yacoby A.* Signatures of long-range-correlated disorder in the magnetotransport of ultrathin topological insulators // *Phys. Rev. B.* 2018. V. 98. P. 214203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.214203>
47. *Morocho A., Pilyuk E., Zakhvalinskii V., Nikulicheva T., Yapryntsev M., Novikov V.* AC conductivity of amorphous and polycrystalline Cd_3As_2 films on single crystal substrates of Al_2O_3 // *Phys. B.* 2022. V. 638. P. 413927. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.413927>

УДК 536.7; 544-971; 546.23; 66.017

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ Fe:ZnSe ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

© 2024 г. В. И. Козловский¹, *, Ю. В. Коростелин¹

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

*e-mail: kozlovskiyvi@lebedev.ru

Поступила в редакцию 11.07.2024 г.

После доработки 07.08.2024 г.

Принята к публикации 08.08.2024 г.

Монокристаллы Fe:ZnSe являются перспективным материалом для лазеров среднего инфракрасного диапазона (4–5 мкм). В работе представлен термодинамический расчет выращивания из паровой фазы монокристаллов ZnSe, легированных в процессе роста атомами Fe, по модифицированному методу “свободного роста”. Выращивание монокристаллов проводилось из сублиматов бинарных соединений ZnSe и FeSe, помещенных в не связанные между собой отсеки источника. Пары исходных веществ направлялись в зону роста к монокристаллической затравке через калиброванные отверстия. Расчет проводился для физического транспорта в атмосфере гелия. Учитывались три основные стадии процесса выращивания: испарение исходных веществ в отсеках источника, транспорт паров в зону роста и кристаллизация на затравке. При этом предполагалось, что лимитирующей стадией процесса выращивания является массоперенос от источника в зону роста, который контролировался геометрическими размерами и взаимным расположением элементов ростовой ампулы. Экспериментальные данные по концентрации легирующей примеси сравниваются с расчетными значениями. Показано, что представленная методика выращивания позволяет получить монокристаллы объемом до 8 см³ с концентрацией Fe до 5×10¹⁸ см⁻³.

Ключевые слова: монокристаллы Fe:ZnSe, рост из паровой фазы, физический транспорт в He

DOI: 10.31857/S0002337X24090039, **EDN:** LMMCWK

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к кристаллам ZnSe, легированным атомами Fe, вызван реализацией на их основе лазера среднего инфракрасного диапазона спектра (4–5 мкм) [1–3]. В настоящее время наиболее широко используется технология изготовления активного элемента Fe:ZnSe, основанная на твердотельной диффузии Fe в пластины поликристаллического ZnSe, выращиваемого методом химического осаждения из паровой фазы [4–6]. На пластины наносится вакуумным распылением слой Fe. Далее эти пластины отжигаются при температуре примерно 900°C в течение 120–500 ч и давлении 1 атм. При этом распределение легирующей примеси по глубине пластины остается сильно неоднородным. Лучшие результаты

получены при более высокой температуре, до 1250°C, и более высоком давлении, до 1000 атм [7, 8]. Хорошо известно, что диффузия быстрее идет по межзеренным границам (поэтому используется поликристалл), то есть по структурным дефектам, и в присутствии точечных дефектов типа вакансий. Поэтому трудно рассчитывать, что внутренние потери в активных элементах, полученных этим методом, будут меньше, чем в методах роста с одновременным легированием. Также трудно методом твердотельной диффузии получить активный элемент большого объема.

В ряде работ используются активные элементы Fe:ZnSe, полученные из расплава методом Бриджмена [9, 10]. Рост легированных кристаллов происходит при более высоких

температурах, выше температуры фазового перехода. Это приводит к появлению структурных дефектов типа двойниковых прослоек и к увеличению концентрации неконтролируемой примеси из ростовой оснастки. Кроме того, для получения стехиометрического состава рост приходится проводить при повышенном давлении.

Были также сделаны попытки использовать керамику Fe:ZnSe [11]. Эта технология также включает в себя высокотемпературный отжиг при температуре 1250°C и высоком давлении до 3000 атм. Получены первые положительные результаты, хотя характеристики лазера пока уступают характеристикам лазеров на активных элементах, полученных по другим технологиям.

В данной работе представлена технология получения монокристаллов Fe:ZnSe из паровой фазы методом физического переноса на затравку ZnSe исходных сублиматов бинарных соединений ZnSe и FeSe. При этом используется модифицированный метод свободного роста Маркова–Давыдова [12, 13]. Этим методом можно относительно легко выращивать из паровой фазы не только монокристаллы бинарных соединений, но и монокристаллы твердых растворов, таких как CdSSe, у которых парциальные давления исходных бинарных соединений примерно равны. Однако возникает существенная проблема с получением однородного по составу кристалла в случае сильного различия этих парциальных давлений. Данная проблема была в значительной мере решена путем использования отдельных отсеков для исходных компонентов с калиброванными отверстиями, с помощью которых дозировался поток материала с более высоким парциальным давлением [14]. Обоснованность данного метода была ранее представлена для выращивания из паровой фазы твердого раствора ZnCdSe [15].

В данной статье показано, что этим методом можно выращивать также легированные монокристаллы Fe:ZnSe с предсказуемой концентрацией Fe в диапазоне от 10^{17} до 5×10^{18} см⁻³.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание монокристаллов Fe:ZnSe. На рис. 1 схематично представлена конструкция ростовой кварцевой ампулы с оснасткой, используемой для выращивания монокристаллов Fe:ZnSe физическим транспортом в He при атмосферном давлении. В качестве исходных веществ использовались сублиматы бинарных соединений ZnSe и FeSe. Сублима́т ZnSe был размещен в замкнутом кварцевом отсеке с толщиной стенок h , в которых были сделаны n отверстий диаметром d . Пары Se₂ и Zn после выхода из отверстий диффундировали вдоль стенок ампулы по “коридору” длиной L_1 и площадью $\pi \times (D_1^2 - D_2^2) / 4$ и далее по проходу шириной H в центральную область ампулы, где смешивались с парами Se₂ и Fe, и затем диффундировали к затравке.

Монокристаллическая затравка ZnSe с ориентацией (111) была размещена на кварцевом пьедестале, служащем для отвода тепла от растущего кристалла. Малый зазор между стенками ампулы и кварцевого пьедестала служил для отвода легколетучих примесей в холодный конец ампулы, а также обеспечивал условие минимума давления над ростовой поверхностью. Справа схематично показан температурный градиент, в который была помещена ампула. Температура над исходными компонентами была примерно одинаковой и обозначена в дальнейшем как T_s . Температура затравки была на 40К ниже и обозначена как T_{gr} . Характерное время роста кристалла составляло 200–400 ч.

На рис. 2 представлены фотография одного из выращенных кристаллов и типичный спектр пропускания.

Расчет концентрации Fe в кристалле ZnSe. Процесс выращивания можно разделить на три последовательные стадии: 1) образование паров исходных веществ в источнике при температуре источника T_s , 2) массоперенос паров исходных веществ через газовую фазу, 3) осаждение паров исходных веществ при температуре роста T_{gr} на поверхности растущего кристалла. Мы предполагаем, что лимитирующей стадией роста кристалла является диффузия элементов исходных ве-

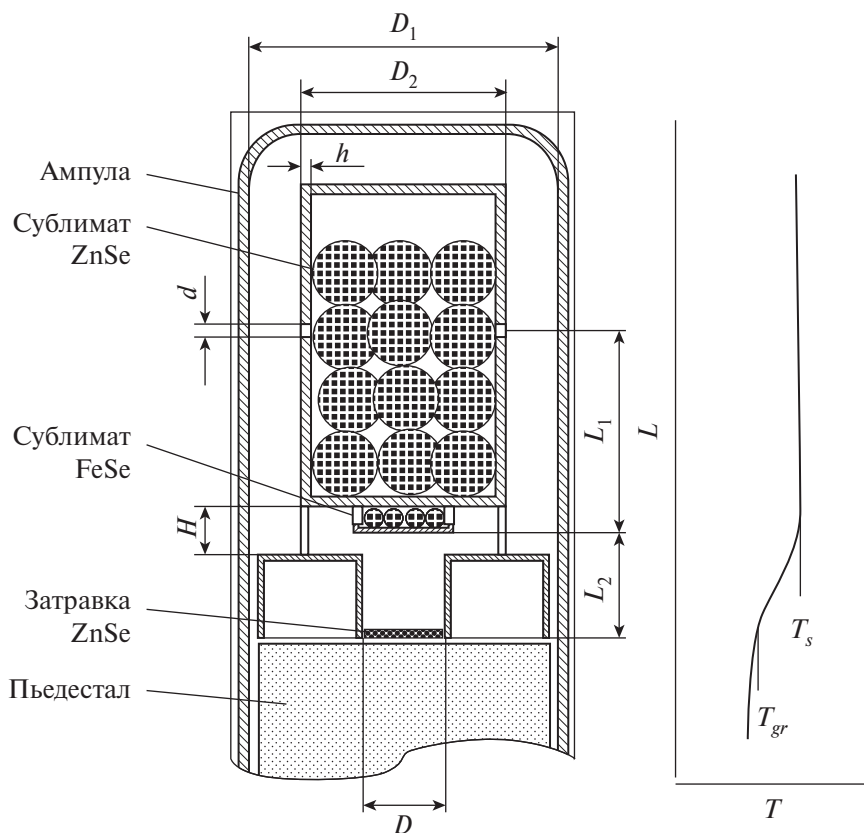


Рис. 1. Схема ростовой ампулы с оснасткой и температурный градиент печи.

ществ через газовую фазу Ne при атмосферном давлении.

Кроме того, предполагаем, что условие минимума общего давления соблюдается

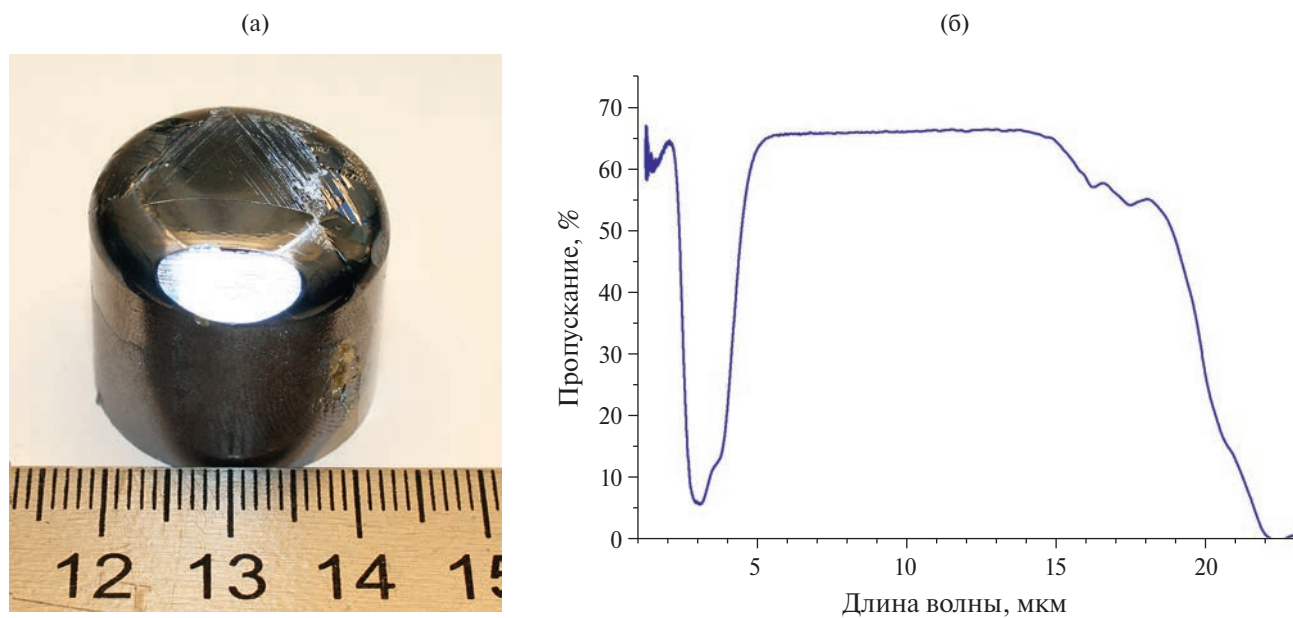


Рис. 2. Фотография одного из выращенных кристаллов Fe:ZnSe (а) и спектр пропускания одного из активных элементов лазера, изготовленного из выращенного кристалла (б).

как над поверхностью растущего кристалла, так и в источнике ZnSe. Последнее предположение могло не выполняться, если коэффициенты диффузии Zn и Se существенно различались. Различие в этих коэффициентах в основном определяется поперечным сечением столкновения с атомами He [16]. Se диффундирует преимущественно в виде молекул Se₂, при этом поперечные сечения атома Zn и молекулы Se₂ примерно равны [17], а следовательно, равны и коэффициенты диффузии D_{Zn} и D_{Se} . Тогда атомную концентрацию Fe x в растущем кристалле $Fe_xZn_{1-x}Se$ можно оценить из уравнения

$$\frac{x}{1-x} = \frac{J_{Fe}}{J_{Zn}} = \frac{K_{Fe} \times D_{Fe} \times (P_{Fe}^{(2)} - P_{Fe})}{K_{Zn} \times D_{Zn} \times (P_{Zn}^{(1)} - P_{Zn})}, \quad (1)$$

где J_{Fe} и J_{Zn} – диффузионные потоки, K_{Fe} и K_{Zn} – величины, обратно пропорциональные сопротивлениям диффузионным потокам, D_{Fe} и D_{Zn} – коэффициенты диффузии, $P_{Fe}^{(2)}$ и $P_{Zn}^{(1)}$ – парциальные давления соответственно в отсеках загрузки сублиматов FeSe и ZnSe, P_{Fe} и P_{Zn} – парциальные давления над растущей поверхностью кристалла соответственно атомов Fe и Zn.

Парциальное давление P_{Fe} над растущим кристаллом можно считать равным нулю, поскольку оно много меньше давления P_{Zn} ($x \ll 1$) и много меньше парциального давления $P_{Fe}^{(2)}$. Из условия минимума общего давления находим

$$P_{Zn}^{(1)} = \left(2 \times K_{ZnSe}^{T_s}\right)^{1/3}, \quad (2)$$

$$P_{Zn} = \left(2 \times K_{ZnSe}^{T_{gr}}\right)^{1/3}. \quad (3)$$

При расчете по формулам (2) и (3) температурную зависимость константы равновесия K_{ZnSe}^T брали из [20]. Зависимость парциального давления паров Fe можно представить в виде [18]

$$\ln P_{Fe}^{(2)} = 25.564 - 44135 \times T^{-1}, \quad (4)$$

где давление измеряется в Па, а температура – в К.

Уравнение (1) можно переписать в виде

$$\frac{X}{1-X} = F \times M \times N, \quad (5)$$

где

$$F = P_{Fe}^{(2)} \sqrt{\left[\left(2 \times K_{ZnSe}^{T_s}\right)^{1/3} - \left(2 \times K_{ZnSe}^{T_{gr}}\right)^{1/3} \right]} \quad (6)$$

сомножитель, определяемый только температурным профилем печи роста, $M = K_{Fe}/K_{Zn}$ – сомножитель, определяемый геометрией ампулы, $N = D_{Fe}/D_{Zn}$ – сомножитель, определяемый соотношением коэффициентов диффузии атомов Zn и Fe.

Учитывая, что диаметры атомов Fe и Zn примерно равны [17], $N \approx 1$. Обратные величины параметров K_{Fe} и K_{Zn} являются сопротивлением диффузии. Пары исходных элементов проходят различные участки ампулы, прежде чем достигнуть ростовой поверхности. Пары Zn сначала выходят из отверстий загрузочного отсека l через регулируемые по площади отверстия. Сопротивление диффузионному потоку в этом случае равно $4hn/(\pi d^2)$, где h – толщина стенки загрузочного отсека, d и n – диаметр и число отверстий (см. рис. 1). Сопротивления различных участков складываются. В результате общее сопротивление диффузии паров Zn и Fe можно оценить по формулам

$$\frac{1}{K_{Zn}} = \frac{4hn}{\pi d^2} + \frac{4L_2}{\pi(D_1^2 - D_2^2)} + \frac{\ln(D_1/D)}{2\pi H} + \frac{4L_2}{\pi D^2}, \quad (7)$$

$$\frac{1}{K_{Fe}} = \frac{4L_2}{\pi D^2}. \quad (8)$$

В эксперименте в основном варьировалась суммарная площадь отверстий в отсеке l для сублимата ZnSe.

Сравнение расчета с экспериментом. Для проверки формулы (6) была выращена серия монокристаллов, у которых параметр M был равен примерно 7.5. Кроме того, разница температур в загрузочных отсеках источника и на поверхности затравки поддерживалась постоянной на уровне $\Delta T = 40$ К. Различие было только в ростовой температуре. На рис. 3 представлены значения атомной кон-

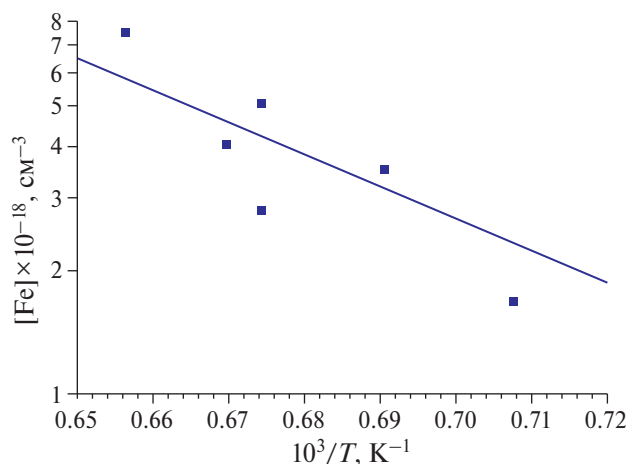


Рис. 3. Зависимости концентрации Fe от температуры роста: измеренная по спектрам оптического поглощения (квадратики) у различных кристаллов и вычисленная по формуле (5) при $M = 7.5$ и $\Delta T = 40\text{K}$ (линия).

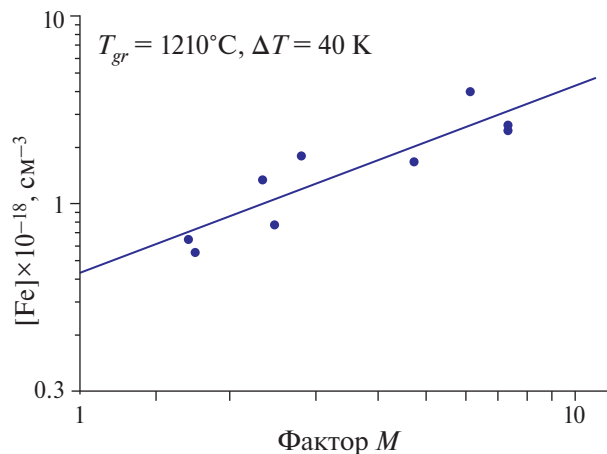


Рис. 4. Зависимости концентрации Fe в кристаллах ZnSe от фактора M : экспериментальные данные (кружочки), расчет при $T_{gr} = 1210^\circ\text{C}$ и $\Delta T = 40\text{K}$ (линия).

центрации Fe в кристаллах, выращенных при разной температуре. Концентрация Fe определялась по спектрам пропускания, измеренным с помощью ИК-фурье-спектрометра ФСМ-2203, в предположении, что сечение поглощения ионов Fe^{2+} в максимуме линии поглощения равно $0.97 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ [19].

На рис. 3 представлена рассчитанная по формуле (5) кривая. Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются расчетной кривой. Это подтверждает справедливость сделанных предположений. В целом наблюдается тенденция увеличения концентрации Fe с увеличением температуры роста. В данной технологии максимальная температура ограничивается температурой размягчения кварца.

Из формулы (6) следует, что концентрация Fe может быть увеличена путем уменьшения $\Delta T = T_s - T_{gr}$. Однако при этом уменьшается различие между парциальными давлениями Zn и Se в источнике и над растущей поверхностью кристалла, что приводит к уменьшению потоков элементов и скорости роста кристалла. Другой возможностью увеличения уровня легирования является увеличение параметра M . Зависимость концентрации Fe от M представлена на рис. 4.

Из формул (7) и (8) видно, что при выращивании длинных кристаллов в процессе роста расстояние L2 уменьшается. Это при-

водит к увеличению фактора M и, как следствие, к увеличению концентрации Fe по высоте кристалла. Так, например, если высота кристалла достигает половины L2, то концентрация Fe увеличится примерно в 2 раза. Эту неоднородность можно существенно уменьшить, если в процессе выращивания перемещать пьедестал с растущим кристаллом вниз, сохраняя неизменным расстояние L2. Тем не менее даже в отсутствие такого перемещения наблюдаемая неоднородность концентрации по высоте кристалла существенно меньше неоднородности кристалла, полученного методом твердотельной диффузии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе дано теоретическое обоснование возможности выращивания из паровой фазы монокристаллов Fe:ZnSe объемом до 8 см^3 и с концентрацией Fe до $\sim 5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Увеличение концентрации легирующей примеси Fe ограничивается температурой размягчения кварцевой ампулы. При умеренных температурах роста $1200\text{--}1230^\circ\text{C}$ увеличение концентрации Fe за счет конструктивных особенностей, позволяющих уменьшить поток Zn и Se из источника к затравке, приводит к уменьшению скорости роста.

Ростовые эксперименты хорошо описываются предложенной моделью, в которой

лимитирующей стадией роста является диффузия элементов исходных бинарных соединений от источника до поверхности растущего кристалла. В процессе роста кристалла уменьшается диффузионное сопротивление для атомов Fe, что приводит к некоторой (в 2–3 раза) неоднородности концентрации Fe в кристалле ZnSe вдоль направления роста. Эта неоднородность может быть уменьшена путем дальнейшей модификации процесса выращивания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств Физического института академии наук им. П. Н. Лебедева по Государственному заданию по теме FFMR-2024-0017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fedorov V.V., Mirov S.B., Gallian A., Badikov D.V., Frolov M.P., Korostelin Y.V., Kozlovsky V.I., Landman A.I., Podmar'kov Y.P., Akimov V.A., Voronov A.A.* 3.77–5.05- μm Tunable Solid-State Lasers Based on Fe²⁺-Doped ZnSe Crystals Operating at Low and Room Temperatures // *IEEE J. Quantum Electron.* 2006. V. 42. № 9–10. P. 907–917.
<https://doi.org/10.1109/JQE.2006.880119>
2. *Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Skasyrsky Ya.K.* Study of a Room Temperature, Monocrystalline Fe:ZnSe Laser, Pumped by a High-Energy, Free-Running Er:YAG Laser // *Laser Phys.* 2019. V. 29. № 8. P. 085004.
<https://doi.org/10.1088/1555-6611/ab2be3>
3. *Frolov M.P., Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I., Podmar'kov Yu.P., Skasyrsky Ya.K.* High-Energy Thermoelectrically Cooled Fe: ZnSe Laser Tunable over 3.75–4.82 μm // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. № 3. P. 623–626.
<https://doi.org/10.1364/OL.43.000623>
4. *Ndap J.-O., Chattopadhyay K., Adetunji O.O., Zelmon D., Burger A.* Thermal Diffusion of Cr²⁺ in Bulk ZnSe // *J. Cryst. Growth.* 2002. V. 240. № 1. P. 176–184.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)00872-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)00872-2)
5. *Котерева Т.В., Иконников В.Б., Гаврищук Е.М., Потанов А.М., Савин Д.В.* Применение ИК микроскопии для прецизионного контроля диффузионных профилей распределения примесей железа и хрома в халькогенидах цинка // *ЖТФ.* 2018. Т. 88. № 7. С. 1110–1115.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2018.07.46189.2572>
6. *Тимофеева Н.А., Гаврищук Е.М., Савин Д.В., Родин С.А., Курашкин С.В., Иконников В.Б., Томилова Т.С.* Диффузия ионов Fe²⁺ в CVD-ZnSe при отжиге в различных атмосферах (Ar, Zn, Se) // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 12. С. 1274–1279.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19120121>
7. *Gavrishuk E., Ikonnikov V., Kotereva T., Savin D., Rodin S., Mozhevitina E., Avetisov R., Zyкова M., Avetissov I., Firsov K., Kazantsev S., Kononov I., Yunin P.* Growth of High Optical Quality Zinc Chalcogenides Single Crystals Doped by Fe and Cr by the Solid Phase Recrystallization Technique at Barothermal Treatment // *J. Cryst. Growth.* 2017. V. 468. P. 655–661.
<https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2016.11.009>
8. *Gafarov O., Martinez A., Fedorov V., Mirov S.* Enhancement of Cr and Fe Diffusion in ZnSe/S Laser Crystals via Annealing in Vapors of Zn and Hot Isostatic Pressing // *Opt. Mater. Express.* 2017. V. 7. № 1. P. 25–31.
<https://doi.org/10.1364/OME.7.000025>
9. *Adams J.J., Bibeau C., Page R.H., Krol D.M., Furu L.H., Payne S.A.* 4.0–4.5- μm Lasing of Fe:ZnSe Below 180 K, a New Mid-Infrared Laser Material // *Opt. Lett.* 1999. V. 24. № 23. P. 1720–1722.
<https://doi.org/10.1364/OL.24.001720>
10. *Antonov V.A., Davydov A.A., Firsov K.N., Gavrishchuk E.M., Kononov I.G., Kurashkin S.V., Podlesnykh S.V., Raspopov N.A., Zhavoronkov N.V.* Lasing Characteristics of Heavily Doped Single Crystal Fe:ZnSe // *Appl. Phys. B.* 2019. V. 125. P. 173.
<https://doi.org/10.1007/s00340-019-7288-7>
11. *Mirov S., Fedorov V., Moskalev I., Martyshkin D.* Recent Progress in Transition Metal Doped II-VI Mid-IR Lasers // *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 2007. V. 13. № 3. P. 810–822.
<https://doi.org/10.1109/JSTQE.2007.896634>
12. *Марков Е.В., Давыдов А.А.* Выращивание ориентированных кристаллов CdS из паровой

- фазы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11. № 11. С. 1755–1759.
13. *Avetissov I., Chang K., Zhavoronkov N., Davydov A., Mozhevitina E., Khomyakov A., Kobelova S., Neustroev S.* Nonstoichiometry and Luminescent Properties of ZnSe Crystals Grown from Melt and Vapor // *J. Cryst. Growth*. 2014. V. 401. P. 686–690.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.01.003>
14. *Korostelin Yu.V., Kozlovsky V.I.* Vapour Growth of II–VI Solid Solution Single Crystals by Contact-Free Technique // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 371. № 1–2. P. 25–30.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.07.024>
15. *Козловский Ю.В., Коростелин Ю.В.* Термодинамический расчет условий выращивания монокристаллов твердого раствора $Zn_{1-x}Cd_xSe$ // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 3. С. 299–304.
16. *Яворский Б.М., Детлаф А.А.* Справочник по физике. М.: Наука, 1974. С. 213–214.
17. https://www.fxuz.ru/справочные_данные/свойства_атомов_веществ/радиусы_атомов_элементов/
18. *Володин В.Н., Требухов С.А., Бурабаева Н.М., Нищенко А.В., Касымжанова А.К.* Фазовая диаграмма железо–селен при низком давлении // Комплексное использование минерального сырья. 2016. № 3. С. 53–56.
19. *Mirov S., Moskalev I., Vasilyev S., Smolski V., Fedorov V., Martyshkin D., Peppers J., Mirov M., Dergachev A., Gapontsev V.* Frontiers of Mid-IR Lasers Based on Transition Metal Doped Chalcogenides // *IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron.* 2018. V. 24. P. 1–29.
<https://doi.org/10.1109/JSTQE.2018.2808284>
20. *Hartmann H., Mach R., Selle B.* Wide gap II–VI compounds as electronic materials // *Curr. Top. Mater. Sci.* 1982. V. 9. P. 373.

УДК 546.22/.24

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ КРИСТАЛЛ–РАСПЛАВ В ОБЪЕМНОМ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

© 2024 г. П. И. Лазаренко^{1, *}

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

*e-mail: lpi@org.miet.ru

Поступила в редакцию 12.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 06.09.2024 г.

В работе исследован фазовый переход кристалл–расплав в синтезированном поликристаллическом материале $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с пр. гр. $P3m1$ с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, а также стенда для измерения температурных зависимостей электрического сопротивления в диапазоне от комнатной температуры до 750°C . Установлены характерные температуры и энтальпия процесса плавления, процесс плавления данного материала классифицирован как фазовый переход типа полупроводник–полупроводник. Сделан вывод о сохранении преимущественно ковалентной составляющей межатомного взаимодействия при переходе кристаллического материала в расплав.

Ключевые слова: фазопеременные материалы, поликристаллический материал, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, фазовые переходы, плавление, электрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X24090045, EDN: LMHSRE

ВВЕДЕНИЕ

Создание искусственных нейронных сетей на основе аналоговой обработки информации и их применение в области глубокого машинного обучения продемонстрировало свою эффективность в самых различных областях – от автоматизированного управления автомобилем до распознавания речи, компьютерного зрения и игры в шахматы [1]. Однако высокая сложность вычислительных задач, выполняемых в процессе обучения, обуславливает исключительную требовательность подобных систем к энергоэффективности и быстродействию элементов вычислительных архитектур, в первую очередь элементов памяти.

Перспективным направлением развития аппаратной реализации электрических, оптических и электрооптических нейроморфных систем является разработка и создание многоуровневых элементов с переключае-

мыми (перестраиваемыми) свойствами на основе функциональных фазопеременных материалов (PCM – phase change material), способных реверсивно изменять свое фазовое состояние [2–4].

Одним из наиболее часто применяемых фазопеременных материалов является халькогенид $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, на основе которого продемонстрирована возможность реализации многоуровневой электрической фазовой памяти [5], прототипов перестраиваемых фотонных интегральных схем [6, 7] и оптических модуляторов [8], различных запоминающих электрооптических элементов [9, 10].

Выбор в качестве функционального материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обусловлен быстрым изменением его оптических свойств за счет фазовых превращений между аморфным и кристаллическим состояниями (менее 30 нс [11]), энергонезависимым

поддержанием формируемых фазовых состояний [12], значительным контрастом оптических свойств [13], низким уровнем поглощения в аморфном состоянии в ближнем ИК-диапазоне [14], совместимостью со стандартными процессами микроэлектроники [15], возможностью осуществлять переключение фазового состояния в результате внешних воздействий различного типа (тепловое воздействие, излучение, электрическое поле). Однако, несмотря на значительные перспективы, создаваемые в настоящий момент, элементы и устройства для нейроморфных вычислительных систем на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ не полностью отвечают требованиям, предъявляемым к подобного вида устройствам, и могут быть значительно улучшены, в том числе за счет оптимизации операции перевода халькогенидного материала из кристаллического состояния в аморфное (операция RESET).

Принцип операции RESET в фазопеременных элементах основан на процессе плавления. Вначале функциональная область PCM нагревается выше температуры плавления ($\sim 630^\circ\text{C}$ [16]) в результате воздействия тока, лазера или локального нагрева материала, расположенного в контакте с PCM, а дальше быстро охлаждается до температуры ниже температуры кристаллизации ($\sim 170^\circ\text{C}$ [17]). При этом скорость охлаждения должна превышать $5^\circ\text{C}/\text{нс}$, в противном случае расплавленный материал снова закристаллизуется [2].

Высокие температуры и скорости нагрева/охлаждения, достигаемые во время операции RESET, могут приводить к возникновению термических напряжений, протеканию процессов термодиффузии и электропереноса [18], а также значительному окислению поверхности PCM с образованием оксида германия [19]. В результате в элементах могут образовываться пустоты и трещины [20], формироваться области с локальным отклонением от стехиометрического состава, происходить фазовая сегрегация материала [21]. Протекание данных процессов приводит к нарушению воспроизводимой смены фазового состояния функциональной области материала [22],

необратимому изменению свойств и ограничивает количество циклов записи-перезаписи элементов. Таким образом, операция RESET не только определяет максимальную величину энергопотребления разрабатываемых устройств, но и наиболее существенно влияет на стабильность и количество циклов работы элементов.

Первые сведения о системе Ge–Sb–Te относятся к 60-м годам прошлого века, когда были опубликованы работы Н.Х. Абрикосова с соавторами по фазовому равновесию [23, 24], уточненные и расширенные в работах [25, 26]. В дальнейшем был опубликован целый ряд статей, посвященных результатам исследований процесса плавления в одном из наиболее широко применяемых в настоящий момент фазопеременных материалов – $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Однако применение этих результатов для оптимизации операции RESET в электрических элементах памяти, в том числе за счет математического моделирования температурных профилей, значительно осложняется существенным разбросом данных, полученных для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, к примеру, по изменению удельного сопротивления во время процесса плавления [27–30], что может быть связано как с особенностями проведения измерений, так и с режимами формирования материала и структур на его основе. При этом отличия наблюдаются как по абсолютным значениям удельного сопротивления, так и по характеру изменения данных значений. Например, в работе [28] отмечается сохранение полупроводниковых свойств при фазовом переходе из кристалла в расплав, в то время как в работе [27] сообщается о возможности проявления в расплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ металлических свойств. Понимание механизмов и определение параметров процесса плавления являются основополагающими для дальнейшего развития технологии PCM, поскольку открывают возможность направленной оптимизации операции RESET для повышения стабильности работы и сокращения энергопотребления устройств.

Цель данной работы – исследование процесса плавления объемного поликристаллического материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ для

определения особенностей изменения его электропроводности при переходе кристалл–расплав с применением разработанного аппаратно-программного комплекса для измерения электрического сопротивления материала во время нагрева, дифференциальной сканирующей калориметрии, гравиметрического, рентгенофазового и энергодисперсионного анализов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводился путем плавления основных компонентов материала в вакуумированных кварцевых ампулах с применением принудительной гомогенизации расплава. Вакуумирование ампул осуществлялось с использованием турбомолекулярного насоса, что в совокупности с дополнительным прогревом шихты и проведением запайки без остановки процесса откачки позволило достичь разряжения порядка 10^{-4} Па. Синтез выполнялся в резистивной вращающейся печи с многоэтапным нагревом до 950°C , что превышало температуру плавления самого тугоплавкого элемента шихты – германия. Принудительная гомогенизация расплава выполнялась за счет вращения печи в течение 8 ч. Охлаждение ампул проводилось в режиме выключенной печи. Для снятия механических напряжений и обеспечения релаксации структуры перед вскрытием ампул проводился дополнительный релаксационный отжиг сформированных поликристаллических слитков в муфельной печи при 500°C в течение 6 ч.

Исследование элементного состава и проверка однородности распределения элементов по объему синтезированных образцов осуществлялись путем снятия проб в контрольных точках слитков и исследования их состава с использованием оже-электронной спектроскопии (Physical Electronics PHI-670xi) и рентгеноспектрального микроанализа (Carl Zeiss NVision 40 с приставкой Inka). Для обработки данных и упрощения деконволюции оже-спектров использовались результаты, предварительно полученные для эталонных образцов (Ge, Te, Sb, Sb_2Te_3 и GeTe), что позволило провести разделение перекрывающихся сигналов от Te

и Sb и тем самым повысить точность определения состава. Идентификация структуры объемных материалов осуществлялась с помощью метода рентгенофазового анализа (Rigaku SmartLab).

Для определения параметров фазового перехода кристалл–расплав в халькогенидном полупроводнике $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, а также температурных зависимостей свойств материала были задействованы следующие методы: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и измерение температурных зависимостей электрического сопротивления.

Исследования ДСК и ТГА (NETZSCH STA 449 F1) для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводились в диапазоне от комнатной температуры до 640°C в потоке азота (20 мл/мин) и воздуха, что позволило провести оценку влияния атмосферы на исследуемый материал. Нагрев проводился со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для измерения использовались корундовые тигли. Предварительно калориметр был откалиброван по пяти стандартным образцам (In, Cd, Pb, Zn, Sn).

Определение температурных зависимостей электрического сопротивления объемных халькогенидных материалов проводилось от комнатной температуры до 725°C с применением разработанного аппаратно-программного комплекса для измерения электрического сопротивления халькогенидных материалов во время нагрева в твердом и жидком состояниях, представленного на рис. 1 и подробно описанного в [31]. Измерения проводились с применением алундовых ячеек щелевого типа [32], изготовленных методом точного шликерного литья под давлением без дополнительной механической обработки, что обеспечило умеренный расход исследуемого материала, надежный электрический контакт с расплавом, постоянное межэлектродное расстояние и отсутствие химической реакции между материалами ячейки и исследуемым расплавом. Все термодары, используемые для измерения и контроля температур, предварительно были откалиброваны с помощью калибратора Almatek АТС-320 и мультимет-

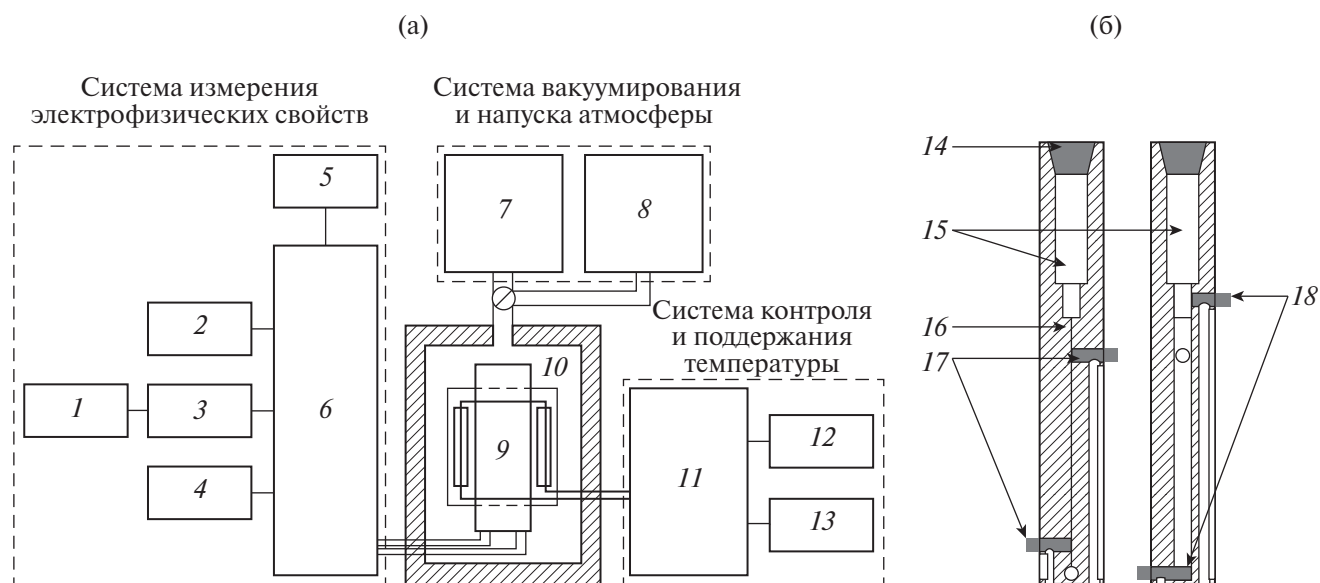


Рис. 1. Принципиальная схема АПК (а) и схематичное изображение измерительной ячейки (б) для исследования температурной зависимости электрического сопротивления полупроводниковых материалов в твердом и расплавленном состояниях: 1 – вольтметр, 2 – источник постоянного тока, 3 – мультиплексор, 4 – мультиметр, 5 – эталонный резистор, 6 – переключатель электрических контактов, 7 – вакуумный пост, 8 – система напуска, 9 – измерительная ячейка, 10 – резистивная нагревательная печь, 11 – вольтметр, 12 – автоматизированный контроллер, 13 – регулятор мощности, 14 – графитовая крышка, 15 – загрузочный контейнер, 16 – ячейка щелевого типа, 17 и 18 – графитовые контакты.

ра Keithley 2002, что позволило обеспечить погрешность измерения температуры на уровне не более $\pm 1^\circ\text{C}$.

В качестве электродов использовались предварительно обработанные стержни графита, заводимые в измерительную ячейку по специальным каналам и обеспечивающие подачу электрического тока и измерение падения напряжения. Электрическое сопротивление исследуемого материала измеряли с применением источника постоянного тока, подключенного к крайним измерительным электродам и формирующего электрический ток в цепи, а также вольтметра, обеспечивающего измерение величины падения напряжения на образце и на эталонном резисторе. Разрешение используемого вольтметра по напряжению составляло 0.1 мкВ.

Заполнение рабочей зоны ячейки материалом и надежность подведения графитовых контактов проверялись по величине электрического тока в измерительной цепи. Для защиты исследуемого материала от окисления проводились откачка воздуха из камеры с применением вакуумного поста на основе форвакуумного насоса и последующее ее заполнение аргоном.

Калибровка аппаратно-программного комплекса (АПК) и изготовленных ячеек была проведена по результатам измерений температурных зависимостей электрического сопротивления объемных поликристаллических Se и Te [31]. Проведенные испытания показали, что разброс температуры на противоположных концах измерительной ячейки не превышает 10°C во всем исследуемом диапазоне температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе была проведена характеристика элементного состава и структуры синтезированного материала. Исследования проб материала методом оже-электронной спектроскопии позволили определить, что элементный состав после зачистки поверхности ионами Ar^+ соответствует $\text{Ge}_{22.1}\text{Sb}_{21.2}\text{Te}_{56.7}$, что близко к $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Последовательное поэтапное травление и измерение оже-спектров подтвердили, что снятые пробы обладают равномерным профилем распределения элементов по глубине (рис. 2а). Равномерное распределение основных элементов материала по поверхности снятых проб было подтверждено кар-

тированием с применением метода энергодисперсионного микроанализа (рис. 2б–д).

Следует отметить, что в оже-спектрах, полученных с необработанной поверхности проб, дополнительно наблюдается интенсивный пик вблизи 273 эВ, характерный для углерода, а пики германия, сурьмы и теллура отличаются по форме и энергетическому положению от пиков, полученных после ионной зачистки поверхности проб и последующего травления. Это свидетельствует об обогащении приповерхностной области оксидами основных элементов и углеродными загрязнениями, которые могли возникнуть после вскрытия ампул и нахождения проб на воздухе. В связи с этим последующие операции транспортировки и хранения образцов проводились с применением эксикаторов.

Структуру $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма материала представлена на рис. 2е. Идентификация рефлексов выполнялась по положению их максимумов с использованием базы данных ICDD. В результате установлено, что материал обладает гексагональной структурой с пр. гр. $P3m1$, стабильной для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Исследования проб подтвердили однородность фазового и элементного состава по объему полученных слитков.

На следующем этапе работ были выполнены исследования поведения материала во

время нагрева. Синхронный термический анализ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ позволил зафиксировать изменение теплового потока и массы образцов во время нагрева от комнатной температуры до 640°C (рис. 3). Результаты измерений, проводившихся в атмосферах воздуха (рис. 3а) и аргона (рис. 3б), продемонстрировали значительные отличия.

Применение материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в электрической памяти и различных устройствах фотоники предполагает многократное изменение его фазового состояния. Процессы окисления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ могут приводить к перераспределению химических элементов и оказывать существенное влияние на временную стабильность оптических и электрофизических параметров $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, что особенно критично может проявляться в случае эксплуатации и нагрева целого ряда элементов, спроектированных без специальных защитных покрытий, в атмосфере воздуха.

Исследования материала методами ДСК и ТГА, проведенные на воздухе, не выявили каких-либо изменений в диапазоне от комнатной температуры до 230°C . Однако нагрев выше 230°C привел к изменениям ДСК- и ТГА-кривых, которые можно разделить на несколько температурных диапазонов.

В первом диапазоне, от 230 до $\sim 485^\circ\text{C}$, наблюдается постепенное увеличение мас-

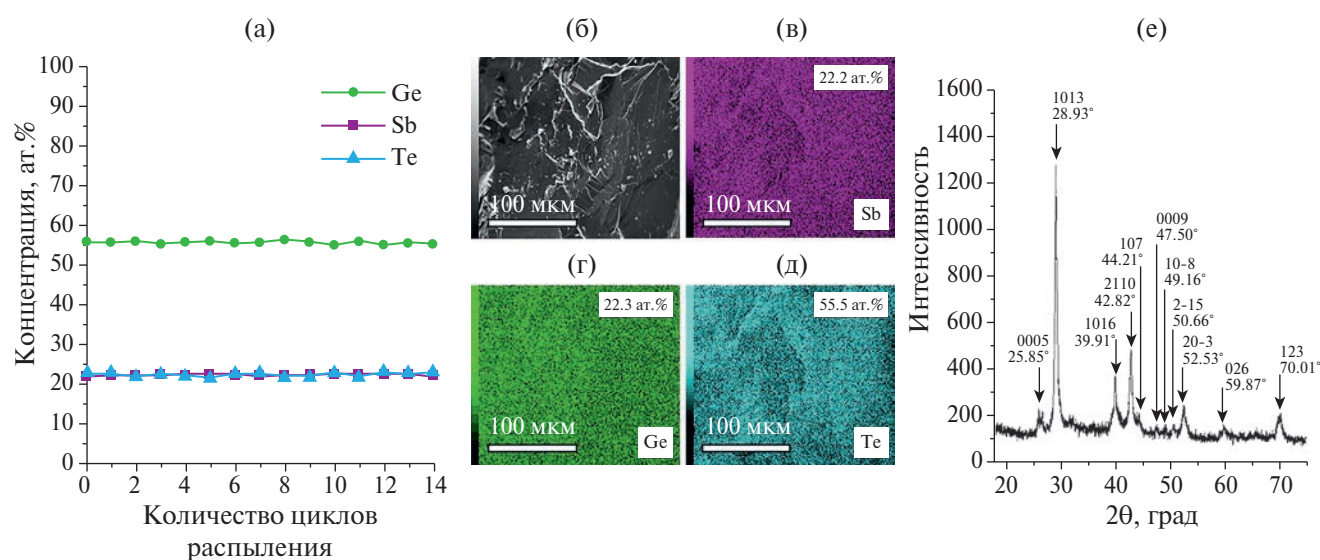


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине снятых проб (а), карты распределения элементов по поверхности скола слитка (б–д), рентгенограмма синтезированного материала (е).

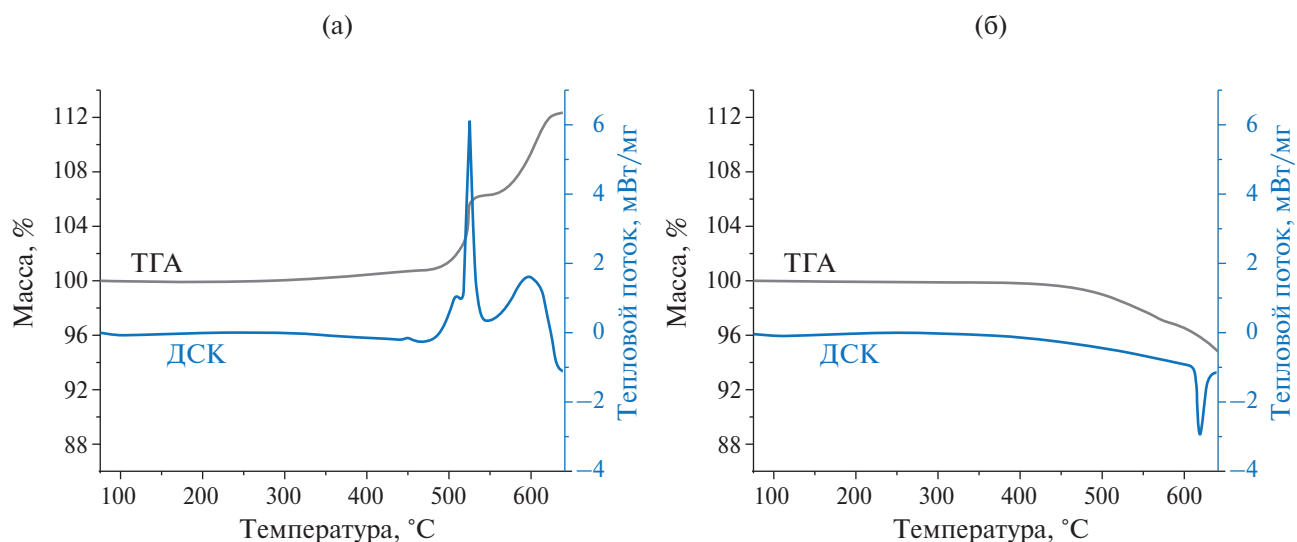


Рис. 3. ДСК- и ТГА-кривые, полученные при нагреве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в потоке воздуха (а) и аргона (б).

сы образца приблизительно на 1% без существенного изменения теплового потока. Во втором диапазоне, от 485 до 535°C, скорость изменения массы образца значительно увеличивается. Общее увеличение массы образца в этом интервале составляет более 5%, а на ДСК-кривой наблюдается высокоинтенсивный экзотермический пик сложной формы. В третьем диапазоне, от 535 до 640°C, масса материала продолжает увеличиваться (приблизительно на 6% в интервале 115°C) и сопровождается появлением дополнительного широкого экзотермического пика на ДСК-кривой.

Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены процессом окисления, приводящим к увеличению массы образца, перераспределению химических элементов и образованию новых фаз. В работах [33, 34] отмечается, что во время термообработки тонкопленочных образцов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на воздухе в первую очередь окисляются атомы германия. Это приводит к появлению не только дополнительной фазы оксида германия в приповерхностной области пленки, но и фазы измененного состава квазибинарного разреза $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [19, 35], что объясняет появление целого набора экзотермических пиков на ДСК-кривой и отсутствие в исследуемом температурном диапазоне эндотермического пика, характерного для процесса плавления.

ТГА-кривые, полученные при нагреве материала в атмосфере аргона, не выявили увеличения массы образца. В диапазоне от комнатной температуры до 450°C изменений массы и теплового потока не зафиксировано, что свидетельствует о стабильности материала в данном температурном диапазоне в атмосфере инертного газа. Последующее увеличение температуры до 640°C приводит к монотонному уменьшению массы на 5%, что можно соотнести с протеканием процессов сублимации или испарения части материала. При этом на ДСК-кривой наблюдается только один ярко выраженный эндотермический пик, а какие-либо экзотермические пики отсутствуют.

Эндотермический пик с максимумом вблизи 619.5°C обусловлен плавлением $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Характерные температуры начала (613.2°C) и окончания (628.2°C) процесса плавления, определенные по эндотермическому пику (рис. 4), совпадают с результатами [36, 37]. По площади теплового эффекта было оценено, что энтальпия зафиксированного процесса плавления для синтезированного материала составляет 111.1 Дж/г (667.7 Дж/см³), что несколько отличается от публикуемых данных (например, 610–625 Дж/см³ [38]).

Сравнение результатов ДСК и ТГА, полученных при различных условиях, свидетельствует о значительном влиянии атмосферы

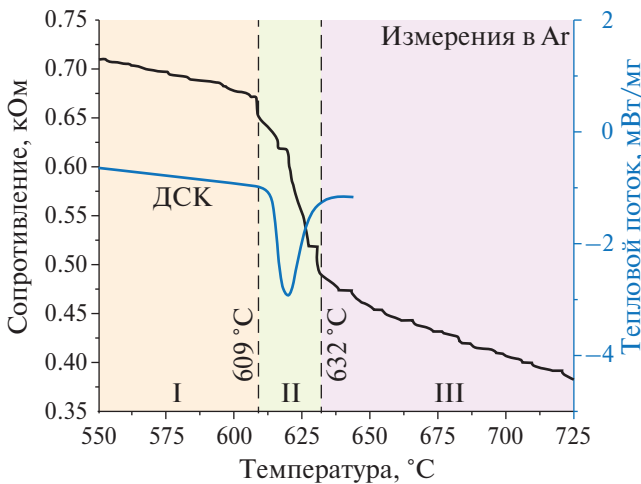


Рис. 4. Температурная зависимость электрического сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в сопоставлении с результатами ДСК-анализа (б).

на происходящие во время нагрева процессы, в том числе на процесс плавления. Фазовое разделение в материале, являющееся следствием окисления во время термообработки на воздухе, непосредственно влияет на его стабильность. В связи с этим последующие исследования проводились в инертной атмосфере, что обеспечивало исключение контакта исследуемого материала с воздушной средой.

На рис. 4 представлена температурная зависимость электрического сопротивления для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в кристаллическом и расплавленном состояниях, сопоставленная с ДСК-кривой. На полученной экспериментальной кривой можно выделить три участка, обозначенных I, II, III.

В диапазоне от комнатной температуры до 609°C (I) происходит увеличение тока за счет монотонного снижения сопротивления, что типично для полупроводниковых материалов.

На участке II, соответствующем температурному диапазону от 609 до 632°C , наблюдается изменение угла наклона температурной зависимости сопротивления относительно диапазона I. Зафиксированное уменьшение сопротивления соотносится с диапазоном протекания процесса плавления материала на ДСК-кривой, а общий ход кривой согласуется с данными [28]. Уменьшение сопротивления на данном участке может быть

обусловлено постепенным увеличением доли материала в расплавленном состоянии, обладающего более высокой по сравнению с кристаллической фазой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ электропроводностью.

Вблизи температуры 632°C наблюдается резкое уменьшение сопротивления, характеризующее начало участка III. Участок III на температурной зависимости, в границах от 632 до 720°C , характеризуется дальнейшим уменьшением сопротивления материала и увеличением электрического тока. Полученная зависимость сопротивления расплава может быть описана уравнением Аррениуса, что позволило оценить энергию активации электропроводности в жидкой фазе материала (0.190 эВ). Соотношение токов, протекающих через объем материала в твердой (при 609°C) и жидкой (при 632°C) фазах, $I_{\text{ТВ}}/I_{\text{Ж}}$, являющееся мерой изменения электропроводности при плавлении, составило 0.73 , что близко по модулю к значениям, полученным ранее для бинарных соединений Sb_2Te_3 и GeTe [39]. Поскольку электрическое сопротивление является структурно-чувствительной характеристикой, небольшая величина его изменения во время плавления свидетельствует о незначительных изменениях характера химических связей при плавлении. Тем не менее данное изменение должно учитываться при разработке стратегии переключения и выборе транзисторов, управляющих работой элементов.

По характеру изменения свойств при переходе из твердого состояния в жидкое все полупроводники условно можно разделить на две группы. Варианты изменения свойств полупроводника при переходе в расплавленное состояние представлены и подробно описаны в монографии А. Регеля и В. Глазова [39]. Для первой группы полупроводниковых материалов характерно изменение свойств по типу полупроводник–металл. В таких полупроводниках при плавлении наблюдается резкое увеличение электрического сопротивления, а температурный коэффициент сопротивления является нулевым или положительным. Для второй группы полупроводниковых материалов характерен

переход свойств типа полупроводник—полупроводник. В этом случае может наблюдаться как рост, так и падение электрического сопротивления при плавлении, а также отрицательный температурный коэффициент его изменения в расплавленном состоянии.

Полученные результаты позволяют отнести $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ко второй группе материалов, демонстрирующих плавление по типу полупроводник—полупроводник. Сохранение полупроводниковых свойств в расплавах зачастую объясняется сохранением преимущественно ковалентной химической связи между атомами [39]. Сохранение типа химической связи после плавления материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ дополнительно подтверждается результатами работы [40], в которой с помощью метода тонкой структуры спектров поглощения рентгеновского излучения (XAFS) была продемонстрирована близость структурных параметров соединения в аморфном и расплавленном состояниях. Таким образом, процесс плавления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ можно описать переходом полупроводник—полупроводник с сохранением преимущественно ковалентного типа химической связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс плавления поликристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с пр. гр. $P\bar{3}m1$ характеризуется энтальпией 111.1 Дж/г (667.7 Дж/см³) и сопровождается изменением электрического сопротивления в температурном диапазоне от 609 до 632°C.

Существенное влияние на переход кристалл—расплав оказывает атмосфера. В случае нагрева на воздухе необратимые изменения в материале начинаются с температуры 230°C, что в результате приводит к появлению целого набора дополнительных экзотермических пиков на ДСК-кривых вблизи температуры плавления и свидетельствует о фазовом разделении материала. Фазовое разделение материала однозначно является негативным фактором, который будет оказывать влияние на стабильность материала и воспроизводимость операции RESET.

Общий вид температурной зависимости сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ позволяет клас-

сифицировать процесс плавления данного материала как фазовый переход типа полупроводник—полупроводник, что в совокупности с небольшой величиной соотношения токов, протекающих через объем материала в твердой и жидкой фазах, свидетельствует о незначительных изменениях характера химических связей во время плавления и сохранении преимущественно ковалентной составляющей межатомного взаимодействия при переходе кристалл—расплав. Близость структурных параметров соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном и расплавленном состояниях и незначительное изменение характера связи могут способствовать реализации быстрых и воспроизводимых переключений между кристаллическим и аморфным состояниями во время операции RESET.

Полученные результаты должны учитываться при разработке конструкции и выборе схемотехнических решений при создании оптических, электрооптических и электрических устройств, реализуемых на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор статьи благодарит С.А. Козюхина и А.А. Шерченкова за полезные обсуждения полученных экспериментальных результатов, а также сотрудников НИУ МИЭТ и ИОНХ РАН Е.П. Кириленко, А.В. Бабица, В.В. Веретенникова и И.С. Морозова за техническую помощь в проведении измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10322, <https://rscf.ru/project/20-79-10322/> (синтез, исследование состава, структуры и тепловых свойств $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) в научно-исследовательской лаборатории “Материалы и устройства активной фотоники” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSMR-2022-0001, исследование электрофизических свойств).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silver D., Huang A., Maddison C., Guez A.* Mastering the Game of Go with Deep Neural Networks and Tree Search // *Nature*. 2016. V. 529. P. 484–489.
<https://doi.org/10.1038/nature16961>
2. *Козюхин С.А., Лазаренко П.И., Попов А.И., Еременко И.Л.* Материалы фазовой памяти и их применение // *Успехи химии*. 2022. Т. 91. № 9. С. 1–38.
<https://doi.org/10.1070/RCR5033>
3. *Guo P., Sarangan A.M., Agha I.* A Review of Germanium-Antimony-Telluride Phase Change Materials for Non-Volatile Memories and Optical Modulators // *Appl. Sci*. 2019. V. 9. № 530. P. 1–26.
<https://doi.org/10.3390/app9030530>
4. *Lotnyk A., Behrens M., Rauschenbach B.* Phase Change Thin Films for Non-Volatile Memory Applications // *Nanoscale Adv*. 2019. V. 1. № 10. P. 3836–3857.
<https://doi.org/10.1039/C9NA00366E>
5. *Song Z., Cai D., Cheng Y., Wang L., Lv S., Xin T., Feng G.* 12-state Multi-Level Cell Storage Implemented in a 128 Mb Phase Change Memory Chip // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 9. P. 10455–10461.
<https://doi.org/10.1039/D1NR00100K>
6. *Lazarenko P., Kovalyuk V., An P., Prokhotsov A., Golikov A., Sherchenkov A., Kozyukhin S., Fradkin I., Chulkova G., Goltsman G.* Size Effect of the Ge₂Sb₂Te₅ Cell Atop The Silicon Nitride O-ring Resonator on the Attenuation Coefficient // *APL Mater*. 2021. V. 9. № 12. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1063/5.0066387>
7. *Lazarenko P., Kovalyuk V., An P., Kozyukhin S., Takátse V., Golikov A., Glukhenkaya V., Vorobyov Y., Kulevoy T., Prokhotsov A., Sherchenkov A., Goltsman G.* Low Power Reconfigurable Multilevel Nanophotonic Devices Based on Sn-doped Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films // *Acta Mater*. 2022. V. 234. P. 117994.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117994>
8. *Заботнов С.В., Кашкаров П.К., Колобов А.В., Козюхин С.А.* Структурные превращения и формирование микро- и наноструктур в тонких пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников // *Российские нанотехнологии*. 2023. Т. 18. № 6. С. 723–736.
<https://doi.org/10.56304/S1992722323060158>
9. *Abdollahramezani S., Hemmatyar O., Taghinejad M., Taghinejad H., Krasnok A.E., Eftekhari A.A., Teichrib C., Deshmukh S., El-Sayed M.A., Pop E., Wuttig M., Alu A., Cai W., Adibi A.* Electrically Driven Reprogrammable Phase-Change Metasurface Reaching 80% Efficiency // *Nat. Commun*. 2022. V. 13. № 1. P. 1696.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-29374-6>
10. *Zhang Y., Fowler C., Liang J., Azhar B., Shalaginov M.Y., Deckoff-Jones S., An S., Chou J.B., Roberts C.M., Liberman V., Kang M., Ríos C., Richardson K.A., Rivero-Baleine C., Gu T., Zhang Z., Hu J.* Electrically Reconfigurable Non-Volatile Metasurface Using Low-Loss Optical Phase-Change Material // *Nat. Nanotechnol*. 2021. V. 16. № 6. P. 661–666.
<https://doi.org/10.1038/s41565-021-00881-9>
11. *Cheng H.Y., Carta F., Chien W., Lung H., Brightsky M.J.* 3D Cross-Point Phase-Change Memory for Storage-Class Memory // *J. Phys D.: Appl. Phys*. 2019. V. 52. № 47. P. 473002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab39a0>
12. *Ielmini D., Lacaíta A.L.* Phase Change Materials in Non-Volatile Storage // *Mater. Today*. 2011. V. 14. № 12. P. 600–607.
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70301-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70301-7)
13. *Лазаренко П.И., Воробьев Ю.В., Федянина М.Е., Шерченков А.А., Козюхин С.А., Якубов А.О., Кукин А.В., Зыбина Ю.С., Сагунова И.В.* Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок материалов фазовой памяти // *Перспективные материалы*. 2019. № 10. С. 14–25.
<https://www.doi.org/10.30791/1028-978X-2019-10-14-25>
14. *Burtsev A.A., Kiselev A.V., Ionin V.V., Eliseev N.N., Fedyanina M.E., Mikhalevsky V.A., Nevzorov A.A., Novodvorsky O.A., Lotin A.A.* Controlled Optical Contrast Caused by Reversible Laser-Induced Phase Transitions in GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films in the Spectral Range from 500 to 20,000 nm // *J. Russ. Laser Res*. 2023. V. 44. № 6. P. 700–706.
<https://doi.org/10.1007/s10946-023-10180-4>
15. *Zhang W., Mazzarello M., Ma E.* Phase-Change Materials in Electronics and Photonics // *MRS*

- Bull. 2019. V. 44. P. 686–690.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2019.201>
16. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Кретова М.А., Авилов Е.С., Земсков В.С. Состав и свойства слоистых соединений в системе GeTe–Sb₂Te₃ // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 421–427.
 17. Федянина М.Е., Лазаренко П.И., Воробьев Ю.В., Козюхин С.А., Дедкова А.А., Якубов А.О., Левицкий В.С., Сагунова И.В., Шерченков А.А. Влияние степени кристалличности на дисперсию оптических параметров тонких пленок фазовой памяти Ge₂Sb₂Te₅ // Изв. вузов. Электроника. 2020. Т. 25. № 3. С. 203–218.
 18. Joo Y.C., Yang T.Y., Cho J.Y., Park Y.J. Electromigration in Molten-phase Ge₂Sb₂Te₅ and Effects of Doping on Atomic Migration Rate // J. Korean Ceram. Soc. 2012. V. 49. № 1. P. 43–47.
<https://doi.org/10.4191/kcers.2012.49.1.043>
 19. Tripathi S., Kotula P., Singh M. K., Ghosh C., Bakan G., Silva H., Carter C. B. Role of Oxygen on Chemical Segregation in Uncapped Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films on Silicon Nitride // J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. № 5. P. 54007.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab9a19>
 20. Baek K., Song K., Son S.K., Oh J.W., Jeon S.J., Kim W. Microstructure-Dependent DC Set Switching Behaviors of Ge–Sb–Te-based Phase-Change Random Access Memory Devices Accessed by *in situ* TEM // NPG Asia Mater. 2015. V. 7. № 6. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1038/am.2015.49>
 21. Xu Q., Lian E., Yeoh Ph., Skowronski M. Segregation-induced Ge Precipitation in Ge₂Sb₂Te₅ and N-doped Ge₂Sb₂Te₅ Line Cells // AIP Adv. 2022. V. 12. № 6. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1063/5.0087570>
 22. Oh S.H., Baek K., Son S.K., Song K., Oh J.W., Jeon S.J., Lee K.J. *In Situ* TEM Observation of Void Formation and Migration in Phase Change Memory Devices with Confined Nanoscale Ge₂Sb₂Te₅ // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. № 9. P. 3841–3848.
<https://doi.org/10.1039/D0NA00223B>
 23. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. Исследование диаграммы состояния Sb₂Te₃–GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1. № 2. С. 204–208.
 24. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. Исследование тройной системы Ge–Sb–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 3. С. 475–481.
 25. Legendre B., Hancheng B., Bordas S., Clavaguera-Mora M.T. Phase Diagram of the Ternary System Ge–Sb–Te: I. The Subternary GeTe–Sb₂Te₃–Te // Thermochim. Acta. 1984. V. 78. P. 141–157.
 26. Косяков В.И., Шестаков В.А., Шелимова Л.Е., Кузнецов Ф.А., Земсков В.С. Топология фазовой диаграммы системы Ge–Sb–Te // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 10. С. 1196–1209.
 27. Muneer S., Scoggin J., Dirisaglik F., Adnane L., Cywar A., Bakan G., Cil K., Lam C., Silva H., Gokirmak A. Activation Energy of Metastable Amorphous Ge₂Sb₂Te₅ from Room Temperature to Melt // AIP Adv. 2018. V. 8. № 6. P. 65–70.
<https://doi.org/10.1063/1.5035085>
 28. Endo R., Maeda S., Jinnai Y., Lan R., Kuwahara M., Kobayashi Y., Susa M. Electric Resistivity Measurements of Sb₂Te₃ and Ge₂Sb₂Te₅ Melts Using Four-Terminal Method // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. № 6. P. 065802.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.49.065802>
 29. Cil K., Dirisaglik F., Adnane L., Wennberg M., King A., Faraclas A., Akbulut M. B., Zhu Y., Lam C., Gokirmak A., Silva H. Electrical Resistivity of Liquid Ge₂Sb₂Te₅ Based on Thin-Film and Nanoscale Device Measurements // IEEE Trans. Electron. Devices. 2013. V. 60. № 1. P. 433–437.
<https://doi.org/10.1109/ted.2012.2228273>
 30. Wei S., Coleman G., Lucas P., Angell A. Glass Transitions, Semiconductor-Metal Transitions, and Fragilities in Ge–V–Te (V = As, Sb) Liquid Alloys: The Difference One Element Can Make // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 8. P. 049901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034035>
 31. Лазаренко П.И. Измерительный комплекс для исследования температурных зависимостей электрического сопротивления халькогенидных материалов в твердом и жидком состояниях // Изв. вузов. Электроника. 2024. Т. 29. № 2. С. 158–167.
<https://doi.org/10.24151/1561-5405-2024-29-2-158-167>

32. *Казанджан Б.И.* Методика исследования эффекта Холла в жидких полупроводниках // Заводская лаборатория. 1979. Т. 45. № 5. С. 433–435.
33. *Golovchak R., Choi Y.G., Kozyukhin S., Chigirinsky Yu., Kovalskiy A., Xiong-Skiba P., Trimble J., Pafchek R., Jain H.* Oxygen Incorporation into GST Phase-change Memory Matrix // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 332. P. 533–541.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.203>
34. *Noe P., Sabbione C., Bernier N., Castellani N., Fillot F., Hippert F.* Impact of Interfaces on Scenario of Crystallization of Phase Change Materials // *Acta Mater.* 2016. V. 110. № 16. P. 142–148.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.022>
35. *Kim Y., Park S., Baeck J.H., Noh M.K.* Phase Separation of a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Alloy in the Transition from an Amorphous Structure to Crystalline Structures // *J. Vac. Sci. Technol., A.* 2006. V. 24. № 4. P. 929–933.
<https://doi.org/10.1116/1.2198869>
36. *Zhang T., Bo L., Song Z.-T., Liu W.-L.* Phase Transition Phenomena in Ultra-thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Films // *Chin. Phys. Lett.* 2005. V. 22. № 7. P. 1803–1805.
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/22/7/067>
37. *Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K., Akahira N., Masatoshi T.* Rapid-phase Transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ Pseudobinary Amorphous Thin Films for an Optical Disk Memory // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. № 5. P. 2849–2856.
<https://doi.org/10.1063/1.348620>
38. *Yu W., Yi X., Wright C.D.* Analysis of Crystallization Behavior of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Used in Optical and Electrical Memory Devices // *J. Chem. Pharm. Res.* 2014. V. 6. № 7. P. 415–424.
39. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
40. *Kolobov A.V., Fons P., Krbal M., Simpson R.E., Hosokawa S., Uruga T., Tanida H., Tomimaga J.* Liquid $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Studied by Extended X-Ray Absorption // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. № 24. P. 241902.
<https://doi.org/10.1063/1.3272680>

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМО-ЭДС КРИСТАЛЛОВ PbTe, SnTe И Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te

© 2024 г. Г. З. Багиева¹, А. Ш. Абдинов², Т. Д. Алиева^{1, *}, Д. Ш. Абдинов¹

¹Институт физики им. акад. Г. М. Абдуллаева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ 1073 Азербайджан

²Бакинский государственный университет, ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ 1148 Азербайджан

*e-mail: tunzalaaliyeva@mail.ru

Поступила в редакцию 01.05.2024 г.

После доработки 18.09.2024 г.

Принята к публикации 19.09.2024 г.

Выращены монокристаллы PbTe, SnTe, Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te, исследованы их электропроводность и коэффициент термо-ЭДС в интервале 90–300 К до и после отжига. Показано, что значения, характер температурной зависимости, а также тип проводимости неотожженных кристаллов PbTe, Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te определяются в основном структурными несовершенствами, возникающими при выращивании и изготовлении образцов и залечивающихся отжигом. Электрические параметры неотожженных и отожженных кристаллов SnTe определяются в основном акцепторными вакансиями в подрешетке олова с концентрацией 10²⁰–10²¹ см⁻³.

Ключевые слова: кристалл, твердый раствор, вакансия, отжиг, структурные несовершенства

DOI: 10.31857/S0002337X24090055, **EDN:** LMFLAC

ВВЕДЕНИЕ

Теллуриды свинца и олова, их твердые растворы являются перспективными материалами для создания инфракрасных фотопреобразователей и среднетемпературных термоэлектрических генераторов [1–7]. При этом наилучшими термоэлектрическими параметрами из твердых растворов Pb_{1-x}Sn_xTe обладают образцы с $x = 0.25–0.30$ [4, 8]. Эти материалы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии и содержат электроактивные вакансии в подрешетках Pb и Sn с концентрацией 10¹⁸–10²¹ см⁻³ [2, 5, 8–11]. Кристаллы, выращенные методом Бриджмена, и изготовленные из них экспериментальные образцы содержат также различные структурные несовершенства, созданные градиентами температур при получении монокристаллов, взаимодействием кристаллов со стенками ампул, деформациями при изготовлении образцов и т.д. Термообработка в определенном режиме позволяет макси-

мально приблизить состояние образцов к равновесному [12–16].

Термообработкой также можно изменять концентрацию структурных несовершенств в кристалле и его электрические параметры.

Цель данной работы – выяснение влияния режима термической обработки на электропроводность и коэффициент термо-ЭДС в интервале 90–300 К кристаллов PbTe, SnTe и их твердых растворов Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te, полученных методом Бриджмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы PbTe, SnTe, Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te синтезировали совместным сплавлением исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении с точностью 0.0001 г, в вакуумированных до 10⁻³ Па кварцевых ампулах с внутренним диаметром 8 мм с конусообразным дном при температурах 1300, 1135 и 1245 К соответственно в течение 6 ч.

Внутренняя поверхность кварцевых ампул предварительно графитизировалась. Исходными компонентами служили: свинец марки С-0000, олово марки ОСЧ-000 и теллур марки Т-сЧ, дополнительно очищенный от возможных примесей методом зонной плавки.

Монокристаллы выращивались в тех же ампулах из синтезированных материалов в режимах, описанных в [17–19]. Монокристалличность выращенных слитков была подтверждена методом рентгеновской дифракции. Параметры решетки образцов PbTe , SnTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ составили $a = 6.4605, 6.318, 6.399 \text{ \AA}$ соответственно. Однофазность и однородность слитков подтверждены микроструктурным анализом. Из выращенных слитков на электроискровой установке были вырезаны образцы диамет-

ром 8 и длиной 12 мм. Удаление нарушенного слоя, образовавшегося на торцевых поверхностях образцов при резке, осуществлялось электрохимическим травлением. После исследования электрических параметров образцы отжигали при соответствующих температурах в атмосфере чистого аргона в течение 120 ч и повторно исследовали их электрические свойства в интервале 90–300 К. Электрические параметры измеряли на постоянном токе методами, указанными в [20], вдоль слитков с погрешностью, не превышающей 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения электрических параметров образцов представлены на рис. 1 и 2. Видно, что электропроводность

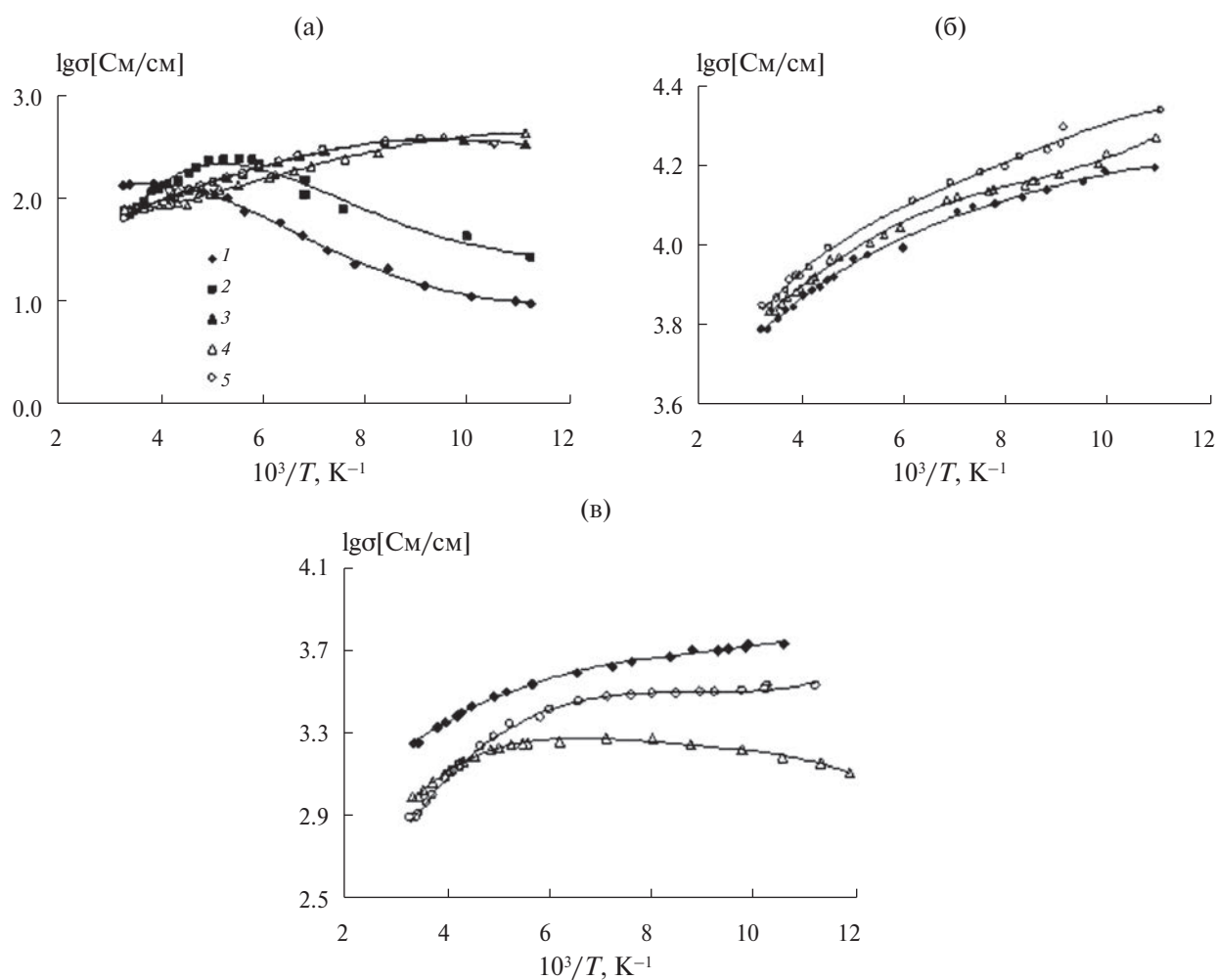


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности кристаллов PbTe (а), SnTe (б) и твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ (в) до (1) и после отжига при 473 (2), 573 (3), 673 (4) и 773 К (5).

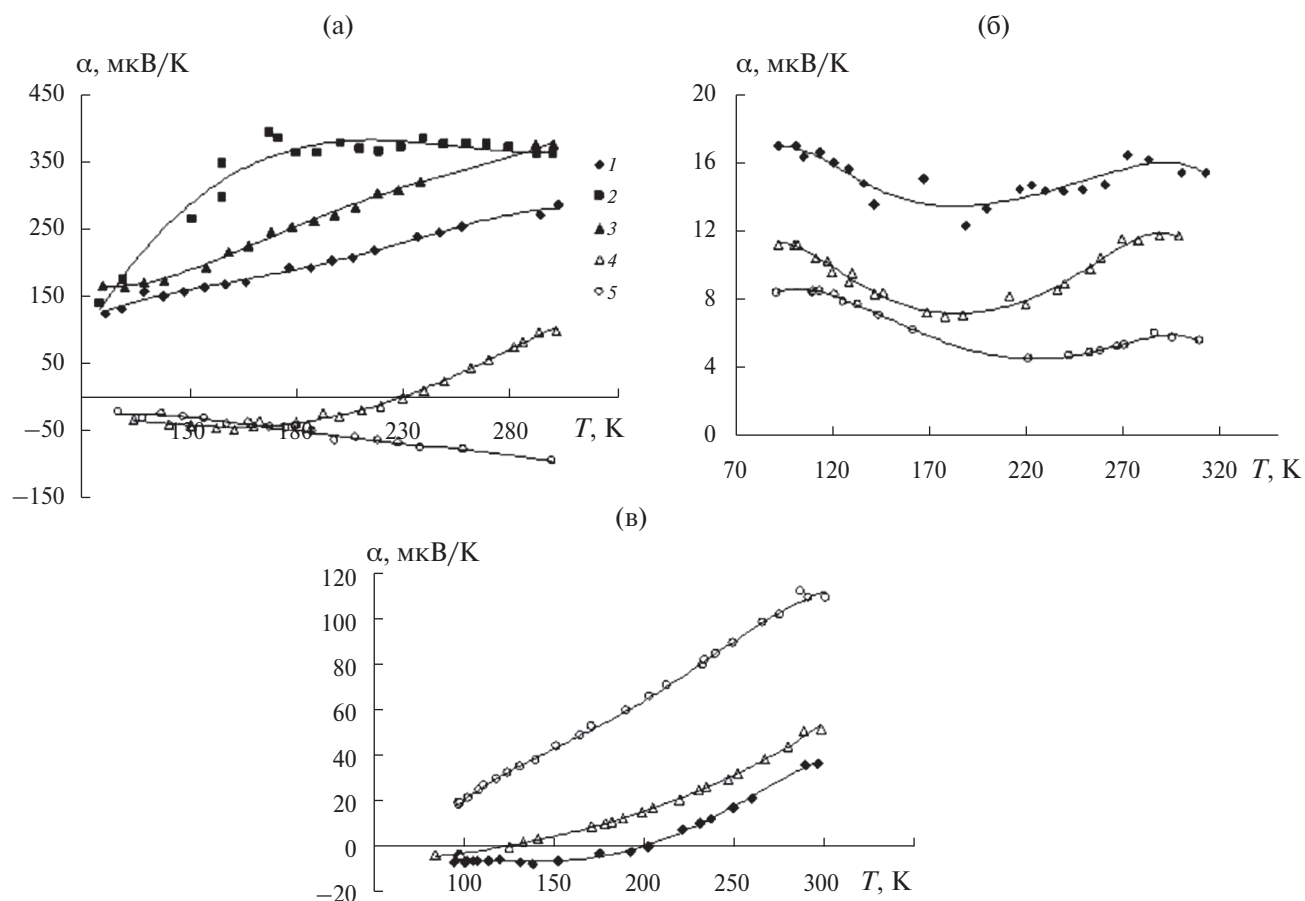


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термо-ЭДС кристаллов RbTe (а), SnTe (б) и твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ (в); маркировка кривых соответствует рис. 1.

неотожженного образца RbTe в интервале 90–300 К и отожженного при 473 К образца в интервале 90–109 К с температурой растёт, т.е. зависимости имеют полупроводниковый характер. Тенденция к полупроводниковой зависимости наблюдается в интервале 90–100 К и для образца, прошедшего отжиг при 573 К. Из сравнения значений для неотожженных и отожженных образцов следует, что полупроводниковый характер температурной зависимости наблюдается в тех образцах, в которых проводимость при 90 К ниже 240 См/см. Температурные зависимости проводимости образцов RbTe, которые прошли отжиг при 673 и 773 К, имеют металлический характер. При этом с ростом температуры отжига проводимость образцов сильно (при 90 К — до 1000 раз) увеличивается (рис. 1а).

Зависимости проводимости для неотожженных образцов SnTe и прошедших отжиг

при 673 и 773 К во всем измеренном интервале температур носят металлический характер. При этом с ростом температуры отжига электропроводность образцов несколько увеличивается (рис. 1б). Кристаллы твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$, непрошедшие отжиг, обладают металлическим характером проводимости. После отжига при 673 К электропроводность образца при 90 и 300 К соответственно уменьшается в 5 и 2 раза. Кроме этого, в области температур 100–200 К на зависимости наблюдается активационный участок с энергией 0.05 эВ. После отжига при 773 К электропроводность образца при 90 К по сравнению с образцом, отожженным при 673 К, примерно в 2 раза больше. Зависимости имеют металлический характер (рис. 1в).

Согласно измерениям коэффициента термо-ЭДС, неотожженные и отожженные при 473 и 573 К кристаллы RbTe имеют *p*-тип

проводимости в интервале 90–300 К. Образцы PbTe, отожженные при 673 К, в интервале 90–230 К имеют *n*-тип проводимости, а выше 230 К – *p*-тип. Кристаллы PbTe, отожженные при 773 К, во всем интервале температур имеют *n*-тип проводимости. (рис. 2а).

Монокристаллы SnTe до и после отжига при различных температурах обладают *p*-типом проводимости, температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС имеет минимум в области 190–220 К (рис. 2б).

Неотожженные образцы твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ до 200 К обнаруживают проводимость *n*-типа, а выше этой температуры – *p*-типа. Отожженные образцы во всем интервале температур имеют *p*-тип проводимости, коэффициент термо-ЭДС образцов с температурой растет (рис. 2в).

Из представленных данных следует, что по сравнению с кристаллами PbTe, $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ электрические параметры кристаллов SnTe с отжигом меняются существенно.

Теллуриды свинца и олова кристаллизуются в ГЦК-решетке, к.ч. = 6. Они образуют непрерывный ряд твердых растворов. Соединения PbTe, SnTe и их твердые растворы кристаллизуются с отклонением от стехиометрии, их кристаллы содержат электрически активные вакансии в подрешетках Pb, Sn с концентрацией до 10^{18} – 10^{21} см⁻³ [2, 5, 8–11, 20].

По-видимому, неотожженные образцы PbTe содержат различные структурные несовершенства (дефекты) донорного и акцепторного характера. Эти дефекты, компенсируя действие вакансий в подрешетке Pb, уменьшают концентрацию дырок и электропроводность образцов. В результате в образцах концентрация носителей тока и электропроводность определяются неконтролируемыми (фоновыми) исходными примесями. В процессе термообработки образцов PbTe при температурах 473, 573 К структурные дефекты частично залечиваются, что приводит к снятию компенсации электроактивных вакансий в подрешетке Pb, росту концентрации дырок и электропроводности. Отжиг при темпера-

турах 673 и 773 К залечивает и структурные дефекты, компенсирующие электроактивные донорные вакансии в подрешетке теллура. Это приводит к росту концентрации электронов и электропроводности, а также смене типа проводимости от *p*- к *n*-типу во всем интервале температур.

В образцах системы PbTe–SnTe с ростом содержания SnTe значение ширины запрещенной зоны E_g проходит через ноль, происходит инверсия зоны проводимости и валентной зоны [10–12]. Для твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$ ширина запрещенной зоны при 77 К составляет 0.09 эВ (для PbTe при 77 К $E_g = 0.22$ эВ). За счет меньшего значения E_g твердого раствора энергия активации примесных центров также мала и равна 0.026 эВ. Таким образом, твердый раствор в основном сохраняет электрические свойства PbTe.

Концентрация вакансий олова в кристаллах SnTe достигает 10^{21} см⁻³ [21]. Термо-ЭДС в SnTe при увеличении концентрации дырок от 2×10^{20} до 8×10^{20} см⁻³ растет. Однако при концентрации дырок меньше 2×10^{20} см⁻³ коэффициент термо-ЭДС с уменьшением *p* растет. Согласно [11, 22], эту аномалию, а также минимумы на температурных зависимостях рис. 2б можно объяснить моделью двух валентных зон [23, 24]. С ростом температуры зазор между двумя максимумами валентных зон уменьшается, вследствие чего вклад тяжелых дырок в проводимость растет. Поэтому после минимума на температурной зависимости коэффициент термо-ЭДС кристаллов SnTe с увеличением температуры растет. Из-за высокой концентрации электроактивных акцепторных вакансий (до 10^{21} см⁻³) в подрешетке олова кристаллов SnTe электрические параметры неотожженных и отожженных образцов определяются в основном этими вакансиями. Поэтому отжиг мало влияет на термо-ЭДС кристаллов SnTe.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Бриджмена выращены монокристаллы соединений PbTe, SnTe и твердого раствора $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$. Исследовано влияние отжига при температурах 473, 573,

673 и 773 К в течение 120 ч на их электропроводность и коэффициент термо-ЭДС в интервале температур 90–300 К.

Выяснено, что в неотожженных и отожженных при температурах до 673 К образцах PbTe , $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ электрические параметры определяются в основном структурными несовершенствами, возникающими при выращивании и изготовлении образцов, а также неконтролируемыми исходными примесями. В случае кристаллов SnTe электропроводность и термо-ЭДС определяются электроактивными вакансиями в подрешетке олова, концентрация которых достигает 10^{20} – 10^{21} см^{-3} .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Терагерцовая фотопроводимость и нетривиальные локальные электронные состояния в легированных полупроводниках на основе теллурида свинца // УФН. 2014. Т. 184. № 10. С. 1033–1044. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0184.201410b.1033>
2. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe , PbSe , PbS . М.: Наука, 1968. 384 с.
3. Успехи инфракрасной фотосенсорики. Сб. обзорных статей. М.: Орион, 2021. 480 с.
4. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН. 2010. Т. 180. С. 821–838. <https://doi.org/10.3367/ufnr.0180.201008b.0821>
5. Багиева Г.З., Абдинова Г.Дж., Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш. Термоэлектрические свойства монокристаллов твердого раствора $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$ со сверхстехиометричным свинцом // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 12. С. 1335–1340. <https://doi.org/10.31857/S0002337X231120011>
6. Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948–951. <https://doi.org/10.21883/FTP.2017.07.44650.36>
7. Иванова Л.Д., Гранаткина Ю.В., Мальцев А.Г., Нихезина И.Ю., Криворучко С.П., Залдастаншвили М.И., Векуа Т.С., Судак Н.М. Получение и термоэлектрические свойства теллурида свинца с мелкокристаллической структурой // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 836–843. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080060>
8. Охотин А.С., Ефимова А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С. Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1976. 320 с.
9. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Скуднова Л.В., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. М.: Наука, 1967. 176 с.
10. Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$. М.: Наука, 1975. 195 с.
11. Равич Ю.И., Немов С.А. Прыжковая проводимость по сильно локализованным примесным состояниям индия в PbTe и твердых растворах на его основе // ФТП. 2002. Т. 36. Вып. 1. С. 3–23.
12. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков. М.: Металлургия, 1988. 574 с.
13. Ахмедова Г.А., Абдинова Г.Дж., Абдинов Д.Ш. Влияние отжига на электрические свойства кристаллов PbTe , легированных таллием // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 2. С. 149–151.
14. Абдурахманов О.Э., Алисултанов М.Э., Бертаева Д.А., Мурадова А.С. Исследование влияния температуры отжига на кристаллизацию наночастиц Nd_2O_3 , синтезированных методом осаждения // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 7. С. 1032–1038. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22070029>
15. Менищикова Т.К., Баранчиков А.Е., Никитин К.С., Ваймугин Л.А., Мыслицкий О.Е., Бреховских М.Н. Термический отжиг как способ управления свойствами селенидных магнитных полупроводников со структурой шпинели // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 853–858. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080122>
16. Ахундова Н.М., Алиева Т.Д. Влияние отжига на электрические свойства структур $(\text{Bi} + \text{Sn}) - \text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ и $(\text{In} + \text{Ag} + \text{Au}) - \text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}(\text{Sn})$ // Неорган. мате-

- риалы. 2023. Т. 59. № 1. С. 23–27.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23010013>
17. Агаев З.Ф., Аллахвердиев Э.А., Муртузов Г.М., Абдинов Д.Ш. Выращивание и электрические свойства кристаллов твердых растворов $Pb_{1-x}Mn_xTe$ // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 5. С. 543–545.
 18. Bagiyeva G.Z., Aliyeva T.D., Abdinova G.D., Abdinov D.Sh. Transfer of Electricity and Heat in Crystals SnTe with Superstoichiometrically Inserted Tin // Trans. Natl. Acad. Sci. Az., Ser. Phys.–Math. Tech. Sci. Phys. Astron. 2021. V. XLI. P. 52–59.
 19. Aliyeva T.D., Abdinova G.D., Akhundova N.M. $Pb_{0.75}Sn_{0.25}Te$.Sn Crystals and the Electrical Properties of its (In-Ag-Au) Eutectics and Contact // Trans. Natl. Acad. Sci. Az., Ser. Phys.–Math. Tech. Sci. Phys. Astron. 2022. V. XLII. P. 66–73.
 20. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.
 21. Lorenz M.R., Jepsen D.M. An Explanation of High Cation Vacancy Concentration and *p*-type Conductivity in Semiconductors Containing a Multivalent Metal in Its Lowest Valence State // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26. P. 1177–1179.
 22. Кайданов В.И., Черник И.А., Ефимова Б.А. Исследование зонной структуры и механизм рассеяния носителей тока в теллуриде олова // ФТП. 1967. Т. 1. № 6. С. 869–879.
 23. Tauber R.N., Machons A.A., Cadoff I.V. Thermal and Optical Gaps in PbTe // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. P. 4855–4860.
 24. Ефимова Б.А., Кайданов В.И., Мойжес Б.Я., Черник И.А. О зонной модели SnTe // ФТТ. 1965. Т. 7. № 8. С. 2524–2527.

УДК 661.687:66.091.1

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Yb}_2\text{O}_3$

© 2024 г. В. В. Загоржевский^{1, *}, И. А. Шibaков¹, И. Д. Ковалев¹, Н. И. Мухина¹

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

*e-mail: zakvl@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 12.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 06.09.2024 г.

Представлены результаты исследования закономерностей синтеза композиций в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Yb}_2\text{O}_3$ методом СВС. В процессе исследований содержание оксида иттербия в композициях изменяли от 4 до 20 мас.%. Показано влияние оксида иттербия на температуру горения, морфологию и фазовый состав продуктов синтеза. Установлено, что при увеличении доли оксида иттербия в реакционной шихте температура горения возрастает. Определены оптимальные условия синтеза композиций с высоким содержанием альфа-фазы нитрида кремния.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид кремния, оксид иттербия, температура горения, морфология частиц, альфа-фаза

DOI: 10.31857/S0002337X24090064, EDN: LMDTHL

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из нитрида кремния обладает уникальными свойствами по сравнению с другими керамическими материалами, такими как оксид алюминия, оксид циркония, карбид кремния: низкая плотность, небольшой коэффициент теплового расширения, хорошая прочность, высокая твердость, превосходная устойчивость к тепловому удару, высокотемпературные механические свойства и хорошая коррозионная устойчивость к расплавам металлов и окислению. Разнообразие свойств определяет широкий диапазон применения нитрида кремния. Нитрид кремния используется для изготовления узлов и деталей, работающих в условиях жесткой тепловой и механической нагрузки, например режущих пластин, шарикоподшипников, роторов турбин, броневых элементов, радиопрозрачной керамики [1–5].

В настоящее время перспективным направлением повышения высокотемпературных свойств керамики на основе ни-

трида кремния считается использование в качестве спекающих добавок оксидов редкоземельных металлов, которые могут образовывать в системе Si--N--O--M высокотемпературные кристаллические фазы.

Большинство добавок редкоземельных элементов не образуют твердый раствор с Si_3N_4 , жидкая фаза после охлаждения формируется на границах зерен в виде аморфной или частично кристаллической фазы [6]. Зерна нитрида кремния окружены межкристаллитным стеклом или межкристаллитной пленкой, содержащей редкоземельный элемент. Было отмечено, что стекловидная фаза ухудшает высокотемпературную прочность керамики [7]. Ион редкоземельного элемента в стеклах способствует упрочнению матрицы, с уменьшением его радиуса увеличивается прочность связи с окружающим кислородом [8] и, соответственно, прочность материала. Из ряда редкоземельных элементов наименьшим радиусом иона обладают иттербий и лю-

теций [9], которые образуют соединения $\text{Lu}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ и $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$. Температура плавления $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ очень высока (1870°C), поэтому соединение желательнее в качестве межзеренной фазы. Таким образом, повышение высокотемпературных свойств керамики на основе нитрида кремния сводится к синтезу особо чистого порошка нитрида кремния, к которому предъявляется целый комплекс требований по примесному, фазовому и гранулометрическому составу, а также подбору спекающей добавки, которая бы обеспечила образование кристаллической межзеренной фазы с высокой температурой плавления.

Традиционно оксидные, армирующие и упрочняющие добавки смешиваются с порошком нитрида кремния в атриторах, шаровых или планетарных мельницах. С помощью этих методик трудно получить однородную гомогенную смесь. Однородность распределения спекающих добавок между частицами Si_3N_4 оказывает большое влияние на микроструктуру и механические свойства керамики [10].

Создание высокопрочной конструкционной керамики из композиционных порошков (Si_3N_4 + оксид), полученных в одну стадию, мало изучено. В таких порошках спекающие добавки равномерно распределены по поверхности частиц основного вещества и состоят из промежуточных соединений. Керамика, полученная методом горячего прессования из композиционных порошков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{MgO}$, полученных методом плазмохимического синтеза, показала очень высокие прочностные свойства [11]. Однако использование композиционных порошков, полученных методом плазмохимического синтеза, значительно

удорожает стоимость керамических материалов и, соответственно, ограничивает область их применения. В связи с этим актуально получение композиционных порошков на основе нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{MO}$) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [12, 13]. Метод СВС позволяет получать соединения в одну стадию. Такой подход важен с точки зрения однородного распределения вторичных фаз, формирования межзеренной фазы на этапе синтеза порошка и предотвращения образования крупных скоплений стеклофазы в спекаемом материале [10, 14, 15], а также удешевляет производство керамики.

Целью данной работы является изучение закономерностей СВС материалов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Yb}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по синтезу композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Yb}_2\text{O}_3$ выполняли в промышленном реакторе СВС-30 с рабочим объемом 30 л в режиме горения шихты состава $\text{Si} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Yb}_2\text{O}_3$. Начальное давление азота: 4 МПа. Характеристики исходных компонентов показаны в табл. 1. Смешивание компонентов шихты осуществляли в шаровой мельнице в течение 1 ч. Шихту массой 2–3 кг засыпали в графитовую лодочку и помещали в реактор. Реактор продували азотом по показаниям манометра 0–5–0 атм. Воспламенение шихты осуществляли с помощью вольфрамовой спирали. Время синтеза: около 30 мин. После охлаждения продуктов синтеза осуществляли сброс остаточного давления из реактора. Затем лодочку со спеком извлекали из реактора и направляли на дальнейшую обработку.

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Компонент	Кислород, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Средний размер частиц d_{50} , мкм	Альфа-фаза, мас. %
Si	0.6	6.5	1.75	–
Si_3N_4 (СВС)	1.0	7.0	–	95
Yb_2O_3 , марка ИБО-Д	–	3.1	3.83	–
Азот высокой чистоты (99.99 об. %)	–	–	–	–

Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на установке “Сорби-М”. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М, пользуясь картотекой ASTM. Морфологию частиц исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1450 VP Carl Zeiss, Германия. Распределение частиц по размерам изучали на лазерном анализаторе “Микросайзер-201С”. Окончательное измельчение композиционных порошков выполняли в шаровой мельнице с использованием шаров из диоксида циркония и на струйной мельнице фирмы Hosokawa Alpine Jet Mill с приставкой 100AFG. Температуры горения реакционных смесей измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар ВР5-ВР20, градуировка А-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$ использовали реакционные смеси состава $\text{Si} + \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Yb}_2\text{O}_3$. Содержание оксида иттербия в шихте рассчитывали таким образом, чтобы после синтеза содержание Yb_2O_3 во вторичной фазе составляло 4, 8, 12, 16 и 20 мас.% с учетом прироста азота. Оптимальное содержание оксида иттербия для данной системы, по данным [16], составляет 12–16 мас.%.

Сначала изучали влияние содержания кремния в шихте на температуру горения при постоянном содержании оксида иттербия 12 и 16 мас.%. Измерения показали, что с увеличением доли кремния в шихте температура горения возрастает (рис. 1). Также установлено, что температура горения смесей с 16 мас.% Yb_2O_3 на 55–70°С выше температуры горения смесей с 12 мас.% оксида иттербия. Увеличение температуры горения, видимо, связано с положительным тепловым эффектом реакций между Yb_2O_3 и примесью кислорода (SiO_2) в шихте с образованием силикатов иттербия:

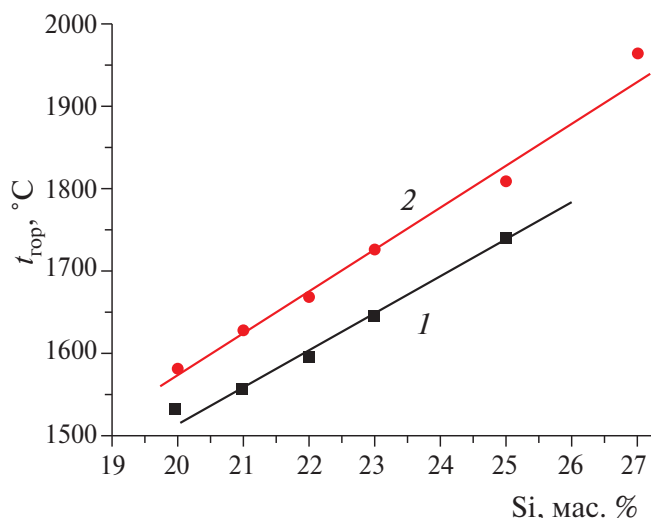
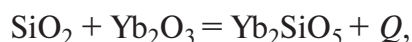
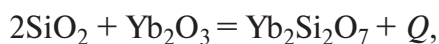


Рис. 1. Влияние содержания кремния в шихте на температуру горения: 1 – 12, 2 – 16 мас.% Yb_2O_3 .



Изучено также влияние количества оксида иттербия на температуру горения реакционных смесей. Измерение температур горения при постоянном содержании кремния 21 и 23 мас.% показало, что при увеличении содержания Yb_2O_3 в шихте от 4 до 20 мас.% температура горения возрастает (рис. 2). Полученные результаты подтвердили влияние реакций между оксидами ($\text{SiO}_2 + \text{Yb}_2\text{O}_3$) на энергетику процесса СВС. Также установлено, что при увеличении доли Yb_2O_3 в шихте скорость горения возрастает от 0.3 до

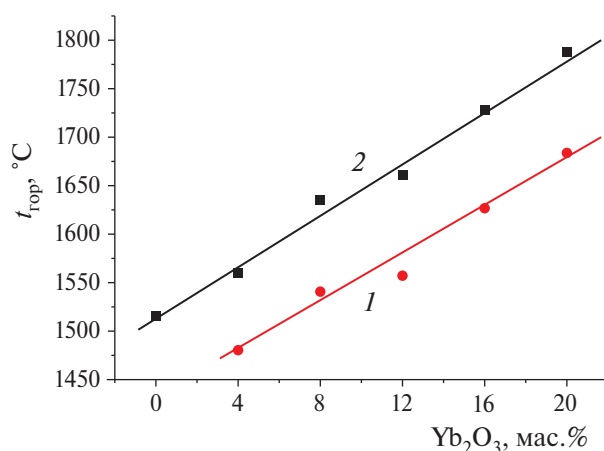


Рис. 2. Влияние содержания оксида иттербия в шихте на температуру горения: 1 – 21, 2 – 23 мас.% Si.

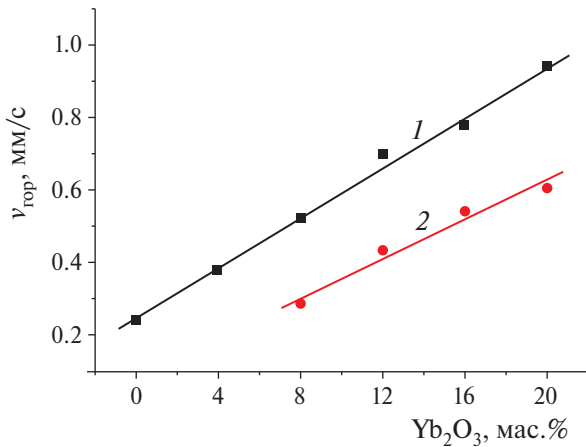


Рис. 3. Влияние содержания оксида иттербия в шихте на скорость горения: 1 – 23, 2 – 21 мас.% Si.

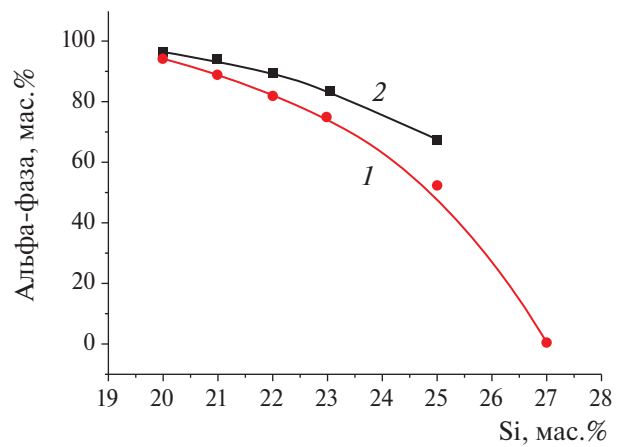


Рис. 4. Влияние содержания кремния в шихте на содержание альфа-фазы в продукте синтеза: 1 – 16, 2 – 12 мас.% Yb₂O₃.

0.9 мм/с в зависимости от содержания кремния в шихте (рис. 3). Это можно объяснить ростом температуры горения.

Изучено влияние состава шихты на содержание альфа-фазы нитрида кремния в продукте синтеза. Для качественного спекания нитрида кремния содержание альфа-фазы должно быть не менее 90 мас.% [17]. Установлено, что с увеличением доли кремния в шихте содержание альфа-фазы снижается (рис. 4). Из рис. 4 видно, что наиболее оптимальное содержание кремния в шихте составляет 21–22 мас.%. При увеличении доли Yb₂O₃ в шихте содержание альфа-фазы также снижается (рис. 5), что обуслов-

лено значительным ростом температуры горения.

Зависимость содержания альфа-фазы в продукте синтеза от температуры горения показана на рис. 6. Видно, что основное влияние на содержание альфа-фазы оказывает температура горения реакционной шихты. Влияние содержания оксида иттербия 12 и 16 мас.% на количество альфа-фазы незначительно и заметно лишь при сравнении концентраций 4 и 16 мас.%. Содержание альфа-фазы для 4 мас.% Yb₂O₃ составляет 98.3 мас.% при температуре 1540°C, а для 16 мас.% Yb₂O₃ – 94.0 мас.% при температуре 1570°C.

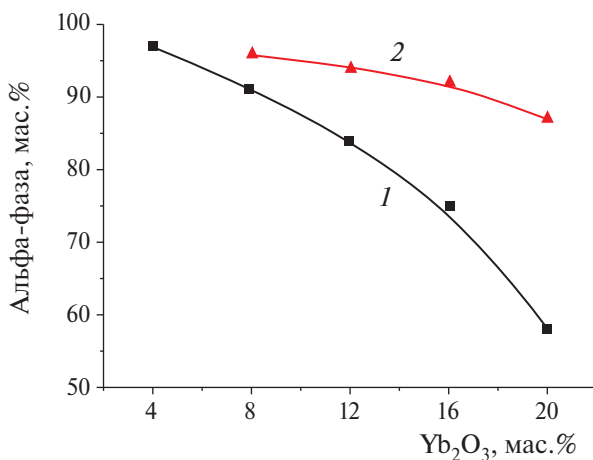


Рис. 5. Влияние содержания оксида иттербия в шихте на содержание альфа-фазы в продукте синтеза: 1 – 23, 2 – 21 мас.% Si.

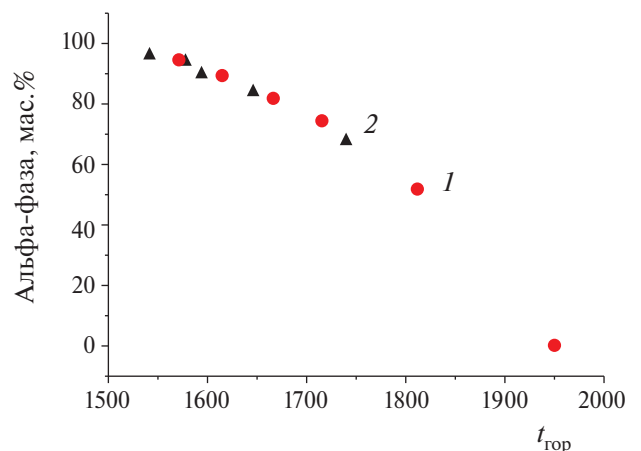


Рис. 6. Влияние температуры синтеза на содержание альфа-фазы в продукте: 1 – 16, 2 – 12 мас.% Yb₂O₃.

При измерении температур горения установлено, что по вертикальному сечению горячей шихты формируется градиент температур между центральной областью и поверхностью шихты, величина которого составляет 150–300°C. Наличие градиента обусловлено низкой скоростью горения (0.3–0.9 мм/с) и сильным теплоотводом в объем реактора. Установлено, что в приповерхностном слое температура горения минимальна и составляет от 1400 до 1600°C в зависимости от содержания кремния и оксида иттербия в шихте. Температуры горения, указанные на рис. 1, были измерены в центральной области шихты. Наличие градиента температур обуславливает неоднородное содержание альфа-фазы по вертикальному сечению спека. Так, в приповерхностном слое толщиной 5 мм содержание альфа-фазы составляет 98 мас.% при 20 мас.% кремния в шихте и снижается до 76 мас.% при 27 мас.% кремния в шихте. В центральной части содержание альфа-фазы снижается от 96 до 0 мас.%. При уменьшении доли кремния в шихте до оптимальной (21–22 мас.%) градиент температур уменьшается, а общее содержание альфа-фазы возрастает. После измельчения и усреднения спеков содержание альфа-фазы имеет промежуточное значение между центром спека и приповерхностным слоем (рис. 7).

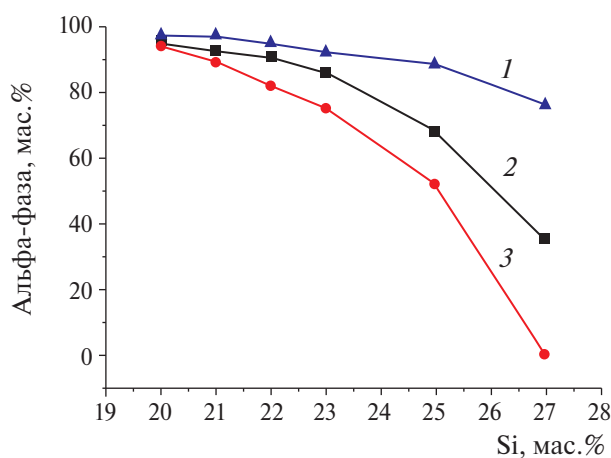


Рис. 7. Содержание альфа-фазы в образцах с 16 мас.% Yb_2O_3 и различным содержанием кремния: 1 – приповерхностный слой (5 мм), 2 – после измельчения и усреднения спека, 3 – центральная часть спека.

Фазовый состав оксидной части композиций может зависеть от количества оксида, введенного в состав реакционной шихты, и температуры синтеза. РФА оксидной составляющей показал, что при содержании 4 и 8 мас.% Yb_2O_3 и 23 мас.% Si в шихте образуется дисиликат иттербия $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (рис. 8а, 8б). При 12 мас.% Yb_2O_3 и 23 мас.% Si в шихте помимо $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ образуется Yb_2SiO_5 (рис. 8в). При дальнейшем увеличении Yb_2O_3 в шихте до 16 и 20 мас.% в основном образуется оксинитрид кремния-иттербия $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ в сочетании с дисиликатом иттербия (рис. 8г, д). При этом температура горения возросла от 1550°C для 4 мас.% Yb_2O_3 до 1788°C для 20 мас.% Yb_2O_3 (рис. 2). Установлено, что пики на рентгенограмме, присущие фазе $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$, смещены вправо относительно углов, указанных в карточке. Смещение пиков свидетельствует о нестабильности структуры. Возможны дробные коэффициенты в формуле, то есть фаза $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ имеет нестехиометрический состав и находится в метастабильном состоянии. При снижении доли кремния в шихте с 23 до 21 мас.% для составов с 16 и 20 мас.% Yb_2O_3 температура горения снизилась (рис. 2, кривая 1), при этом возросла интенсивность пиков альфа-фазы и $\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ относительно фазы дисиликата иттербия.

Установлено, что при содержании в шихте 4 мас.% оксида иттербия морфология композиции представлена частицами удлиненной и равноосной формы (рис. 9а). Удлиненные частицы имеют толщину 0.3–1 мкм и длину до 5 мкм. Размер равноосных частиц 0.5–3 мкм. Распределение оксидной фазы неоднородное, очаговое (рис. 9б). Это можно объяснить низким содержанием оксида иттербия, а также крупными частицами исходного порошка Yb_2O_3 . Оксидная фаза на фотографии выделяется ярким цветом. При увеличении содержания оксида иттербия до 8 мас.% морфология частиц нитрида кремния не изменилась, но распределение оксидной фазы стало более однородным. При 12 мас.% Yb_2O_3 наряду с удлиненными и равноосными частицами Si_3N_4 в образце обнаружено небольшое количество столбчатых кристаллов бета-фазы нитрида кремния толщиной 0.3–0.5 мкм

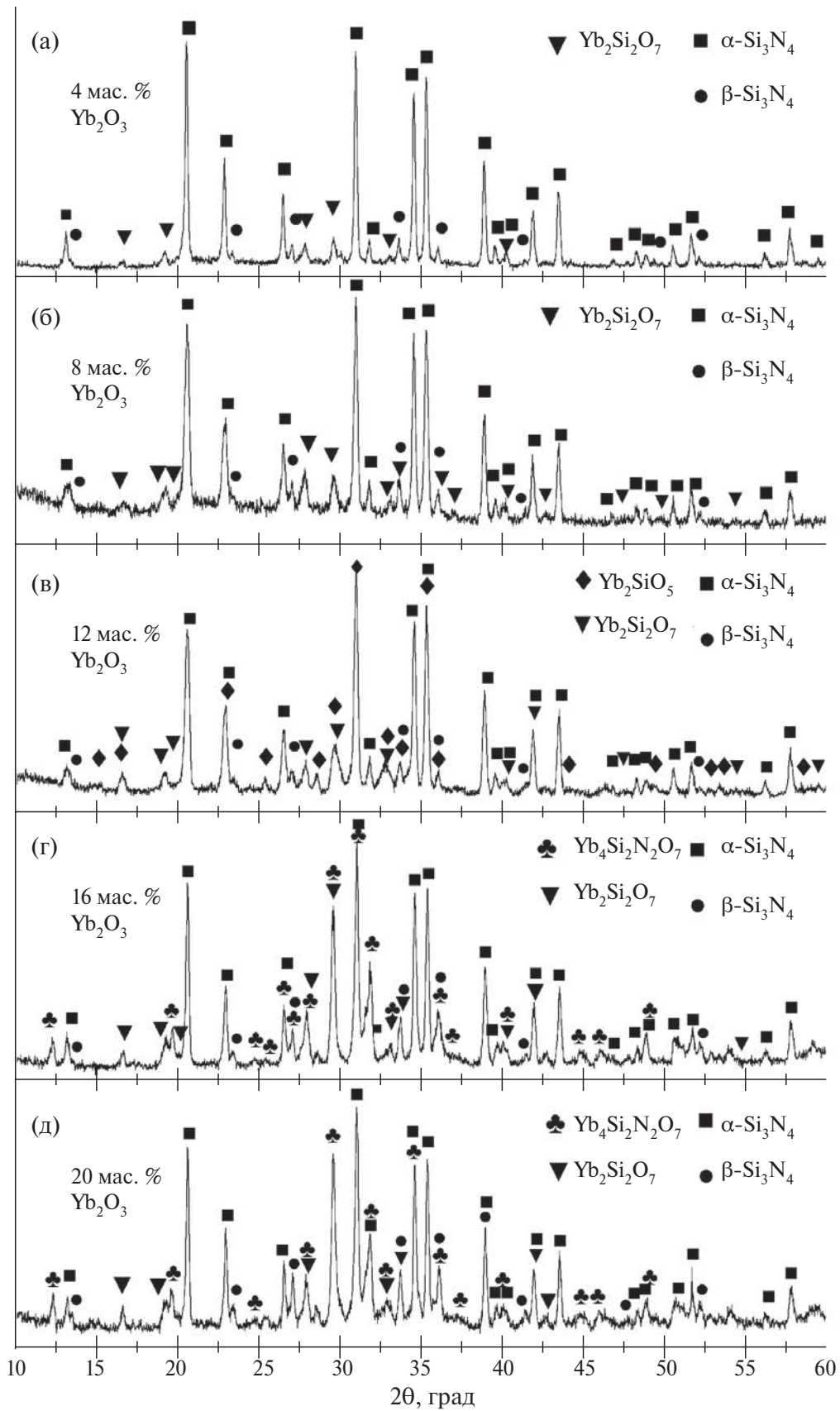


Рис. 8. Изменение фазового состава образцов в зависимости от содержания оксида иттербия в шихте.

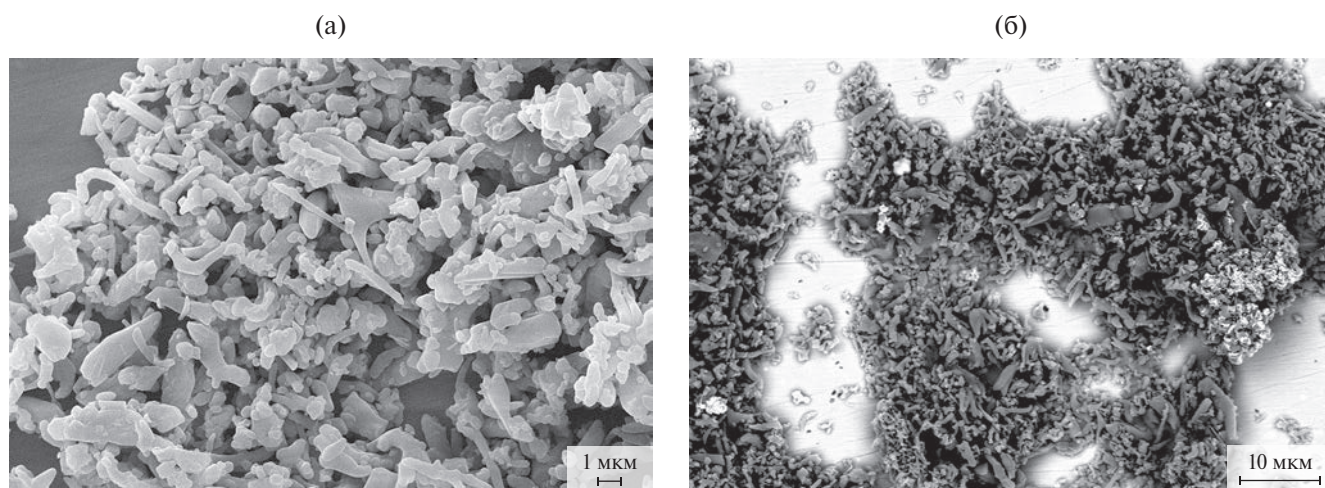


Рис. 9. Морфология частиц композиции $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученной при содержании в шихте 4 мас.% Yb_2O_3 : а – размер и форма частиц, б – распределение оксидных фаз иттербия.

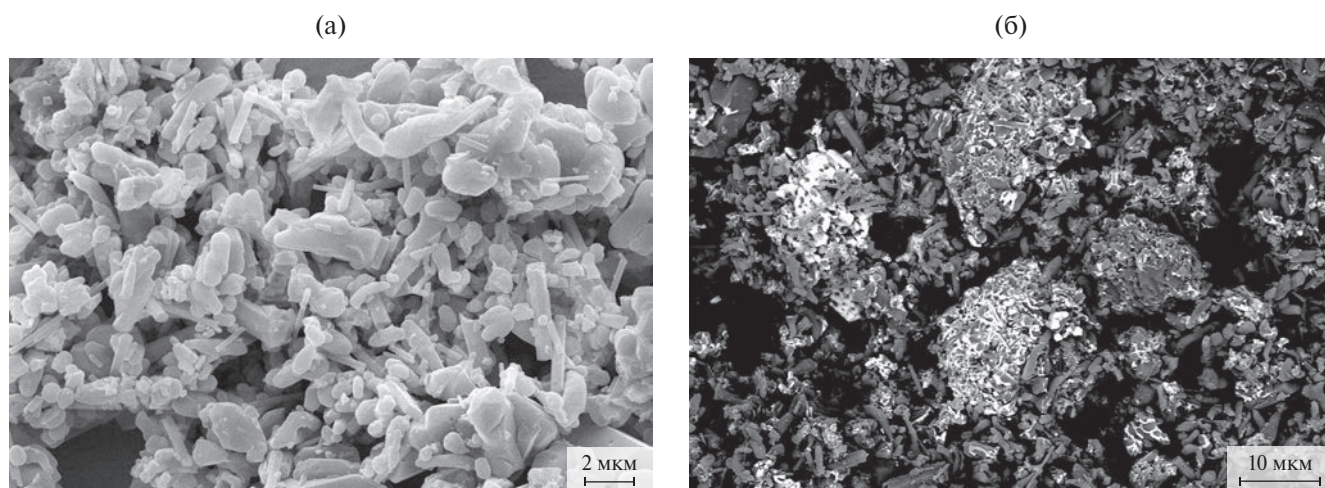


Рис. 10. Морфология частиц композиции $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученной при содержании в шихте 12 мас.% Yb_2O_3 : а – размер и форма частиц, б – распределение оксидных фаз иттербия.

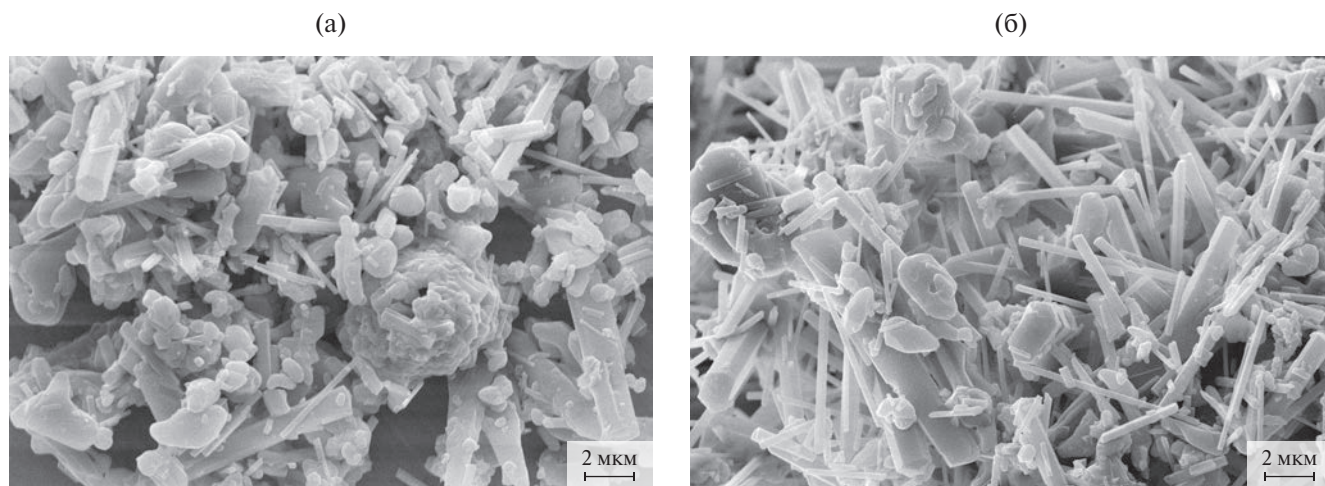


Рис. 11. Морфология частиц композиции $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученной из шихты с 23 мас.% кремния при содержании 16 (а), 20 мас.% Yb_2O_3 (б).

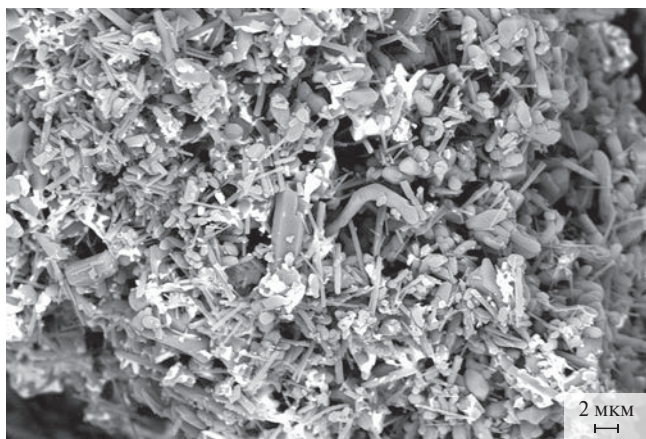


Рис. 12. Распределение оксидных фаз иттербия в композиции $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученной из шихты с 23 мас.% кремния и 16 мас.% Yb_2O_3 .

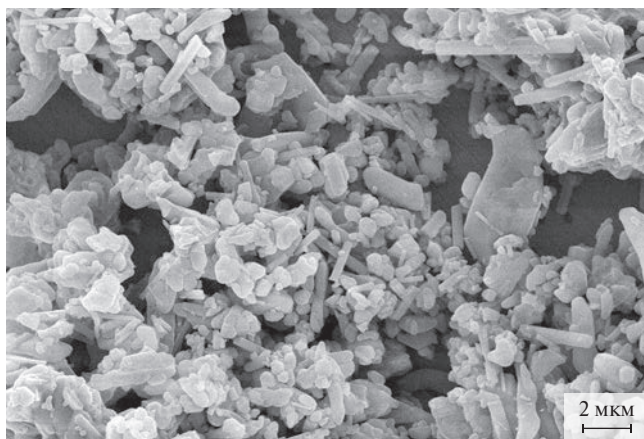


Рис. 13. Морфология частиц композиции $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученной из шихты с 21 мас.% кремния и 20 мас.% Yb_2O_3 .

и длиной до 4 мкм (рис. 10а). Также в образце формируются конгломераты из частиц нитрида кремния, объединенные оксидной фазой (рис. 10б).

Морфология частиц композиции полученной из шихты с 16 мас.% Yb_2O_3 и 23 мас.% кремния, представлена частицами равноосной формы и столбчатыми кристаллами (“усаи”) бета-фазы нитрида кремния. Размер кристаллов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ изменяется в широком диапазоне: толщина от 0.2 до 2 мкм, длина до 12 мкм. Частицы равноосной формы, характерные для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, имеют размер 0.5–2 мкм (рис. 11а). При 20 мас.% Yb_2O_3 и 23 мас.% кремния в шихте количество кристаллов бета-фазы нитрида кремния

значительно возросло (рис. 11б). Также установлено, что увеличение доли Yb_2O_3 привело к однородному распределению оксидных фаз иттербия (рис. 12).

На рис. 13 показана морфология композиционного порошка с 20 мас.% Yb_2O_3 после оптимизации состава шихты. Видно, что образец, синтезированный при температуре 1620°C , состоит из частиц равноосной формы размером до 3 мкм и частиц удлиненной формы толщиной до 1 мкм и длиной до 3 мкм. Кристаллы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ отсутствуют. Распределение оксидных фаз однородное (рис. 14).

Чтобы получить порошок, пригодный для спекания, спеки предварительно измельчали в шаровой мельнице в течение 1 ч, а затем проводили диспергирование и классификацию на струйной мельнице. Таким образом были получены композиционные порошки с удельной поверхностью $3.7\text{--}4.2\text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц $1.7\text{--}2.3\text{ мкм}$ (рис. 15а). Видно, что в процессе диспергирования не происходит разрушения отдельных кристаллитов нитрида кремния, а только расщепление конгломератов на отдельные частицы. Для увеличения дисперсности порошков проведено измельчение в аммиачной воде в шаровой мельнице шарами из диоксида циркония в течение 24 ч. В результате получены порошки с удельной поверхностью $7.4\text{--}9.6\text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц 1 мкм (рис. 15б) с равномерным распределением оксидных фаз (рис. 15в).

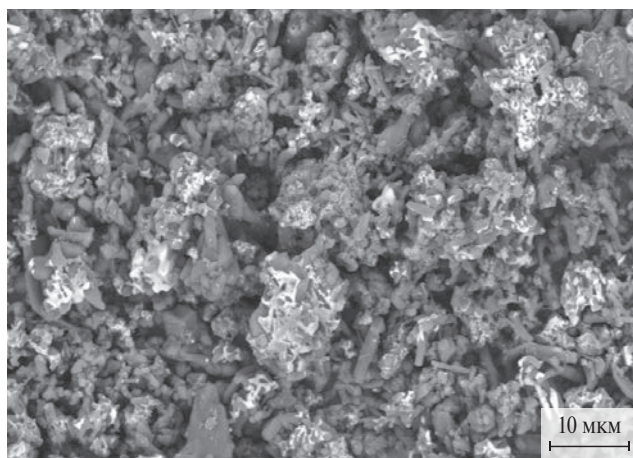


Рис. 14. Распределение оксидных фаз иттербия в композиции $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7/\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, полученной из шихты с 21 мас.% кремния и 20 мас.% Yb_2O_3 .

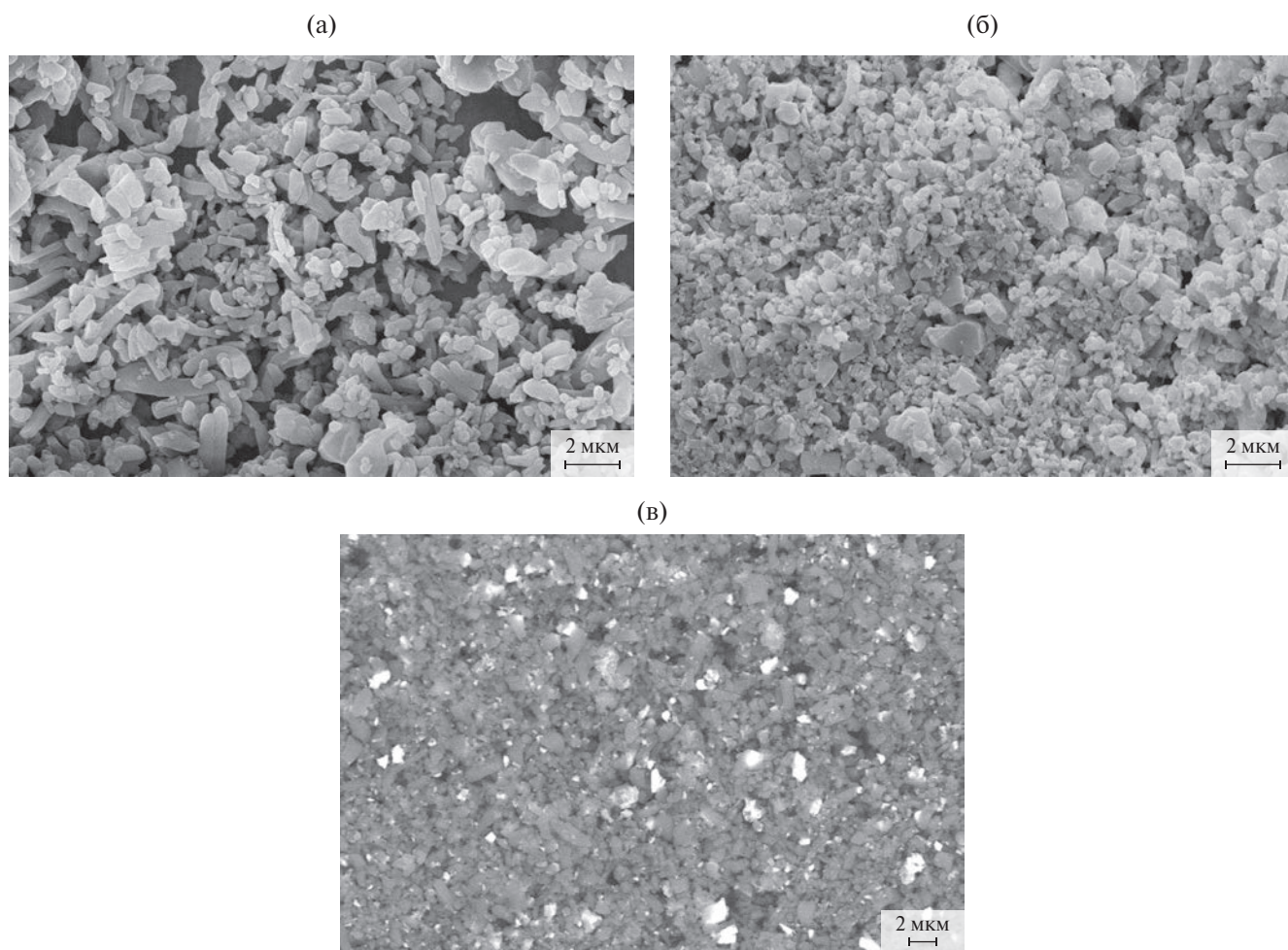


Рис. 15. Морфология частиц образца $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$ с 16 мас.% Yb_2O_3 : а – после диспергирования на струйной мельнице, б – после измельчения в аммиачной воде; в – распределение оксидной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по синтезу материалов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$ с содержанием оксида иттербия 4, 8, 12, 16 и 20 мас.% методом СВС. Экспериментально определено, что оптимальное содержание кремния в шихте при синтезе образцов с 4–12 мас.% Yb_2O_3 составляет 23 мас.%, с 16–20 мас.% Yb_2O_3 – 21 мас.%. Показано, что оксид иттербия повышает энергетику процесса синтеза.

Разработана методика синтеза композиций на основе альфа-фазы нитрида кремния методом СВС в промышленном реакторе. Установлено, что наиболее оптимальный фазовый и химический состав композиций достигается при температуре синтеза не более 1650°C . При содержании Yb_2O_3 в шихте 16 мас.% и более вторичная фаза формируется в основном в виде оксинитрида

$\text{Yb}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$. Изготовлены композиционные порошки $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-Yb}_2\text{O}_3$ с 12 и 16 мас.% Yb_2O_3 со средним размером частиц 1 мкм и содержанием альфа-фазы более 90 мас.%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00085, <https://rscf.ru/project/24-23-00085/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heinrich J.D., Krüner H.* Silicon nitride materials for engine applications // CFI, Ceram. Forum Int. 1995. V. 72. № 4. P. 167–174.
2. *Klemm Hagen.* 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>
3. *Strobla S., Lube T., Supancic P., Stoiser M., Schöpl O., Danzer R.* Mechanical properties of silicon nitride rolling elements in dependence of size and shape // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. P. 4167–4176.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.029>
4. *Berroth K.* Silicon nitride ceramics for product and process innovations // Adv. Sci. Technol. 2005. V. 65. P. 70–77.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.65.70>
5. *Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Максимов В.Г.* Высокотемпературные радиопрозрачные керамические композиционные материалы для обтекателей антенн и других изделий авиационной техники (обзор) // Тр. ВИАМ. 2016. № 5 (41). С. 36–43.
<https://dx.doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-5-6-6>
6. *Chihara K., Hiratsuka D., Shinoda Y., Akatsu T., Wakai F., Tatami J. et al.* High-temperature compressive deformation of β -SiAlON polycrystals containing minimum amount of intergranular glass phase // Mater. Sci. Eng., B. 2008. V. 148. P. 203–206.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.09.008>
7. *Meléndez-Martínez J., Domínguez-Rodríguez A.* Creep of silicon nitride. // Mater Sci. 2004. V. 49. № 1. P. 19–107.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00020-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00020-3)
8. *Tanabe S., Hirao K., Soga N.* Elastic properties and molar volume of rare-earth aluminosilicate glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. № 3. P. 503–509.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb07833.x>
9. *Матюха В.А., Матюха С.В.* Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ИздАТ, 2008. 608 с. ISBN 978-5-86656-226-8.
10. *Wang L., Roy S., Sigmund W., Aldinger F.* In situ Incorporation of Sintering Additives in Si_3N_4 Powder by a Combustion Process // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. V. 19. P. 61–65.
<https://doi.org/10.1002/chin.199915293>
11. *Ткачева И.И.* Горячепрессованная керамика из ультрадисперсных композиционных порошков // Огнеупоры. 1994. № 2. С. 13–20.
12. *Закоржевский В.В., Боровинская И.П., Чевыкалова Л.А., Келина И.Ю.* Особенности синтеза композиций α - Si_3N_4 -($\text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3$) в режиме горения // Порошковая металлургия. 2007. № 1/2. С. 10–14.
<https://doi.org/10.1007/s11106-007-0002-z>
13. *Чевыкалова Л.А., Келина И.Ю., Михальчик И.Л., Плясункова Л.А., Аракчеев А.В., Закоржевский В.В., Лорян В.Э.* Керамический материал на основе отечественных композиционных порошков нитрида кремния, полученных методом СВС // Новые огнеупоры. 2014. № 10. С. 31–36.
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2014-10-31-36>
14. *Zakorzhevski V.V., Sharivker S.Yu., Borovinskaya I.P., Ignatieva T.I., Sachkova N.V.* Specific Features of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of the $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ System and Some Properties of the Final Products // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1999. V. 8. № 2. P. 165–176.
15. *Pampuch R., Lis J., Stoberski L., Ermer E.* Improvement Sinterability and Microstructure of Covalent Ceramics by Solid Combustion Synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1993. V. 2. № 3. P. 49–55.
16. *Park Hyoungjoon, Kim Hyoun-Ee, Niihara Koichi.* Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Si_3N_4 with Yb_2O_3 as a Sintering Additive // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 3. P. 750–756.
<https://doi.org/10.1002/chin.199725011>
17. *Андреевский Р.А., Спивак И.И.* Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984. 137 с.

УДК 546.244'776'47'21: 544.332.2.031

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ Te_2MoO_7 И ZnMoTeO_6

© 2024 г. О. А. Замятин¹, Д. А. Лексаков^{1,2}, З. К. Носов¹, И. Г. Федотова¹,
М. В. Краснов¹, Е. М. Титова¹, А. А. Сибиркин^{1,*}

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

²Московский 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 16.07.2024 г.

Принята к публикации 17.07.2024 г.

Нагреванием точных навесок ортотеллуровой кислоты, кристаллогидратов гептамолибдата аммония и нитрата цинка синтезированы и методом рентгеновской дифрактографии идентифицированы сложные оксиды теллура, молибдена и цинка состава Te_2MoO_7 и ZnMoTeO_6 , являющиеся перспективными исходными веществами для получения цинксодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования этих сложных оксидов: -1412.9 ± 23.7 и -1469.4 ± 23.2 кДж/моль соответственно. Эти значения получены как разность стандартных энтальпий растворения перечисленных сложных оксидов и смесей бинарных оксидов соответствующего состава в концентрированной соляной кислоте и концентрированном растворе гидроксида натрия.

Ключевые слова: цинк(II), молибден(VI), теллур(IV), сложные оксиды, энтальпия образования

DOI: 10.31857/S0002337X24090074, **EDN:** LLWNXH

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия сложные оксиды теллура, молибдена и цинка находят все более широкое применение в науке и технике. Помимо исследований гептаоксида молибдена-дителлура Te_2MoO_7 как катализатора окисления [1, 2] и вещества, проявляющего фотокаталитическую активность [3], это соединение изучается как перспективный исходный компонент для получения двойных и многокомпонентных теллуритно-молибдатных стекол [4, 5]. Гексаоксид цинка-молибдена-теллура ZnMoTeO_6 является продуктом взаимодействия бинарных оксидов в тройной системе TeO_2 – MoO_3 – ZnO и наряду с Te_2MoO_7 способствует стеклообразованию в ней [6].

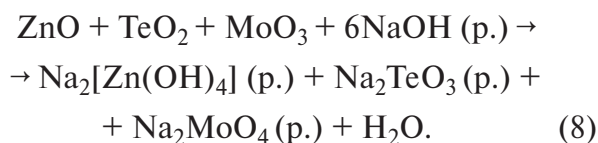
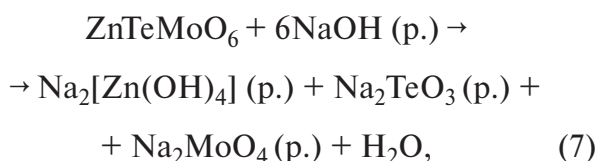
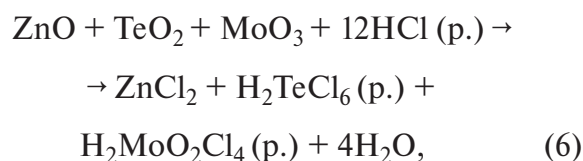
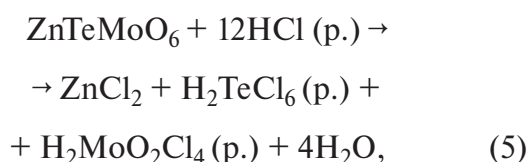
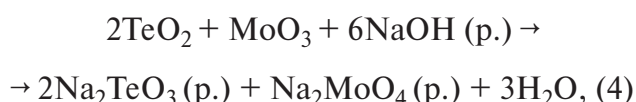
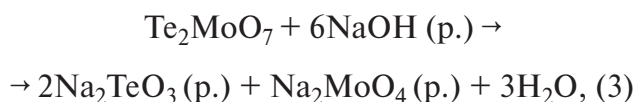
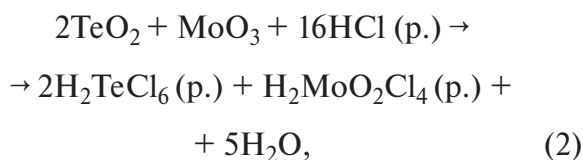
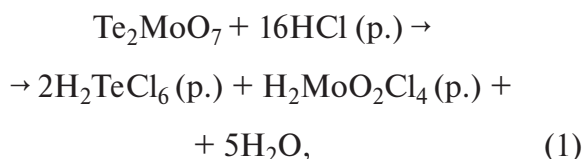
Интерес к этим соединениям и их термодинамическим характеристикам связан с тем, что эти вещества используются как

компоненты шихты для получения стекол, а также могут оказаться продуктами кристаллизации теллуритных стекол. Сведения об энтальпиях образования этих веществ будут необходимы в дальнейшем для характеристики термических свойств стекол и тепловых эффектов фазовых переходов, протекающих при их кристаллизации. Информация об энтальпиях образования сложных оксидов Te_2MoO_7 и ZnMoTeO_6 в литературе не найдена, и это определяет актуальность проведенного исследования.

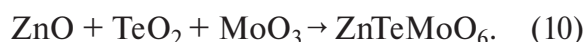
Целью работы является нахождение стандартных энтальпий образования сложных оксидов Te_2MoO_7 и ZnMoTeO_6 методом реакционной калориметрии. К настоящему времени значительное число результатов исследования термических свойств теллуритных стекол и закономерностей фазовых переходов в таких стеклах и соответствующую

щих стеклообразующих расплавах выполнено обработкой сигналов дифференциальной сканирующей калориметрии [7–9]. Применение двух надежных независимых калориметрических методов (дифференциальной сканирующей и реакционной калориметрии) позволит получить взаимно согласованные результаты.

Расчет стандартных энтальпий образования выполнен на основании значений энтальпий растворения этих оксидов и смесей соответствующих им бинарных оксидов, взятых в требуемом молярном соотношении, в концентрированной соляной кислоте и концентрированном растворе гидроксида натрия. Экспериментально определены тепловые эффекты следующих реакций:



Разности тепловых эффектов этих реакций, взятых попарно, позволяют рассчитать тепловые эффекты процессов, приводящих к образованию сложных оксидов Te_2MoO_7 и ZnTeMoO_6 из ранее охарактеризованных неорганических веществ:



Из энтальпий реакций (9) и (10), рассчитанных по двум независимым термодинамическим циклам, и известных стандартных энтальпий образования бинарных оксидов теллура, молибдена и цинка на основании закона Гесса были получены энтальпии образования сложных оксидов Te_2MoO_7 и ZnTeMoO_6 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные исходные вещества и их характеристика. Использованные в работе сложные оксиды Te_2MoO_7 и ZnTeMoO_6 получены совместным нагреванием точных навесок гексагидрата нитрата цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч.д.а.” (ГОСТ 5106-77), тетрагидрата 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 ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 , полученной 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 цинка и ортотеллуровой кислоты в растворы дополнительно вводилась азотная кислота квалификации “х.ч.” (ГОСТ 4461-77) и к раствору гептамолибдата аммония добавлялся водный аммиак квалификации “х.ч.” (ГОСТ 3760-79).

Получение сложных оксидов и их идентификация. Сложный оксид Te_2MoO_7 по-

лучен совместным нагреванием точных навесок гептамолибдата аммония и ортотеллуровой кислоты при 500°C. Сложный оксид $ZnMoTeO_6$ получен выдерживанием смеси навесок нитрата цинка, гептамолибдата аммония и ортотеллуровой кислоты на воздухе при 600°C. Содержание компонентов в смесях точно соответствовало отношению числа атомов цинка, молибдена и теллура в синтезируемых сложных оксидах. Каждая из смесей исходных веществ растиралась в фарфоровой ступке и подвергалась термической обработке на воздухе в течение 8 ч.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы полученных соединений. Регистрация дифрактограмм выполнена на рентгеновском дифрактографе Shimadzu XRD 6100, излучение $CuK\alpha$, в интервале углов 2θ от 10° до 60° со скоростью 2 град/мин. Синтезированные образцы сложных оксидов представляют собой чистые твердофазные препараты, соответствующие картам ICDD 70-0047 (Te_2MoO_7) и 32-1480 ($ZnMoTeO_6$). Таким образом, методом рентгеновской дифрактографии по-

казано, что для проведения химических реакций были использованы именно те вещества, которые представлены в левой части уравнений.

Состав образцов сравнения и их приготовление. Образцами сравнения, т.е. веществами, энтальпия образования которых известна, являлись оксид цинка ZnO , полученный термическим разложением гексагидрата нитрата цинка при 600°C, триоксид молибдена MoO_3 , полученный разложением тетрагидрата гептамолибдата аммония при 500°C и диоксид теллура TeO_2 , который был приготовлен термическим разложением полученной ортотеллуровой кислоты при 600°C.

Смеси $2TeO_2 + 3MoO_3$ и $ZnO + MoO_3 + TeO_2$, соответствующие по составу сложным оксидам Te_2MoO_7 и $ZnMoTeO_6$, были приготовлены тщательным перемешиванием и растиранием в фарфоровой ступке компонентов, массы точных навесок которых указаны в табл. 1. Навески компонентов отобраны с погрешностью не более ± 0.002 г на аналитических весах Shimadzu AUX 320.

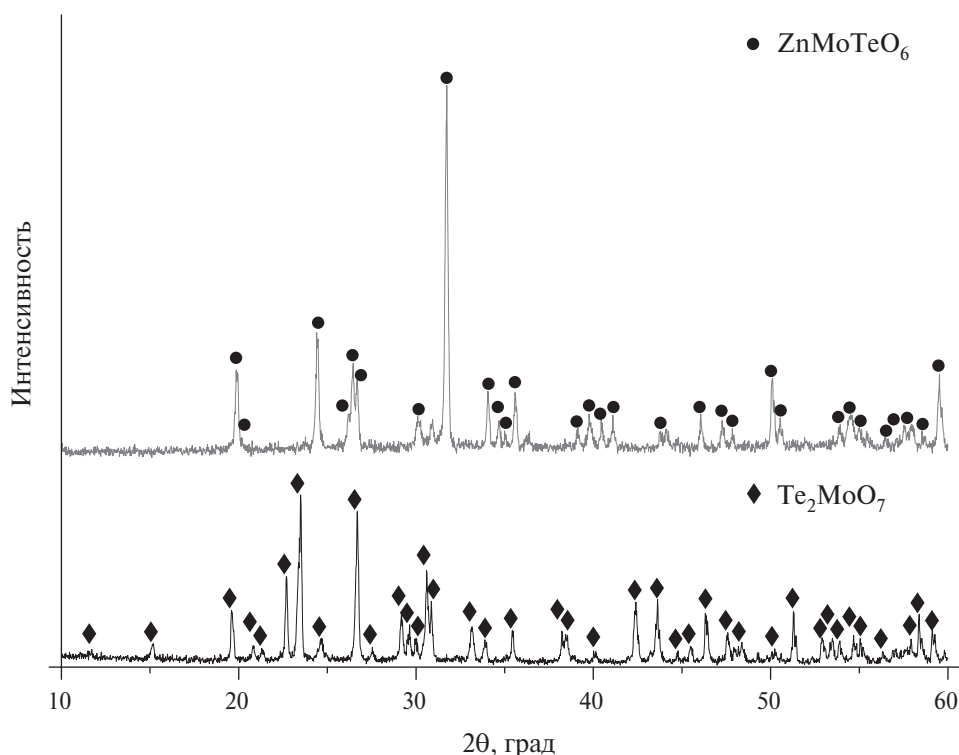


Рис. 1. Дифрактограммы сложных оксидов Te_2MoO_7 и $ZnMoTeO_6$.

Таблица 1. Состав смесей исходных веществ

Состав смеси	Масса компонента, мг		
	ZnO	MoO ₃	TeO ₂
2TeO ₂ + 3MoO ₃	–	1439	3192
ZnO + MoO ₃ + TeO ₂	814	1439	1596

На рис. 2 представлены дифрактограммы приготовленных смесей этих веществ. На дифрактограммах все значимые пики связаны с присутствием смешиваемых компонентов. Таким образом, признаков химического взаимодействия между исходными веществами не наблюдается и, следовательно, именно они подвергаются растворению в калориметрическом опыте.

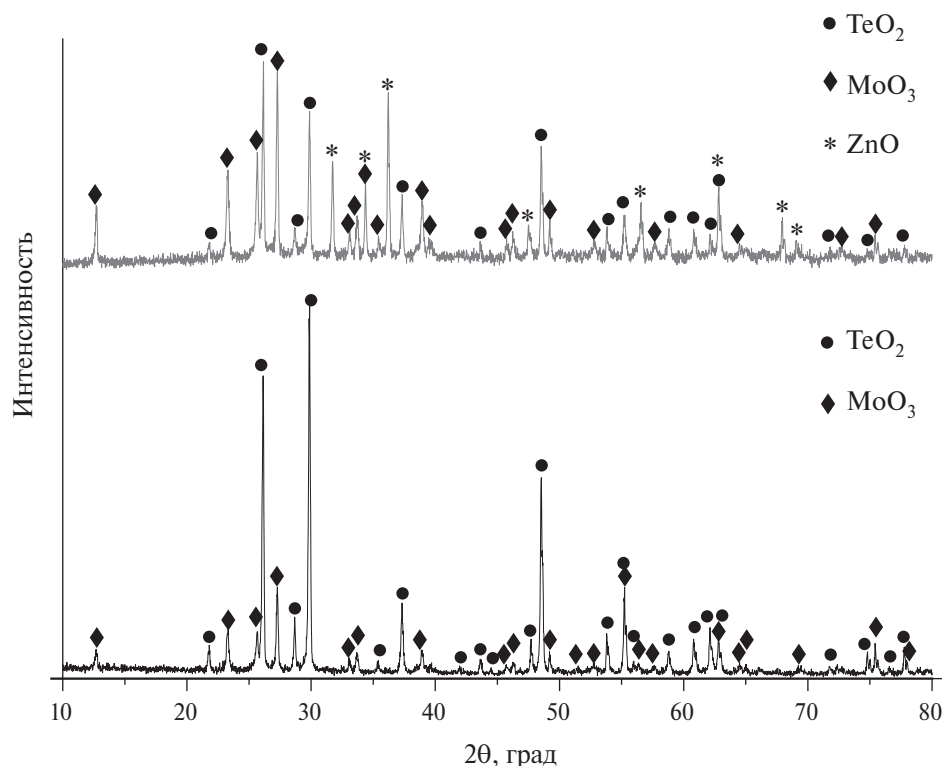
Аппаратура для калориметрических измерений. Измерение энтальпий растворения сложных оксидов и смесей бинарных оксидов между собой и с ортотеллуровой кислотой выполнено в калориметре ДАК-1 при температуре 25°C и атмосферном давлении. Растворение проводилось в стеклянной ампуле, оборудованной стеклянной мешалкой-бойком. Навески твердых веществ, подле-

жащих растворению, помещались в тонкостенный капилляр и запаивались в нем.

Для растворения твердых веществ использованы водные растворы соляной кислоты и гидроксида натрия концентрацией 10 моль/л. Точная масса одного из таких растворов 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 мВ) с интервалом 1 с в файл, формируемый персональным компьютером.

Методика измерений и расчетов. После помещения ампулы с соляной кислотой или раствором гидроксида натрия, капилляром с веществом и мешалкой в калориметр она выдерживалась в нем до достижения температуры 25°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

**Рис. 2.** Дифрактограммы смесей 2TeO₂ + 3MoO₃ и ZnO + MoO₃ + TeO₂.

от измерительной ячейки регистрировался в виде колоколообразной кривой, площадь под которой пропорциональна количеству выделяющейся или поглощающейся в результате растворения теплоты.

Для повышения правильности 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 цинка выполнено исходя из измеренных значений энтальпий растворения сложных оксидов и смесей бинарных окси-

дов элементов заданного состава в растворах соляной кислоты или гидроксида натрия. Разность энтальпий этих реакций позволяет получить значение энтальпии реакции образования сложных оксидов из бинарных оксидов. Далее из этого значения вычислялись величины энтальпий образования сложных оксидов из простых веществ по закону Гесса. Значения стандартных энтальпий образования бинарных оксидов взяты из справочников [10–16]. Границы доверительного интервала стандартных энтальпий реакций (1)–(10) соответствуют доверительной вероятности 95%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида Te_2MoO_7 по результатам растворения образцов в соляной кислоте. В калориметре проведены следующие химические реакции:

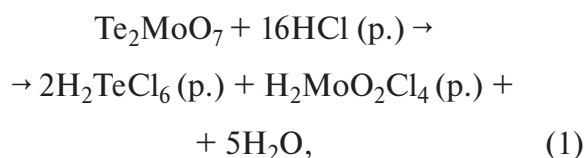


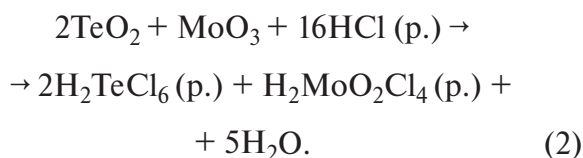
Таблица 2. Стандартные энтальпии растворения сложного оксида Te_2MoO_7 и смеси состава $2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3$ в соляной кислоте

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl, г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$, мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{Te}_2\text{MoO}_7 + 16\text{HCl} (\text{p.}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{TeCl}_6 (\text{p.}) + \text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4 (\text{p.}) + 5\text{H}_2\text{O}$					
1	0.2282	2.6759	492.7	-7.86	-16.0
2	0.3715	2.6807	802.1	-7.25	-9.0
3	0.1642	1.9722	354.5	-7.26	-20.5
4	0.1139	1.9089	245.9	-4.12	-16.7
5	0.2006	2.1602	433.1	-9.68	-22.4

Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(1) = -16.9 \pm 6.4$ кДж/моль

$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 + 16\text{HCl} (\text{p.}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{TeCl}_6 (\text{p.}) + \text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4 (\text{p.}) + 5\text{H}_2\text{O}$					
1	0.0703	1.7781	151.8	-8.46	-55.7
2	0.1982	2.6512	427.9	-17.44	-40.7
3	0.1125	2.5530	242.9	-11.88	-48.9
4	0.0937	2.6618	202.3	-7.35	-36.4

Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(2) = -45.4 \pm 9.9$ кДж/моль



В табл. 2 приведены измеренные экспериментально значения стандартных энтальпий этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида Te_2MoO_7 $\Delta_f H_{298}^\circ(9) = -28.5 \pm 11.8$ кДж/моль.

Окончательно

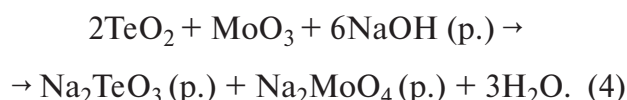
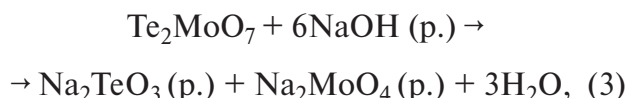
$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Te}_2\text{MoO}_7) &= \Delta_r H_{298}^\circ(9) + \\ + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{TeO}_2) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_3) &= \\ = -28.5 \text{ кДж/моль} - \\ - 2 \times 323.4 \text{ кДж/моль} - 745.1 \text{ кДж/моль} &= \\ = -1420.4 \text{ кДж/моль}. \\ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Te}_2\text{MoO}_7) &= \\ = -1420.4 \pm 11.8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Таблица 3. Стандартные энтальпии растворения сложного оксида Te_2MoO_7 и смеси состава $2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3$ в растворе гидроксида натрия

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора NaOH, г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$, мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{Te}_2\text{MoO}_7 + 6\text{NaOH} (\text{p.}) \rightarrow \\ \rightarrow 2\text{Na}_2\text{TeO}_3 (\text{p.}) + \text{Na}_2\text{MoO}_4 (\text{p.}) + 3\text{H}_2\text{O}$					
1	0.1747	2.8724	377.2	-68.06	-180.4
2	0.2087	1.8474	450.6	-85.09	-188.8
3	0.1262	1.6615	272.5	-51.46	-188.8
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(3) = -186.0 \pm 12.0$ кДж/моль					

$2\text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 + 6\text{NaOH} (\text{p.}) \rightarrow \\ \rightarrow 2\text{Na}_2\text{TeO}_3 (\text{p.}) + \text{Na}_2\text{MoO}_4 (\text{p.}) + 3\text{H}_2\text{O}$					
1	0.0917	2.0066	198.0	-38.01	-192.0
2	0.0680	2.4683	146.8	-29.56	-201.4
3	0.0460	2.3883	99.3	-20.37	-205.1
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(4) = -199.5 \pm 16.8$ кДж/моль					

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида Te_2MoO_7 по результатам растворения образцов в растворе гидроксида натрия. В калориметре проведены следующие химические реакции:



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

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида Te_2MoO_7 $\Delta_f H_{298}^\circ(9) = -13.5 \pm 20.6$ кДж/моль.

Окончательно

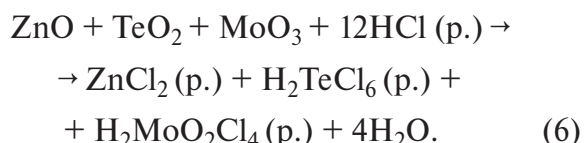
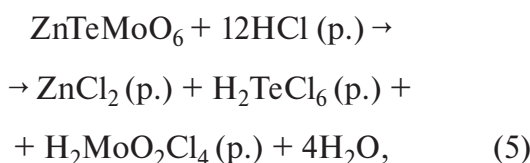
$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Te}_2\text{MoO}_7) &= \Delta_r H_{298}^\circ(9) + \\ + 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{TeO}_2) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_3) &= \\ = -13.5 \text{ кДж/моль} - \end{aligned}$$

$$- 2 \times 323.4 \text{ кДж/моль} - 745.1 \text{ кДж/моль} = \\ = -1405.4 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Te}_2\text{MoO}_7) = \\ = -1405.4 \pm 20.6 \text{ кДж/моль.}$$

Доверительные интервалы значений стандартных энтальпий образования сложного оксида Te_2MoO_7 , полученные из двух независимых термохимических циклов, перекрываются. Объединяя полученные значения, получаем $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Te}_2\text{MoO}_7) = -1412.9 \pm 23.7 \text{ кДж/моль}$.

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида ZnTeMoO_6 по результатам растворения образцов в соляной кислоте. В калориметре проведены следующие химические реакции:



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

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида ZnTeMoO_6 $\Delta_r H_{298}^\circ(10) = -54.4 \pm 8.5 \text{ кДж/моль}$.

Окончательно

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnTeMoO}_6) = \Delta_r H_{298}^\circ(10) + \\ + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnO}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{TeO}_2) + \\ + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_3) = \\ = -54.4 \text{ кДж/моль} - 350.5 \text{ кДж/моль} - \\ - 323.4 \text{ кДж/моль} - 745.1 \text{ кДж/моль} = \\ = -1473.4 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 4. Стандартные энтальпии растворения сложного оксида ZnTeMoO_6 и смеси состава $\text{ZnO} + \text{TeO}_2 + \text{MoO}_3$ в соляной кислоте

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора HCl, г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$, мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{ZnTeMoO}_6 + 12\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow \\ \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + \text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 4\text{H}_2\text{O}$					
1	0.2389	2.1089	620.6	-38.19	-61.5
2	0.1218	2.2718	316.4	-22.03	-69.7
3	0.1560	2.3587	405.3	-27.93	-68.9
4	0.1443	1.7544	374.9	-27.66	-73.8
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(5) = -68.5 \pm 8.1 \text{ кДж/моль}$					

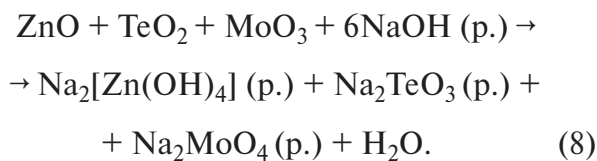
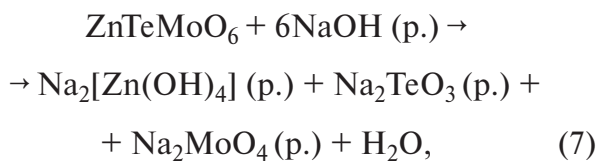
$\text{ZnO} + \text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 + 12\text{HCl}(\text{p.}) \rightarrow \\ \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{TeCl}_6(\text{p.}) + \text{H}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4(\text{p.}) + 4\text{H}_2\text{O}$					
1	0.0999	1.9502	259.5	-31.47	-121.3
2	0.0974	2.4352	253.0	-30.82	-121.8
3	0.0806	2.5512	209.4	-25.86	-123.7
4	0.1905	1.9501	494.9	-60.76	-122.8
5	0.1043	2.4338	271.0	-34.86	-124.9
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(6) = -122.9 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}$					

Таблица 5. Стандартные энтальпии растворения сложного оксида ZnTeMoO_6 и смеси состава $\text{ZnO} + \text{TeO}_2 + \text{MoO}_3$ в растворе гидроксида натрия

Номер опыта	Масса твердого образца, г	Масса раствора NaOH, г	Изменение химической переменной $\Delta\xi$, мкмоль	Тепловой эффект, Дж	Стандартная энтальпия реакции, кДж/моль
$\text{ZnTeMoO}_6 + 6\text{NaOH} (\text{p.}) \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] (\text{p.}) + \text{Na}_2\text{TeO}_3 (\text{p.}) + \text{Na}_2\text{MoO}_4 (\text{p.}) + \text{H}_2\text{O}$					
1	0.1857	1.6815	482.5	-47.62	-98.7
2	0.0828	1.5419	215.1	-21.80	-101.4
3	0.0684	1.6392	103.1	-18.31	-103.1
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(7) = -101.5 \pm 5.5$ кДж/моль					
$\text{ZnO} + \text{TeO}_2 + \text{MoO}_3 + 6\text{NaOH} (\text{p.}) \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] (\text{p.}) + \text{Na}_2\text{TeO}_3 (\text{p.}) + \text{Na}_2\text{MoO}_4 (\text{p.}) + \text{H}_2\text{O}$					
1	0.0663	2.0128	172.2	-26.15	-151.8
2	0.0351	2.0084	91.2	-13.88	-152.2
3	0.0778	1.8099	202.1	-27.83	-137.7
Среднее значение $\Delta_r H_{298}^\circ(8) = -147.4 \pm 20.9$ кДж/моль					

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnTeMoO}_6) = -1473.4 \pm 8.5 \text{ кДж/моль.}$$

Определение стандартной энтальпии образования сложного оксида ZnTeMoO_6 по результатам растворения образцов в растворе гидроксида натрия. В калориметре проведены следующие химические реакции:



В табл. 5 приведены измеренные экспериментально значения стандартных энтальпий этих реакций.

Разность этих уравнений позволяет получить реакцию



стандартная энтальпия которой является источником информации о стандартной энтальпии образования сложного оксида ZnTeMoO_6 $\Delta_f H_{298}^\circ(10) = -46.3 \pm 21.6$ кДж/моль.

Окончательно

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnTeMoO}_6) &= \Delta_r H_{298}^\circ(10) + \\ &+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnO}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{TeO}_2) + \\ &+ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{MoO}_3) = \\ &= -46.3 \text{ кДж/моль} - 350.5 \text{ кДж/моль} - \\ &- 323.4 \text{ кДж/моль} - 745.1 \text{ кДж/моль} = \\ &= -1465.3 \text{ кДж/моль.} \\ \Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnTeMoO}_6) &= \\ &= -1465.3 \pm 21.6 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Значения стандартных энтальпий образования сложного оксида ZnTeMoO_6 , полученные в этой работе из расчетов по двум различным термодимическим циклам, отличающимся природой применяемых для растворения веществ реагентов, хорошо согласуются между собой, доверительные интервалы этих значений перекрываются. Объединяя полученные значения, получаем $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnTeMoO}_6) = -1469.4 \pm 23.2$ кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образо-

вания сложных оксидов теллура, молибдена и цинка Te_2MoO_7 и ZnTeMoO_6 : $-1412.9 \pm \pm 23.7$ и -1469.4 ± 23.2 кДж/моль. Значения получены как разность стандартных энтальпий растворения этих соединений и смесей бинарных оксидов соответствующего состава в концентрированной соляной кислоте и растворе гидроксида натрия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He Y., Wu Y., Yi X., Weng W., Wan H. Synergetic Effect of Te_2MoO_7 and MoO_3 (WO_3) Oxides in the Partial Oxidation of Propylene // *React. Kinet., Mech. Catal.* 2010. V. 99. P. 149–156. <https://doi.org/10.1007/s11144-009-0125-y>
2. Hayashi H. Additive Telluromolybdates. Structure and Catalysis in Oxidation // *Catal. Surv. Asia.* 1999. V. 3. № 1. P. 43–52. <https://doi.org/10.1023/A:1019055214608>
3. Королева Е.В., Фукина Д.Г., Корягин А.В., Шилова Е.В., Сулейманов Е.В. Исследование фотокаталитической активности соединения $\text{A-Te}_2\text{MoO}_7$ // Сб. заочных докл. Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых. Минск: Белорусский гос. технологический ун-т, 2023. С. 53–56. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=50493117&pff=1>
4. Чурбанов М.Ф., Сибиркин А.А., Замятин О.А., Горева И.Г., Гаврин С.А. Шихта для получения теллуритно-молибдатных стекол (варианты): Патент РФ № 2587199. Оpubл. 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. Оганесян М.Р., Оганесян Р.М., Князьян Н.Б. Температура ликвидуса, кристаллические фазы и свойства стекол по разрезу $\text{Te}_2\text{MoO}_7 - \text{ZnMoO}_4$ системы $\text{ZnO} - \text{MoO}_3 - \text{TeO}_2$ // *Хим. журн. Армении.* 2009. Т. 62. № 1–2. С. 100–105. <https://arar.sci.am/publication/203262#description>
7. 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.jnoncrsol.2020.120465>
8. Кутын А.М., Плехович А.Д., Балуева К.В., Дорофеев В.В. Характеристики стеклования и термодинамические функции стекол $(1-x)(0.75\text{TeO}_2 - 0.25\text{WO}_3) + x\text{La}_2\text{O}_3$ // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 744 – 751. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18070151>
9. Кутын А.М., Плехович А.Д., Сибиркин А.А. Кинетика кристаллизации стекол $(\text{TeO}_2)_{1-x}(\text{MoO}_3)_x$ по данным ДСК // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 12. С. 1389–1392. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15120052>
10. Краткий справочник физико-химических величин. 8-е изд., перераб. / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983. 232 с.
11. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П., Медведева В.А., Бергмана Г.А. и др. М.: Изд-во ВИНТИ, 1965–1972.
12. Varin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995.
13. Каранетьянци М.Х., Каранетьянци М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 471 с.
14. Верятин У.Д., Маширеву В.П., Рябцев Н.Г., Тарасов В.И., Рогозкин Б.Д., Коробов И.В. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965.
15. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свет Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Л.: Химия, 1977.
16. Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечет В.П. Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. 392 с.

УДК 535.016:536.212: 666.32/.36

ОПТИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА MgO, ПОЛУЧЕННАЯ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ LiF

© 2024 г. С. С. Балабанов^{1, *}, А. В. Беляев¹, В. А. Кошкин^{1, 2}, Д. А. Пермин^{1, 2}

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых Российской академии наук, ул. Троицкая, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

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

Поступила в редакцию 20.08.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 17.09.2024 г.

В работе представлены результаты исследования горячего прессования оптической керамики оксида магния MgO из порошков, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Предложена методика предварительной обработки промышленно производимых исходных веществ с целью коррекции их примесного состава до уровня, достаточного для получения оптической керамики высокого качества. Введение 1 мас.% спекающей добавки LiF в прекурсор СВС позволяет достичь пропускания керамики MgO толщиной 1.5 мм, близкого к теоретическому пределу, во всем диапазоне прозрачности материала (от 0.2 до 9.5 мкм). Показано, что даже небольшое количество LiF (от 0.125 мас.%) приводит к существенному улучшению прозрачности керамики, однако при этом значительно снижает ее теплопроводность в исследованном температурном диапазоне (25–300°C). Теплопроводность керамики MgO без спекающей добавки составляет 67.7 Вт/(м К) при комнатной температуре. Микротвердость полученных керамических образцов практически не зависит от содержания LiF в прекурсоре и находится в диапазоне 9–11 ГПа.

Ключевые слова: оксид магния, горячее прессование, теплопроводность, спекающая добавка, оптическая керамика

DOI: 10.31857/S0002337X24090089, EDN: LLVCVI

ВВЕДЕНИЕ

Оптическая керамика из оксида магния MgO давно привлекает внимание в качестве инфракрасного материала в связи с уникальным сочетанием оптических и физико-механических характеристик. По сравнению с другими широко используемыми оксидными материалами для защитных ИК-окон (Al₂O₃, MgAl₂O₄ и AlON) оксид магния обладает меньшей максимальной энергией фонона и меньшей собственной излучательной способностью. Это приводит к тому, что даже при нагреве окна из MgO сохраняют высокую прозрачность в длинноволновом диапазоне и вносят меньше шумов на при-

емную ИК-матрицу. Высокие теплопроводность и механические характеристики MgO обеспечивают при повышенных температурах лучшую стойкость к термоудару среди ИК-материалов, сохраняющих работоспособность свыше 300°C [1]. Эти характеристики делают оксид магния привлекательным материалом для создания изделий, подвергающихся воздействию высоких температур и термоудару, для работы в диапазоне 3–5 мкм [1]. Также за счет малого показателя преломления и низких диэлектрических потерь в дальнем ИК- и терагерцовом диапазонах MgO обеспечивает меньшие потери по сравнению с сульфидом и селенидом цинка, фторидами магния и кальция [2].

Значительное количество исследований оптической керамики оксида магния направлено на ее применение в качестве сцинтилляционного материала. MgO проявляет эффективную фотолюминесценцию при облучении гамма-, рентгеновским или ультрафиолетовым излучением как за счет вакансий кислорода — F⁺- и F-центров окраски, — так и за счет введения активных ионов, например Mn [3], C [4], Ce [5] или Ca [6]. Ключевым преимуществом MgO для использования в дозиметрах является близость его эффективного атомного номера к таковому для биологических тканей, в связи с чем обеспечивается линейное изменение сигнала с детектора в зависимости от энергии излучения и не требуется математический пересчет полученной дозы [7].

Рассматриваются возможности использования керамики MgO как лазерной матрицы, например для легирования ионами Yb³⁺ [8]. Однако, несмотря на подходящие физико-механические характеристики оксида магния для данных применений, его практически нулевая взаимная растворимость с оксидами редкоземельных элементов ставит под сомнение возможность создания в нем достаточной для получения лазерной генерации концентрации активных ионов.

Интерес представляет использование оптической керамики MgO в высокотемпературных приложениях, в том числе связанных с воздействием плазмы и/или паров металлов, где традиционные оптические материалы — стекла и стеклокерамики — быстро деградируют.

Оксид магния также является компонентом ИК-прозрачной композитной керамики, вторым компонентом которой является редкоземельный оксид, например MgO–Y₂O₃ [9, 10].

Первые публикации о прозрачной керамике MgO, полученной горячим прессованием (ГП), относятся к 1960-м гг. Однако широкого использования она не получила и в настоящее время не производится [1]. Вероятно, это обусловлено комплексом причин: значительная реакционная способность высокодисперсного порошка MgO приводит к вариациям примесного состава и вы-

сокому проценту брака при производстве керамики; образование гидроксидов и карбонатов при нахождении порошков оксида магния на воздухе, а также взаимодействие с углеродсодержащими газами и графитовой оснасткой во время ГП приводят к появлению в керамике гидроксильных, карбонильных и карбонатных групп. Данные группы имеют интенсивные и широкие линии поглощения в ИК-диапазоне, некоторые из которых попадают в рабочий диапазон ИК-приемника, а также увеличивают тепловое излучение, что ухудшает характеристики сигнал/шум [11]. Значительное вхождение этих примесей типично для образцов керамики, полученных ГП или электроискровым плазменным спеканием (ЭИПС). При получении керамики предварительным спеканием на воздухе с последующим горячим изостатическим прессованием (ГИП) заметного загрязнения гидроксильными, карбонильными и карбонатными группами обычно не наблюдается. Кроме того, поверхность керамики требует нанесения защитного покрытия, в противном случае она при нахождении на воздухе покрывается слоем карбонатов. Кроме увеличения себестоимости защитных окон из-за нанесения защитного покрытия, они, как правило, не выдерживают термоударов и воздействия высоких температур.

Хотя указанные ограничения существенно усложняют работу с этим материалом, принципиальных препятствий для его использования не существует, и дальнейшее развитие технологии керамики оксида магния может помочь в преодолении некоторых из них. Дополнительно расширяет потенциальные области применения керамики возможность обеспечения ее высокой прозрачности в видимом диапазоне. Это соответствует современной тенденции создания мультиспектральных систем, объединяющих инфракрасные и видимые изображения/видеосигналы, для которых используется единое защитное окно.

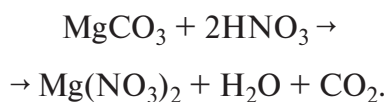
Для получения оптической керамики MgO наиболее распространены три метода: ЭИПС, ГП и свободное спекание с последующим ГИП. Для повышения прозрачно-

сти керамики иногда вводят спекающие добавки, например, в методах ЭИПС и ГП применяют LiF [12, 13] (который дополнительно эффективно снижает загрязнение углеродсодержащими примесями [14]), а для свободного спекания используют CaO [6, 15]. В качестве исходных порошков чаще всего применяют готовые коммерчески доступные материалы [16]. Однако их высокая стоимость и ограниченная возможность регулирования характеристик под конкретный метод и режим спекания ограничивают перспективы создания промышленного производства оптической керамики на основе оксида магния.

Целью данной работы было создание методики синтеза исходных порошков, оптимизация концентрации спекающей добавки LiF для достижения высокого оптического качества керамики MgO, а также исследование основных характеристик полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы и реактивы. Нитрат магния готовили растворением карбоната магния MgCO₃ (содержание основного вещества 99 мас.%) в азотной кислоте HNO₃ (ОСЧ 27-5)

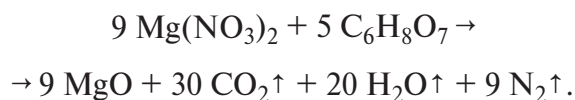


Дополнительную очистку нитрата магния проводили перекристаллизацией из кислого раствора. Выделяли крупноблочные кристаллы Mg(NO₃)₂·6H₂O и промывали их холодной деионизованной водой 8N. Концентрацию приготовленного раствора контролировали измерением потерь при прокаливании при температуре 1200°C.

Лимонную кислоту (“х.ч.”) растворяли в воде при нагревании на магнитной мешалке. Полученный раствор очищали от механических примесей методом горячего фильтрования, затем частично кристаллизовали упариванием раствора на разогретой до 65°C плитке. Полученный осадок выдерживался в течение 5 дней для перекристаллизации, затем извлекался из раствора и про-

мывался холодной деионизованной водой. Сушку кристаллов проводили во фторопластовой посуде при пониженном давлении ~10 кПа и температуре 45°C в течение 40 ч в вакуумном сушильном шкафу. Выход очищенной лимонной кислоты составил 60%.

Прекурсор для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) готовили смешением раствора нитрата магния и лимонной кислоты. Соотношение компонентов выбирали исходя из стехиометрии реакции СВС:



В прекурсор добавляли фторид лития в виде раствора в разбавленной азотной кислоте в количествах 0, 0.125, 0.25, 0.5 или 1.0 мас.% по отношению к оксиду магния. Растворы готовились в кварцевой посуде, предварительно промытой смесью азотной кислоты и 30%-ной перекиси водорода (ОСЧ 8-4).

Цитрат-нитратный раствор упаривали при 115–125°C, а затем для инициирования СВС кварцевую колбу с прекурсором помещали в предварительно нагретую до 550°C печь. По окончании реакции образовавшийся оксид магния был темно-коричневого цвета за счет не полностью выгоревших углеродсодержащих соединений. Далее порошки отжигали на воздухе в муфельной печи при 800°C в течение 5 ч и подвергали деагломерации в планетарной мельнице в стакане из нитрида кремния. Затем порошки снова прокаливали 600°C в течение 1 ч.

Керамику MgO получали методом ГП порошков в вакууме. Порошки предварительно компактировали в пресс-форме из нержавеющей стали диаметром 15 мм при давлении 40 МПа, затем переносили в графитовую пресс-форму и консолидировали при температуре 1500°C и одноосном давлении 45 МПа. Компакты были изолированы графитовой бумагой, чтобы уменьшить взаимодействие с материалом пресс-формы. Нагрев осуществляли графитовыми нагревателями со скоростью 20°C/мин; остаточное давление в камере не превышало

5 Па. Режим нагрева включал 20-минутную изотермическую выдержку при 800°C для десорбции влаги и углекислого газа, нагрев до температуры спекания, выдержку 60 мин и свободное охлаждение. Начальное одноосное давление на компакт составляло 3 МПа, затем повышалось до максимального со скоростью 1 МПа/мин с момента достижения температуры 900°C. Полученные образцы подвергали ГИП при температуре 980°C в течение 20 ч при давлении аргона 90 МПа, затем отжигали на воздухе при 1100°C в течение 5 ч в муфельной печи. Для проведения дальнейших измерений керамику шлифовали и полировали с обеих сторон алмазными суспензиями до толщины 1.5 мм.

Методики характеристики порошков и керамики MgO. Рентгенофазовый анализ порошков и измельченных керамических образцов проводили на дифрактометре Empyrean Malvern Panalytical с графитовым монохроматором (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$ с шагом сканирования 0.04° . Качественный фазовый анализ проводился методом Ритвельда в программе Diffrac.EVA.

Морфология порошков была исследована методом растровой электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU с приставкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (SEM/EDX).

Удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) порошков измеряли методом адсорбции азота по методу Брунауэра–Эммета–Теллера с использованием оборудования Meta Sorbi-MS. Эквивалентный диаметр частиц рассчитывали по следующему уравнению: $d_{\text{БЭТ}} = 6000 / (\rho \times S_{\text{БЭТ}})$, где ρ – теоретическая плотность материала 3.58 г/см^3 .

Распределение частиц по размерам определяли на приборе NanoBrook 90Plus Zeta (Brookhaven Instr. Corp., США) методом динамического рассеяния света с предварительным диспергированием частиц в дистиллированной воде с ультразвуковой обработкой.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), совмещенная с термогравиметрией (ТГ), проводилась на синхрон-

ном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 в токе воздуха со скоростью нагрева 10 К/мин до температуры 1200°C в платиновом тигле. Состав отходящих газов анализировался на квадрупольном масс-спектрометре.

Спектры оптического пропускания записывали с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950.

Теплопроводность керамики определялась методом лазерной вспышки на анализаторе NETZSCH LFA 467 HyperFlash.

Микротвердость полученных образцов определяли на приборе HNV-G-FAD (Shimadzu, Япония) со стандартным четырехгранным индентором при нагрузке HV0.1 и времени выдержки 15 с. Значение микротвердости по Виккерсу H_V определяли из уравнения $H_V = 1854 \times P/a^2$ (кгс/мм²), где P – нагрузка на индентор (г), a – диагональ индентора (мкм), а затем полученное значение переводили в ГПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики СВС-порошков. Непосредственно после СВС порошки оксида магния имели темно-коричневый цвет в связи с неполным сгоранием продуктов пиролиза лимонной кислоты. Порошки были сильно аморфизированы, интенсивность пиков на дифрактограммах низкая. Помимо фазы MgO, обнаруживаются следовые количества фторида магния и оксигидоксида магния $\text{Mg}_2\text{O}(\text{OH})_2$. В результате прокаливания на воздухе при 800°C в течение 5 ч остаточные углеродсодержащие соединения полностью выгорают, порошок приобретает белый цвет, интенсивность пиков на дифрактограммах значительно возрастает, а из других фаз обнаруживается только оксид лития (рис. 1).

На рис. 2 приведены электронные микроснимки порошков оксида магния после СВС и последующего прокаливания на воздухе. Несмотря на значимые различия дифрактограмм этих порошков, на снимках изменения заметны в меньшей степени. Порошки представляют собой вспененную массу; в результате прокаливания

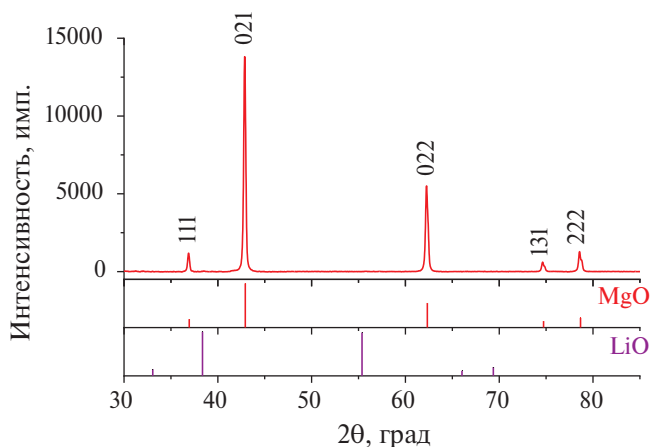


Рис. 1. Дифрактограмма порошка MgO со спекающей добавкой 1 мас.% LiF после прокаливания при 800°C в течение 5 ч.

поры в ней увеличиваются, но первичные частицы еще не различимы. В результате обработки порошков в планетарной мельнице эта пена деагломерируется до частиц размерами в диапазоне 150–400 нм; их гранулометрический состав представлен на рис. 3. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, в отожженном образце концентрация углерода составляет около 8 ат. %, что является обычным фоновым значением при проведении ана-

лиза порошков методом SEM/EDX. Концентрация углерода в порошке до отжига превышает 28 ат.% ДСК, совмещенная с ТГ (рис. 4), показывает, что выгорание углеродсодержащих соединений в порошках происходит в температурном интервале 355–520°C. Масс-спектрометрический анализ отходящих газов показывает только два пика, оба находятся в этом интервале температур и относятся к углекислому газу. При более низких температурах также наблюдается потеря массы, которую мы связываем с десорбцией воды. Отсутствие пиков воды при масс-спектрометрическом анализе объясняется высоким фоновым содержанием воды в газе-носителе (ТГ/ДСК-анализ проводился в потоке атмосферного воздуха).

Структурные исследования керамик MgO. На рис. 5 приведена дифрактограмма измельченного в порошок образца керамики MgO, полученной из прекурсора с 1 мас.% спекающей добавки LiF. В процессе горячего прессования спекающая добавка не испаряется полностью, и на дифрактограммах обнаруживаются следовые количества фторида лития и гидроксида лития. Как будет показано ниже, наличие примесей в кера-

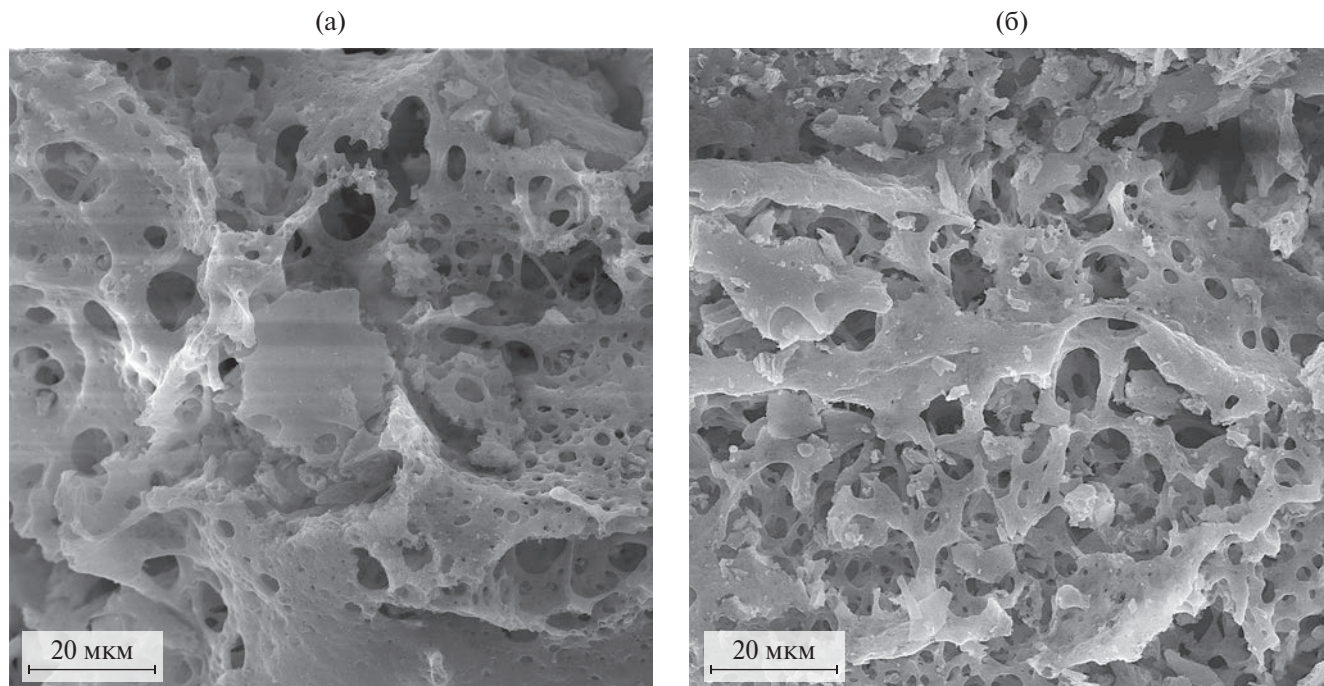


Рис. 2. Микроснимки порошков MgO после СВС (а) и после прокаливания при 800°C в течение 5 ч (б).

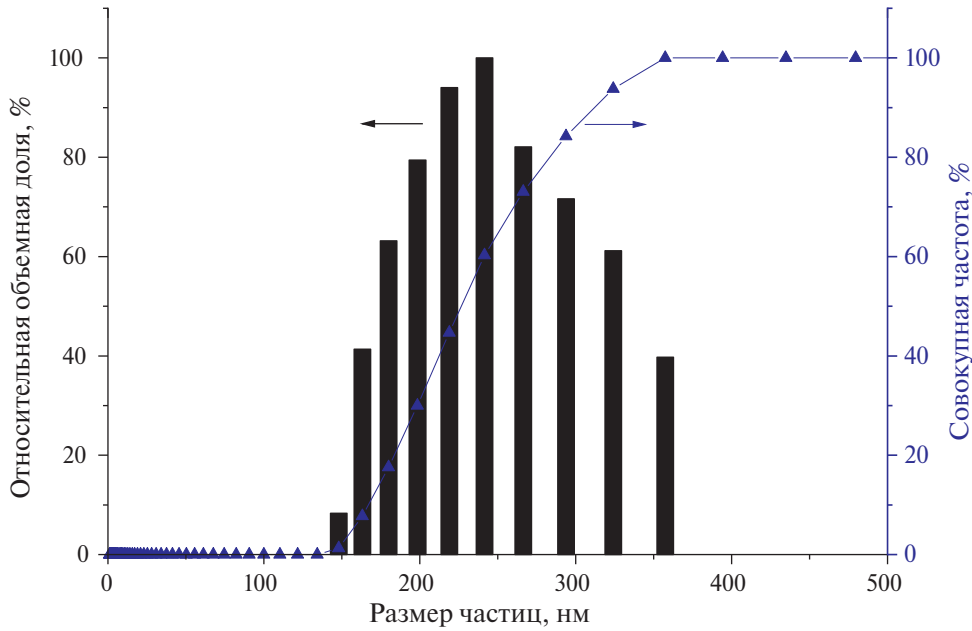


Рис. 3. Гранулометрический состав порошков MgO после прокаливания при 800°C в течение 5 ч и деагломерации в планетарной мельнице.

мике обнаруживается также по зависимостям теплопроводности от температуры.

В табл. 1 приведены данные микротвердости керамики в зависимости от содержания спекающей добавки. Образцы имеют относительно большие флуктуации по микротвердости, обуславливающие высокую погрешность измерений. Зависимость микротвердости от содержания спекающей добавки не прослеживается, все значения находятся в пределах погрешности измерений.

Таблица 1. Микротвердость керамики MgO в зависимости от содержания спекающей добавки LiF

LiF, мас.%	Микротвердость, ГПа
0	10.6 ± 0.6
0.125	9.7 ± 0.3
0.25	11.0 ± 1.1
0.5	9.2 ± 1.6
1	10.3 ± 0.6

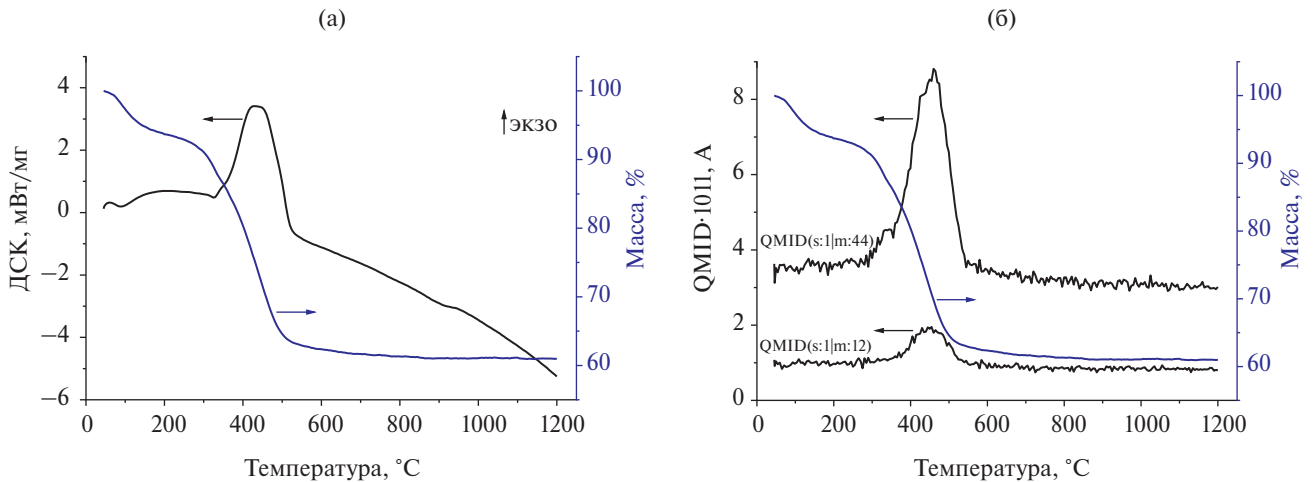


Рис. 4. ТГ/ДСК-кривые порошков MgO после СВС в потоке воздуха (а); интенсивность сигнала масс-анализатора выделяющихся газов в зависимости от температуры образца (б).

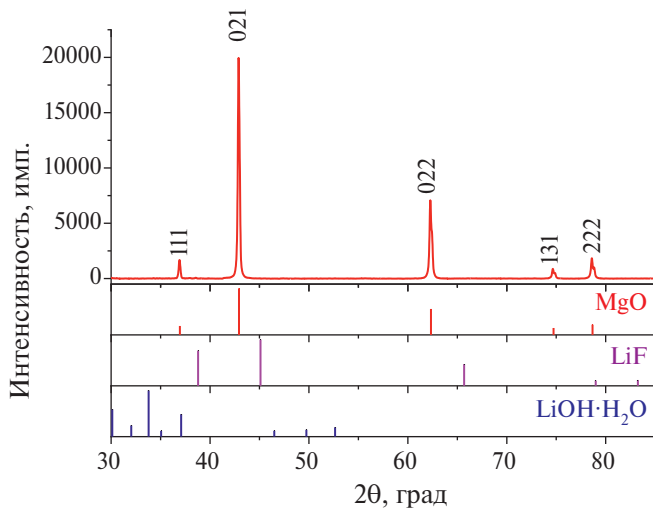


Рис. 5. Дифрактограмма измельченного образца керамики MgO со спекающей добавкой 1% LiF (для примесей приведены рефлексы интенсивностью только более 10%).

На рис. 6 представлены температурные зависимости теплопроводности керамики MgO с различным содержанием спекающей добавки. Керамика оксида манья имеет ожидаемо высокие значения теплопроводности. Видно, что при разном содержании фторида лития температурные зависимости теплопроводности образцов практически совпадают. Однако керамика без LiF обладает значительно более высокой теплопроводностью во всем исследуемом диапазоне температур. Как было подтверждено рент-

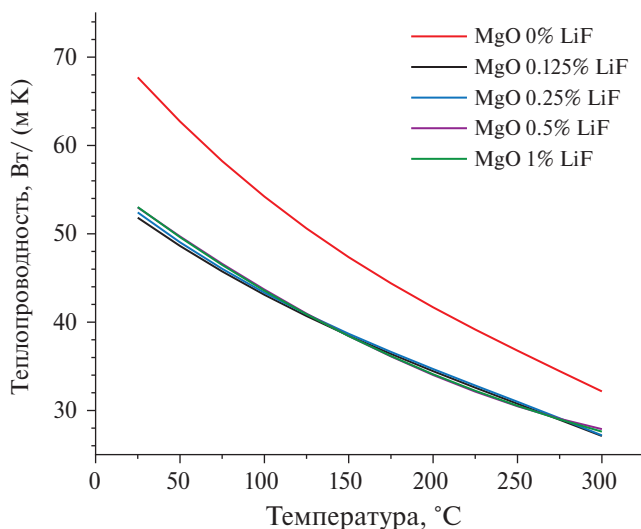


Рис. 6. Зависимости теплопроводности керамики MgO с различным содержанием спекающей добавки от температуры.

генофазовым анализом, спекающая добавка не полностью удаляется из керамики, а находится в виде второй фазы и, вероятно, в частично растворенном виде. Более легкие и гетеровалентные ионы лития и фтора снижают длину свободного пробега фононов, тем самым ограничивая теплопроводность материала. Большинство литературных данных по теплопроводности керамики MgO при комнатной температуре представлены значениями в диапазоне ~50–60 Вт/(м К), что также может быть обусловлено повышенным содержанием в исследуемых образцах примесей и/или структурных дефектов.

Максимально известное значение теплопроводности монокристалла MgO составляет 75 Вт/(м К) при 60°C [17]. В полученной керамике без спекающей добавки это значение составляет 61 Вт/(м К). Но при дальнейшем увеличении температуры теплопроводности монокристалла и керамики выравниваются: при 260°C они составляют 32 и 35 Вт/(м К) соответственно. Данные [18] о теплопроводности монокристаллов MgO демонстрируют существенно более низкие значения, что, как и в случае керамики, объясняется дефектами структуры и примесным составом. Следовательно, для применений, где не требуется оптическая прозрачность, но важна высокая теплопроводность материала, целесообразно использование высокочистой керамики MgO.

Экспериментальные значения температурной зависимости коэффициента теплопроводности (k , Вт/(м К)) в диапазоне 298–573 К описываются полиномом третьей степени для чистого оксида магния и со спекающей добавкой 1 мас.% LiF соответственно:

$$k(T) = -6 \times 10^{-7} \times T^3 + 10^{-3} \times T^2 - 0.6404 \times T + 186.89, \quad (1)$$

$$k(T) = -10^{-7} \times T^3 + 3 \cdot 10^{-4} \times T^2 - 0.2962 \times T + 116.7. \quad (2)$$

Оптические характеристики керамики MgO. Внешний вид керамических образцов MgO представлен на рис. 7, а спектры пропускания при комнатной температуре приведены

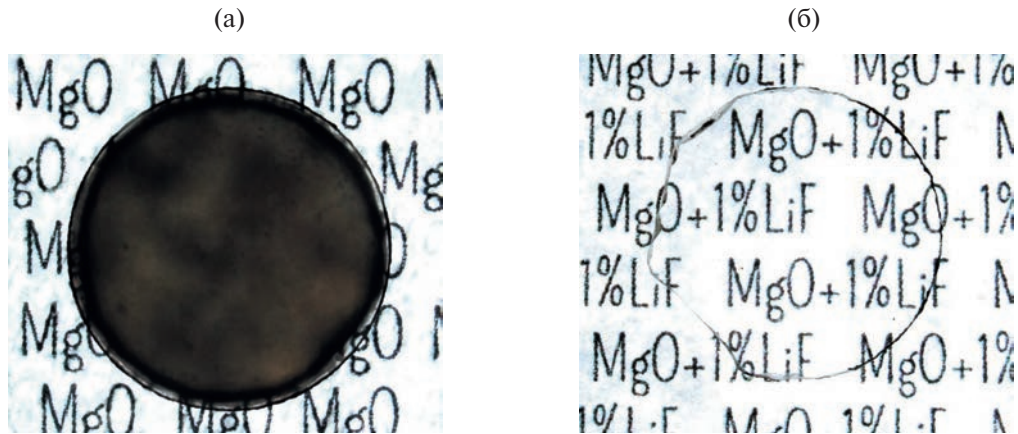


Рис. 7. Фотографии образцов керамики MgO, полученных без использования спекающей добавки (а) и с добавкой 1 мас.% LiF (б).

на рис. 8. Видно, что даже небольшая добавка (0.125 мас.%) фторида лития существенно повышает пропускание керамики во всем оптическом диапазоне прозрачности материала. Увеличение содержания спекающей добавки обуславливает повышение прозрачности, а пропускания, близкого к теоретическому, керамика достигает при содержании фторида лития в прекурсор 1 мас.%.

Без очистки путем перекристаллизации исходных нитрата магния и лимонной кислоты керамика имела существенно более низкое пропускание, особенно в видимом диапазоне спектра. Материалы содержали дефекты в виде дымки разной степени интенсивности. Конкретные примеси, оказывающие негативное влияние на

прозрачность образцов, не были идентифицированы. Однако установлена принципиальная возможность синтеза субмикронных порошков оксида магния из доступных и недорогих исходных реактивов с использованием относительно простой процедуры перекристаллизации. Эти порошки могут быть использованы для создания керамики с высоким оптическим качеством или высокой теплопроводностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика получения порошков оксида магния методом СВС из дополнительно очищенных нитрата магния и лимонной кислоты с введением в прекурсор спекающей добавки фторида лития. Проведена оптимизация содержания спекающей добавки в исходных порошках с целью достижения керамикой MgO высокой оптической прозрачности. Керамика с добавкой 1 мас.% LiF имеет пропускание 78.7% в видимом диапазоне (550 нм) и 83.9% в среднем ИК-диапазоне (3 мкм).

Установлено, что спекающая добавка не удаляется полностью и присутствует в керамике в виде фторида и гидроксида лития. В сравнении с нелегированным материалом остаточная спекающая добавка обуславливает существенное снижение теплопроводности во всем исследованном температурном диапазоне. Зависимости микротвердости керамики от содержания спекающей добав-

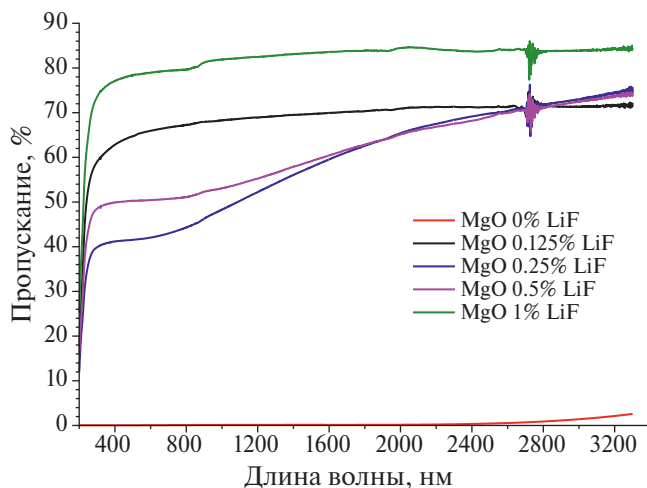


Рис. 8. Спектры пропускания керамики MgO с различным содержанием спекающей добавки.

ки не наблюдается, все значения находятся в пределах погрешности измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания ИХВВ РАН, тема НИР № FFSR-2022-0004. Режим горячего прессования разработан при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-10084.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Harris D.C.* Durable 3–5 μm transmitting infrared window materials // *Infrared Phys. Technol.* 1998. V. 39. № 4. P. 185–201. [https://doi.org/10.1016/S1350-4495\(98\)00006-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4495(98)00006-1)
2. *McCarthy D.E.* Transmission of Irtran Materials from 50 μm , to 300 μm // *Appl. Opt.* 1966. V. 5. № 3. P. 472–473. https://doi.org/10.1364/AO.5.0472_1
3. *Kato T., Okada G., Yanagida T.* Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with Mn^{2+} // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2016. V. 124. № 5. P. 559–563. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15229>
4. *Kato T., Okada G., Yanagida T.* Dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with C // *Radiat. Meas.* 2016. V. 92. P. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.07.004>
5. *Kato T., Okada G., Kawaguchi N. et al.* Dosimeter properties of Ce-doped MgO transparent ceramics // *J. Lumin.* 2017. V. 192. P. 316–320. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.067>
6. *Kumamoto N., Kato T., Kawano N. et al.* Scintillation and dosimeter properties of Ca-doped MgO transparent ceramics // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B.* 2018. V. 435. P. 313–317. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2018.01.023>
7. *Kato T., Okada G., Yanagida T.* Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 5. P. 5617–5622. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.070>
8. *Chen X., Zhang G., Tomala R. et al.* Yb doped MgO transparent ceramics generated through the SPS method // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2022. V. 42. № 10. P. 4320–4327. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.025>
9. *Permin D.A., Belyaev A.V., Koshkin V.A., Balabanov S.S., Boldin M.S., Ladenkov I.V., Fedotova I.G.* Effect of Hot Pressing Conditions on the Microstructure and Optical Properties of MgO–Y₂O₃ Composite Ceramics // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. № 8. P. 858–866. <https://doi.org/10.1134/S0020168521080082>
10. *Permin D.A., Belyaev A.V., Balabanov S.S., Koshkin V.A., Boldin M.S., Novikova A.V., Timofeev O.V., Gashpar Zh.K., Ladenkov I.V.* Effect of Composition on the Structure and Properties of MgO/Y₂O₃ Composite Ceramics // *Inorg. Mater.* 2022. V. 58. № 6. P. 643–650. <https://doi.org/10.1134/S0020168522060085>
11. *Gild J., Floyd A., Sadowski B. et al.* Temperature dependence of carbon contamination in spark plasma sintered Y₂O₃ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2024. V. 44. № 6. P. 4255–4259. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.12.100>
12. *Jiang N., Xie R., Liu Q. et al.* Fabrication of sub-micrometer MgO transparent ceramics by spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 15. P. 4947–4953. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.021>
13. *Fang Y., Agrawal D., Skandan G. et al.* Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders // *Mater. Lett.* 2004. V. 58. № 5. P. 551–554. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00560-3](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00560-3)
14. *Balabanov S.S., Belyaev A.V., Novikova A.V., Permin D.A., Rostokina E.Ye., Yavetskiy R.P.* Densification Peculiarities of Transparent MgAl₂O₄ Ceramics—Effect of LiF Sintering Additive // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 10. P. 1045–1050. <https://doi.org/10.1134/S0020168518100023>
15. *Zhou Z., Li X., Huang Q. et al.* Effect of CaO additive on the densification of MgO and MgO–YGAG:Ce ceramics // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. № 11. P. 17340–17347. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.101>
16. *Chen X., Wu Y.* Fabrication and optical properties of highly transparent MgO ceramics by spark

- plasma sintering // *Scr. Mater.* 2019. V. 162. P. 14–17.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.022>
17. *Charvat F.R., Kingery W.D.* Thermal Conductivity: XIII. Effect of Microstructure on Conductivity of Single-Phase Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1957. V. 40. № 9. P. 306–315.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1957.tb12627.x>
18. *Slack G.A.* Thermal Conductivity of MgO, Al₂O₃, MgAl₂O₄, and Fe₃O₄ Crystals from 3° to 300°K // *Phys. Rev.* 1962. V. 126. № 2. P. 427–441.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.427>

УДК 666.3/.7

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПРОЧНОСТЬ И СТРУКТУРА КЕРАМИКИ ВК94-1, ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СУСПЕНЗИИ

© 2024 г. И. Е. Голубева^{1, 2, *}, А. И. Ситников², А. А. Атапин¹, А. Н. Гордиенко¹, Т. Ю. Коломиец², А. А. Коновалов², А. В. Шокодько², К. А. Солнцев²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова, ул. Сущевская, 22, Москва, 127055 Россия

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

*e-mail: golubevairina151@gmail.com

Поступила в редакцию 17.11.2024 г.

После доработки 24.12.2024 г.

Принята к публикации 25.12.2024 г.

Изучены электрофизические свойства, прочность и структура образцов керамического материала, соответствующего по составу промышленно производимой керамике марки ВК94-1. Керамические образцы получены с использованием нового технологического подхода, включающего распылительную сушку высококонцентрированной водной суспензии, содержащей минеральную порошокую смесь состава ВК94-1, формование полученного гранулята при сочетании одноосного полусухого прессования и холодного изостатического прессования, а также последующее спекание заготовок на воздухе. Высокие показатели исследуемых свойств достигаются благодаря высокой реологии гранулята, обеспечивающей повышенную плотность как сырых заготовок, так и спеченного материала с мелкокристаллической структурой. Достигнуты следующие свойства материала, превышающие соответствующие характеристики промышленной керамики ВК94-1: относительная плотность 98.7%, прочность при изгибе 380–420 МПа, размер кристаллов в структуре спеченного материала 1–5 мкм, диэлектрическая проницаемость 97, тангенс угла диэлектрических потерь 3.4×10^{-4} , удельное объемное сопротивление 5.3×10^{14} Ом см. Разработанная керамика может быть рекомендована для использования в качестве диэлектрических деталей специального назначения.

Ключевые слова: оксид алюминия, керамика ВК94-1, суспензия, диспергатор, распылительная сушка, гранулят, реологические свойства гранулята, одноосное полусухое прессование, холодное изостатическое прессование, структура керамики

DOI: 10.31857/S0002337X24090092, EDN: LLNRGF

ВВЕДЕНИЕ

Керамика марки ВК94-1 на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ нашла широкое применение в электронной промышленности, в том числе в качестве материала для электровакуумных приборов [1]. Это связано с наличием комплекса физико-химических свойств, включающих высокую электрическую прочность, низкие значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических по-

терь, низкую газопроницаемость, высокую химическую и радиационную стойкость, а также необходимые механические свойства. Одним из перспективных путей совершенствования технологии керамики ВК94-1 является переход от шликерного литья к формованию деталей методом холодного изостатического прессования (ХИП) [2]. Этот способ, обеспечивающий всестороннее обжатие заготовки, способен существен-

но понизить долю дефектов при производстве керамических деталей, особенно для элементов сложной геометрии, таких как тонкостенные цилиндры [3]. Для успешной реализации данного подхода необходимо обеспечить технологические характеристики гранулированного порошка: текучесть, повышенную насыпную плотность и равномерную морфологию гранул [4]. Метод грануляции с помощью распылительной сушилки (РС) является современным высокопроизводительным способом получения гранул с требуемыми технологическими характеристиками. Для реализации этой технологии важным этапом является разработка составов высоконаполненных суспензий керамических порошков, а также подбор технологических режимов распыления [5, 6]. Полученный РС гранулят также может быть использован для одноосного полусухого прессования, которое в комбинации с ХИП обеспечивает получение высокоплотных деталей. Это исключает необходимость изготовления сложных пресс-форм и оболочек [7].

Свойства гранулята являются весьма важными, поскольку они определяют скорость заполнения гранулами объема пресс-формы и плотность их укладки в ней, а также качество и прочность отпрессованного полуфабриката. Это в конечном итоге определяет функциональные и эксплуатационные характеристики спеченной керамики. При этом следует отметить, что высокая текучесть гранулята достигается за счет сферической формы составляющих его гранул. Это рассматривается как его главное преимущество по сравнению с обычно используемыми дисперсными порошками с произвольной формой частиц.

Кроме того, достоинством гранулированных порошков является возможность равномерного распределения в их объеме органических связующих, пластификаторов и других компонентов при смешивании, что обеспечивает значительное улучшение прессуемости и уплотняемости гранулята. Этот фактор оказывает решающее влияние на достижение повышенной прочности отформованной заготовки [8, 9].

В работах [10, 11] изучали технологические аспекты получения и характеристики алюмооксидной керамики с применением технологии ХИП при использовании поливинилового спирта (ПВС) в качестве связующего. Результаты исследований показали, что добавление в суспензию ПВС улучшает уплотнение и механические свойства спеченной керамики.

Важным этапом при РС является изготовление из исходного порошка стабильной высококонцентрированной водной керамической суспензии, характеризующейся устойчивостью к седиментации и агрегации [12]. Это может быть обеспечено главным образом исключением агломерирования частиц порошка в составе суспензии. При этом следует учесть, что объединение частиц исходного порошка в агрегаты происходит за счет действия между ними дисперсионных сил (сил Ван-дер-Ваальса). Особенно этот эффект проявляется при использовании мелкодисперсных и наноразмерных порошков. В этом случае появление агрегатов приводит к значительному увеличению вязкости суспензии и ухудшению ее реологии. Данный аспект делает процесс распыления неэффективным и негативно влияет на качество гранулированного порошка [13].

Чтобы нивелировать или устранить агрегацию частиц в суспензии, используют методы электростатической, стерической стабилизации или их комбинацию. Этого можно достичь диспергированием частиц твердой фазы, контролем дзета-потенциала при различных значениях рН и выбором подходящего диспергатора [14]. В результате добиваются образования мицелл в суспензии (рис. 1). Их появление возможно за счет действия сил электростатического взаимодействия керамических частиц, имеющих положительный или отрицательный поверхностный заряд, с противоположно заряженными ионами из объема раствора. При этом образуется двойной электрический слой (ДЭС), обеспечивающий взвешенное состояние керамических частиц и, соответственно, седиментационную и агрегативную устойчивость суспензии [15]. Сформирован-

ный ДЭС имеет определенный дзета-потенциал, возрастание которого способствует повышению устойчивости суспензии.

Для электростатической стабилизации суспензии на основе оксида алюминия используют электролиты, например цитрат диаммония [16–18]. При стерической стабилизации происходит отталкивание твердых частиц за счет адсорбированных молекул полимера. Для электростерической стабилизации используют полиэлектролиты, в состав молекул которых входят функциональные группы, способные к ионизации в растворе [17, 19–21].

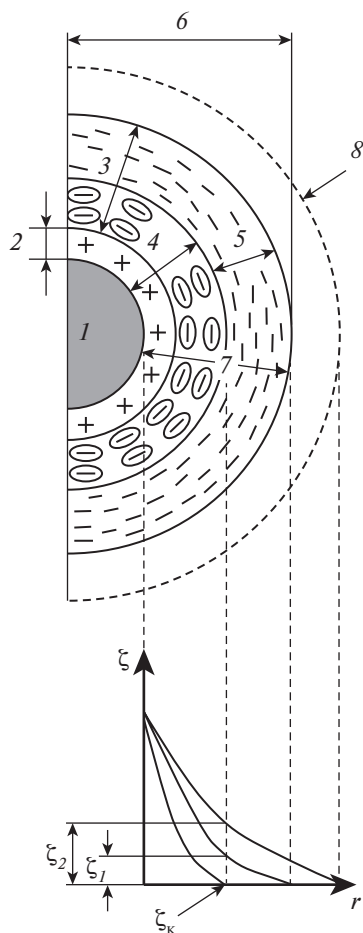


Рис. 1. Схематическое представление строения мицеллы и изменения величины дзета-потенциала в суспензии по мере удаления от поверхности керамической частицы: 1 – частица тонкодисперсного порошка, 2 – ионный слой, 3 – противоионный слой, 4 – адсорбционный слой, 5 – диффузный слой, 6 – мицелла, 7 – ДЭС, 8 – граница диффузного слоя при расширении ДЭС, ξ – электрокинетический потенциал (дзета-потенциал), r – расстояние от поверхности до частицы порошка.

В работе [22] для изготовления гранулированного порошка на основе оксида алюминия использовались суспензии, стабилизированные диспергаторами Dugam D 3005 (аммонийная соль акрилового гомополимера [23]), Darvan C (25%-ный водный раствор полиметакрилата аммония [24]), Dolapix CE 64 (цитрат этанол-аммония [25]). При введении Dolapix CE 64 керамические образцы после обжига обладали максимальными значениями плотности при минимальной линейной усадке.

Целью настоящей работы является разработка нового технологического подхода, обеспечивающего изготовление образцов керамического материала, соответствующего по составу промышленно производимой керамике ВК94-1, с повышенными электрофизическими и прочностными характеристиками. Для этого использовали метод РС высококонцентрированной водной суспензии на основе исходного порошка, а также проводили формование полученного гранулята одноосным полусухим прессованием с последующим ХИП полученных сырых заготовок и их спеканием на воздухе. Также в работе исследовали реологические свойства суспензии и гранулята, электрофизические свойства и прочность спеченной керамики и особенности ее микроструктуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления устойчивой водной суспензии для РС использовали минеральную керамическую порошковую смесь ВК94-1 следующего состава (мас. %): Al_2O_3 – 94,4, SiO_2 – 2,76, MnO – 2,35, Cr_2O_3 – 0,49), диспергатор Dolapix CE 64 фирмы Zschimmer&Schwarz GmbH&Co. KG CHEMISCHE FABRIKEN и связующее на основе водного раствора ПВС 16/1 высшего сорта ГОСТ 10779-78.

Суспензию получали за счет реализации следующей последовательности двух операций: помол минеральной смеси в дистиллированной воде в присутствии диспергатора до достижения среднего размера частиц порошка ~ 1 мкм и последующее добавление к измельченной смеси в водном растворе

ПВС. Данный процесс проводили в полиэтиленовом барабане с использованием в качестве помольных тел шаров из керамики ВК94-1 во избежание намола посторонних веществ.

Гранулированный порошок изготавливали методом РС на установке АТОМ-5 (ООО «Техно-центр») при скоростях вращения ротора от 6000 до 36000 об./мин.

Полученный гранулят прессовали в стальной пресс-форме под давлением 100 МПа (пресс СПЕСАС), затем прессовки помещали в латексные оболочки и проводили их дополнительное прессование в изостатическом прессе при давлении 225–300 МПа (пресс СІР 200/300-300).

Изготовленные прессованием образцы обжигали в камерной электропечи СНОЛ 12/16 на воздухе с изотермической выдержкой при температурах от 1500 до 1650°С.

В рамках проведенной экспериментальной работы использовали следующие методики.

Для определения среднего размера частиц применяли метод лазерной дифракции (Fritsch Analysette 22 NanoTec).

Дзета-потенциал ζ водной керамической суспензии измеряли с помощью прибора электроакустического спектрального анализа DT-1200 фирмы Dispersion Technology, Inc. Вязкость суспензии определяли с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда марки LVT, Brookfield Engineering Laboratories, Inc., погрешность не более 5%.

Насыпную плотность, угол естественного откоса и текучесть гранулированного порошка определяли по ГОСТ 19440-94 на воронке с диаметром отверстия 5 мм.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания (аЯ0.027.002 ТУ), массу образцов определяли на аналитических весах ОНАУС АР-210. Относительную линейную усадку рассчитывали, оценивая изменение габаритных размеров образцов после спекания с помощью цифрового штангенциркуля с точностью до 0.01 мм.

Предел прочности при изгибе определяли по трехточечной схеме нагружения образцов в форме балочек размером 3 × 4 × 50 мм на испытательной машине INSTRON 3382 (ГОСТ Р 57749-2017, ИСО 17138:2014). Испытание проводили, используя достоверную выборку образцов из 20 штук.

Для определения электрофизических характеристик керамики изготавливали образцы в форме дисков диаметром 40 мм и высотой 2 ± 0.5 мм, на шлифованную поверхность которых наносили электропроводящее покрытие.

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь определяли, измеряя эффективную добротность и индуктивность с помощью измерителя добротности Е4-4 по ОСТ 11 0446-87. Удельное объемное сопротивление керамического материала измеряли методом определения сопротивления постоянному току на terraомметре Е6-13А по ОСТ 11 027.006.

Морфологию гранулята, полученного в результате распыления, исследовали с помощью инвертированного оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer фирмы Carl Zeiss Microscopy GmbH и растровой электронной микроскопии (РЭМ, Tescan Vega II SBU, режим съемки – обратно отраженные электроны, напряжение 20 кВ).

Особенности структуры керамических образцов исследовали в поляризованном свете на аншлифах с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer и на изломах – РЭМ (Carl Zeiss Gemini 1540 EsB, режим съемки – обратно отраженные электроны, напряжение 20 кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение вязкости и седиментационно-агрегативной устойчивости водной керамической суспензии, используемой для получения гранулята методом РС. На основании предварительных исследований подтверждена перспективность использования ПВС в качестве временного технологического связующего при грануляции [26]. При этом установлено, что для получения сфериче-



Рис. 2. Внешний вид суспензий с различной концентрацией ПВС (2–4%) при 40%-ном содержании твердой фазы после их выдержки при комнатной температуре (24 ч) для определения седиментационной устойчивости.

ских частиц с наибольшей насыпной плотностью и наименьшим углом откоса необходимо увеличивать содержание твердой фазы – исходного керамического порошка (минеральной керамической смеси ВК94-1) в суспензии. В то же время повышение содержания твердой фазы более 50%¹ приводило к резкому росту вязкости суспензии и невозможности реализовать процесс распыления с помощью РС. Также зафиксировано, что увеличение содержания твердой фазы до 40% (при содержании ПВС от 2 до 4%) способствовало значительной агрегации частиц, что приводило к их ускоренной седиментации в суспензии (рис. 2).

Несмотря на то что ПВС является неионогенным поверхностно-активным веществом и, согласно литературным данным, снижает поверхностное натяжение раствора в широком диапазоне концентраций [27, 28], его применения было недостаточно для стабилизации суспензии. Вследствие этого для повышения агрегативной устойчивости керамической суспензии исследовали влияние диспергатора Dolapix CE 64 на величину ζ при введении в системы с высокой концентрацией твердой фазы. Экспериментально установлено, что оптимальное количество диспергатора составляло 0.25% (кривая 3 на рис. 3, кривая 1 на рис. 4). Также зафиксиро-

¹Здесь и далее мас. %.

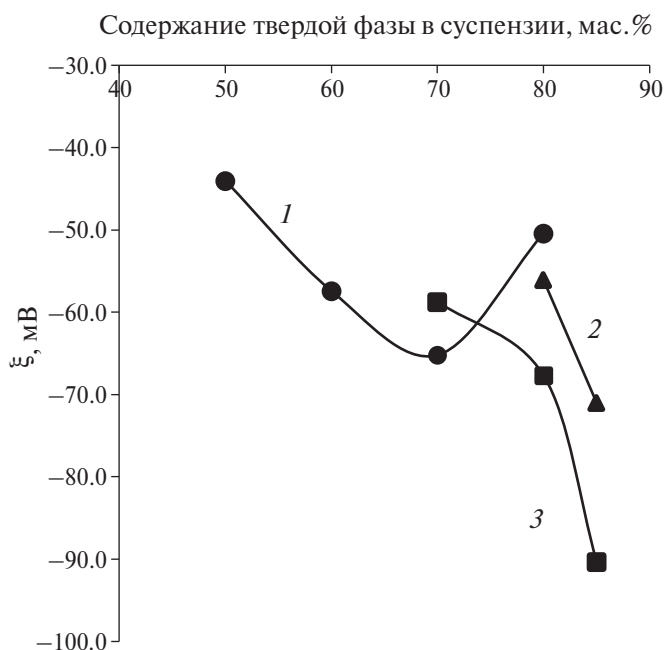


Рис. 3. Зависимости величины дзета-потенциала от содержания твердой фазы в суспензии: содержание Dolapix CE 64 0.5 (1), 0.35 (2), 0.25% (3).

вано, что агрегативная и седиментационная устойчивость высококонцентрированной суспензии (при содержании твердой фазы 80%) снижалась при одновременном присутствии в ней 2% ПВС и 0.25% диспергатора Dolapix CE64. В этом случае ее ζ увеличился с –68 до –49 мВ (кривая 2 на рис. 4).

По мере повышения содержания твердой фазы в суспензии наблюдали нелинейное

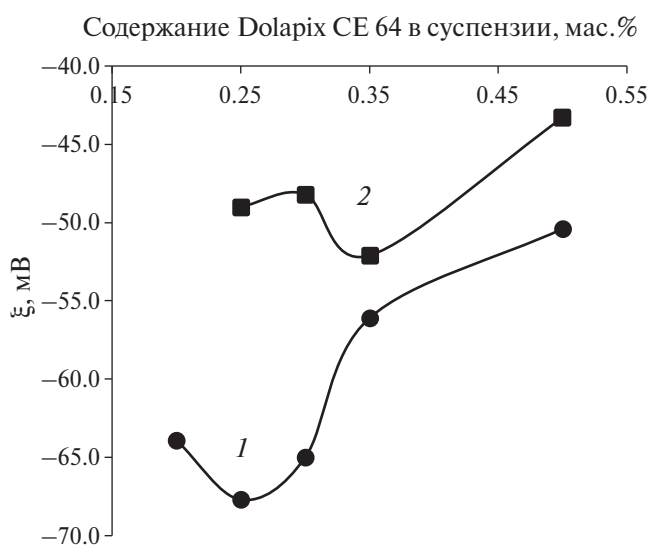


Рис. 4. Зависимости величины дзета-потенциала суспензии от содержания диспергатора Dolapix CE 64: 80% твердой фазы (1), 80% твердой фазы и 2% ПВС (2).

увеличение вязкости (рис. 5). При введении в суспензию 2.0% ПВС обнаружили более резкий рост вязкости по мере повышения содержания твердой фазы вследствие образования прочных структур или агрегатов частиц (кривая 3 на рис. 5).

Исследовали влияние количества диспергатора Dolapix CE 64 в суспензиях, содержащих 80 и 85% твердой фазы, на их вязкость (рис. 6). Для суспензии, содержащей 80% твердой фазы, минимальную вязкость получили при введении 0.25% Dolapix CE 64 (кривая 1 на рис. 6). Тогда как для суспензии с содержанием 85% твердой фазы, при сохранении указанного количества диспергатора, вязкость оставалась высокой (кривая 2 на рис. 6). Это свидетельствует о том, что поверхности частиц неравномерно покрыты адсорбированными молекулами Dolapix CE 64 [29].

В ходе исследования влияния концентрации ПВС на вязкость суспензии с содержанием твердой фазы 80% и диспергатора 0.25% установили, что по мере увеличения концентрации ПВС вязкость системы существенно повышается (рис. 7), что можно

объяснить усилением взаимодействия между макромолекулами связующего [30].

Тиксотропное поведение (снижение вязкости при механическом воздействии) высококонцентрированных суспензий при варьировании содержания твердой фазы от 80 до 85% и диспергатора от 0.2 до 0.35% (рис. 8) учитывали при выборе режимов РС.

Таким образом, на основании проведенного исследования установили, что наименьшей вязкостью обладает высококонцентрированная суспензия, в состав которой входят следующие ингредиенты: твердая фаза – 80%, ПВС – 1%, диспергатор – 0.25%, вода – остальное (кривая 4 на рис. 8). Приведенный состав суспензии является оптимальным, поэтому его использовали в дальнейшем для получения гранулята методом РС.

Изучение морфологии и технологических характеристик гранулированного порошка. Установлено, что при использовании суспензий, содержащих 40% твердой фазы, образуются гранулы с максимальной насыпной плотностью 0.83 г/см³ и минимальным углом естественного откоса 30°.

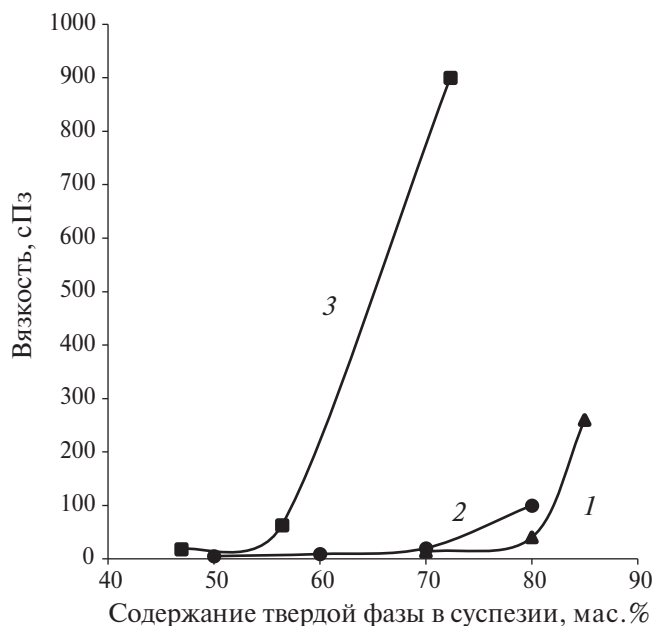


Рис. 5. Зависимости вязкости суспензии от содержания твердой фазы при фиксированном содержании диспергатора 0.25 (1), 0.5% (2), при совместном содержании 0.5% диспергатора и 2% ПВС (3).

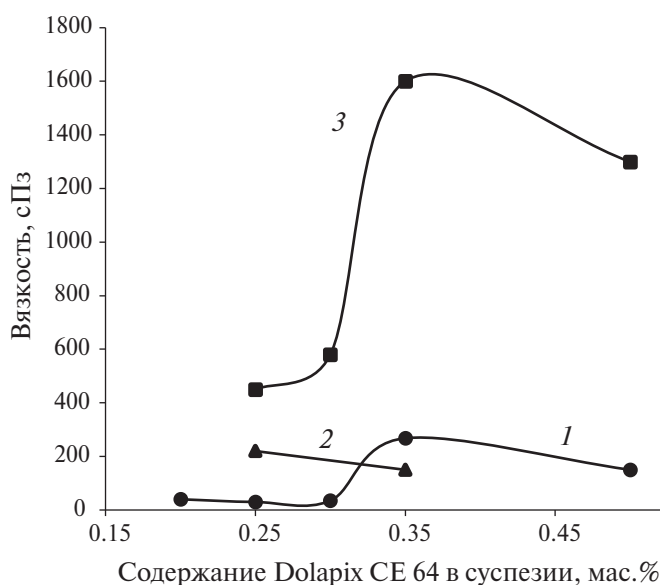


Рис. 6. Зависимости вязкости суспензии от содержания диспергатора при фиксированном содержании твердой фазы 80 (1), 85% (2), при совместном содержании 80% твердой фазы и 2% ПВС (3).

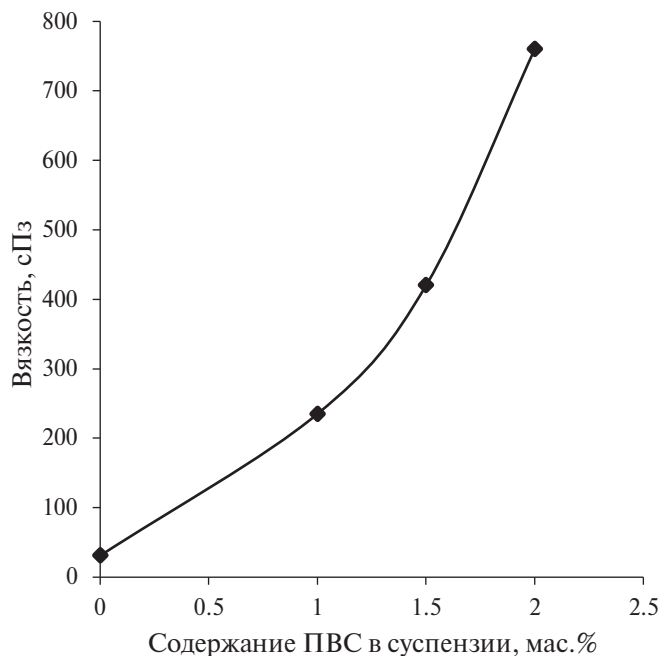


Рис. 7. Зависимость вязкости суспензии от содержания ПВС при фиксированном содержании 80% твердой фазы и 0.25% диспергатора.

Однако текучесть гранулята через воронку отсутствует из-за недостаточной насыпной плотности.

Морфология данного гранулята представлена на рис. 9. Видно, что полученные гранулы размером 10–70 мкм имеют округлую форму (1, 2, 3 на рис. 9), но их структура является “рыхлой” (6 на рис. 9). В некоторых гранулах присутствуют крупные поры размером до 10 мкм (5 на рис. 9).

С использованием оптимального состава суспензии (твердая фаза – 80%, ПВС – 1%, диспергатор – 0.25%, вода – остальное) получили высококачественный гранулят, содержащий плотные сферические гранулы (при этом фиксируется только незначительное количество несферических гранул и пылевидных частиц). Размер гранул в составе гранулята варьируется от 10 до 60 мкм (рис. 10), он характеризуется высокой текучестью (1.8 г/с) и насыпной плотностью (до 1.20 г/см³). Это делает данный гранулят пригодным для получения заготовок тонкостенных деталей сложной формы методом гидростатического прессования.

Изучение физических характеристик спеченной керамики. Электрофизические свой-

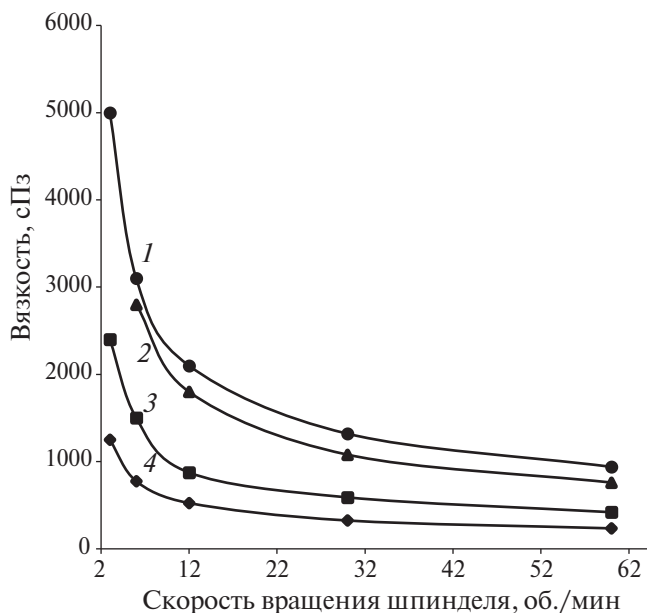


Рис. 8. Зависимости вязкости суспензии от скорости вращения шпинделя при совместном фиксированном содержании твердой фазы, диспергатора и ПВС соответственно: 85% + 0.35% + 2% (1), 80% + 0.25% + 2% (2), 80% + 0.2% + 1.5% (3), 80% + 0.25% + 1% (4).

ства образцов, полученных по разработанной технологии, сравнивали со свойствами керамики ВК94-1, изготовленной в промышленных условиях с использованием процесса горячего литья под давлением (табл. 1). При этом учитывали требования к вакуумплотной керамике, изложенные в технических условиях аЯ0.027.002 ТУ.

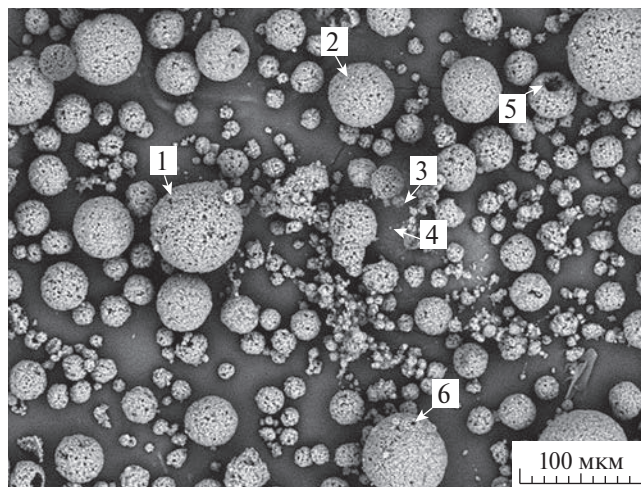


Рис. 9. Вид гранулята, полученного методом РС суспензии, содержащей следующие ингредиенты: твердая фаза – 40%, ПВС – 3%, вода – остальное (крупные гранулы 60–70 мкм) (1), средние 40–50 мкм (2), мелкие 7–10 мкм (3), субмикронная пылевидная фракция (4), крупная пора ~10 мкм (5), мелкая пора ~1 мкм (6).

Таблица 1. Результаты испытаний образцов керамики ВК94-1, изготовленных различными методами формования

Методы формования	Требования согласно ТУ	Горячее литье под давлением (промышленная технология)	Одноосное прессование + ХИП (разработанная технология)
Плотность, г/см ³	Не менее 3.65	3.75	3.81
Водопоглощение, %	Не более 0.02%	0.02	0.02
Предел прочности при изгибе, МПа	Не менее 240	266–306	380–420
Диэлектрическая проницаемость при температуре 25 ± 10°С	Не более 10.3	9.96	9.7
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 ⁶ Гц и температуре 25 ± 10°С	Не более 6×10 ⁻⁴	5.8×10 ⁻⁴	3.4×10 ⁻⁴
Удельное электрическое сопротивление при температуре 100 ± 5°С, Ом см	Не менее 1×10 ¹³	3.7×10 ¹⁴	5.3×10 ¹⁴
Линейная усадка, %	–	11.5	13.8

В сравнении с промышленными образцами керамики ВК94-1 для разработанных керамических образцов наблюдается снижение тангенса угла диэлектрических потерь (при частоте 10⁶ Гц) в 1.7 раза, незначительное уменьшение диэлектрической проницаемости с 9.96 до 9.7 и увеличение удельного сопротивления (при 100°С) в 1.4 раза.

Заметное улучшение электрофизических характеристик, вероятно, связано с ростом кажущейся плотности с 3.75 до 3.81 г/см³, высокой степенью гомогенности керамики и отсутствием микропор, содержащих газовые включения. Это особенно важно, так как в объеме таких включений происходит ионизация газа, что приводит к падению до-

(б)

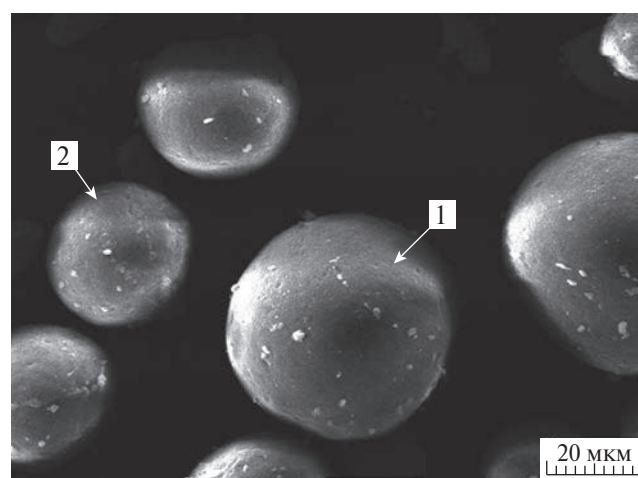
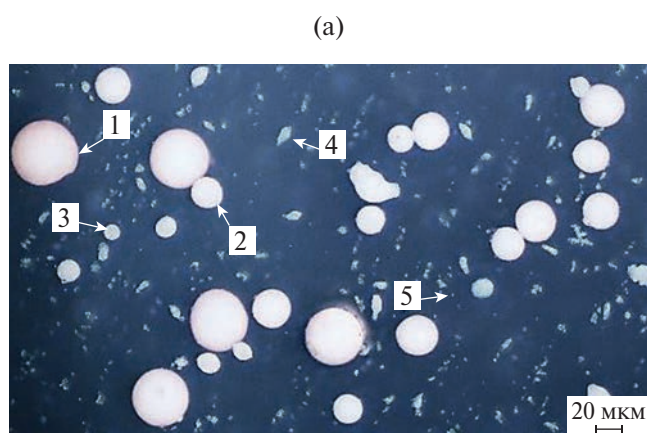


Рис. 10. Вид гранулята, полученного методом РС суспензии оптимального состава: твердая фаза – 80%, ПВС – 1%, диспергатор – 0.25%, вода – остальное; а – оптическая микроскопия, б – РЭМ; 1, 2, 3 – округлые высокоплотные крупные (50–60 мкм), средние (20–30 мкм) и мелкие (10 мкм) гранулы, 4 – осколки гранул 0.5–1.0 мкм (не более 0.5%), 5 – субмикронная пылевидная фракция.

бротности и снижению пробивного напряжения [31].

Линейная усадка спеченных образцов разработанной керамики (13.8%) несколько превышает усадку промышленной керамики (11.5%), что можно объяснить более высокой диффузионной активностью гранулированного порошка при спекании в составе разработанной керамики.

В результате испытания достоверной выборки образцов (20 шт.) установлено, что предел прочности при изгибе разработанной керамики составляет 380–420 МПа. Данный показатель в 1.4 раза превышает прочность промышленных образцов керамики ВК94-1. Это также объясняется высокой степенью гомогенности разработанной керамики,

в значительной степени лишенной микродефектов – концентраторов напряжений.

Особенности структуры спеченной керамики. Анализ структуры образцов разработанной керамики показал, что она существенно отличается от структуры промышленной керамики ВК94-1 при идентичности их химического состава. Для разработанной керамики характерны: отсутствие скопленных стеклофазы (1 на рис. 11а) и крупных пор (3 на рис. 11а), равномерная окраска корундовой фазы и мелкокристаллическое строение (размеры кристаллитов 1–5 мкм) (рис. 12б).

Это достигается благодаря высокой степени однородности распределения всех компонентов в составе гранулята и гомоген-

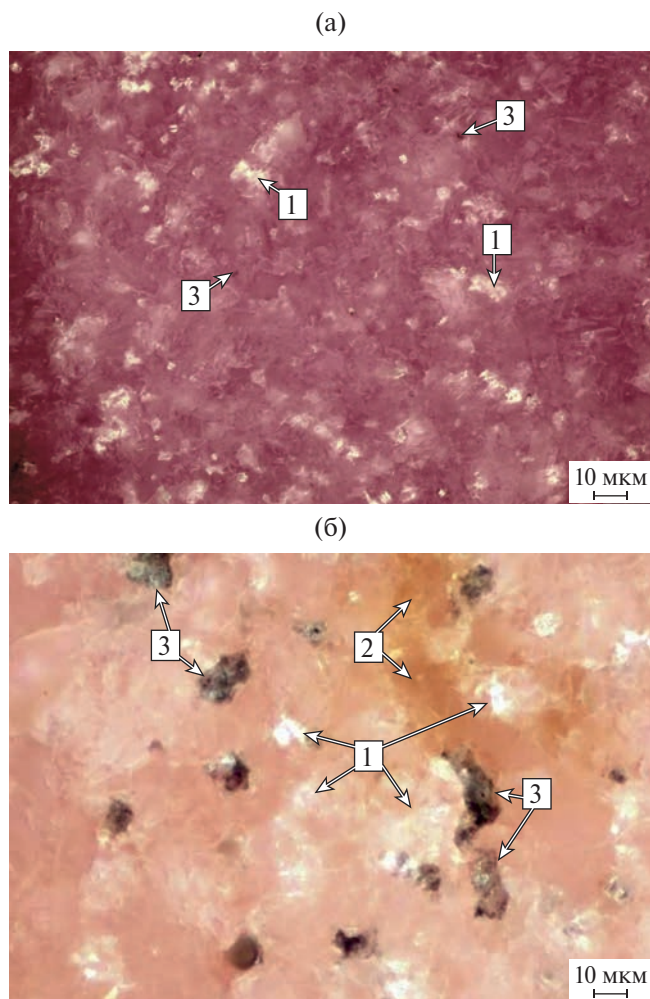


Рис. 11. Вид структуры разработанной (а) и промышленно производимой керамики ВК94-1 (б) с поверхности шлифа в отраженном свете: 1 – стеклофаза, 2 – неравномерная окраска, 3 – пора.

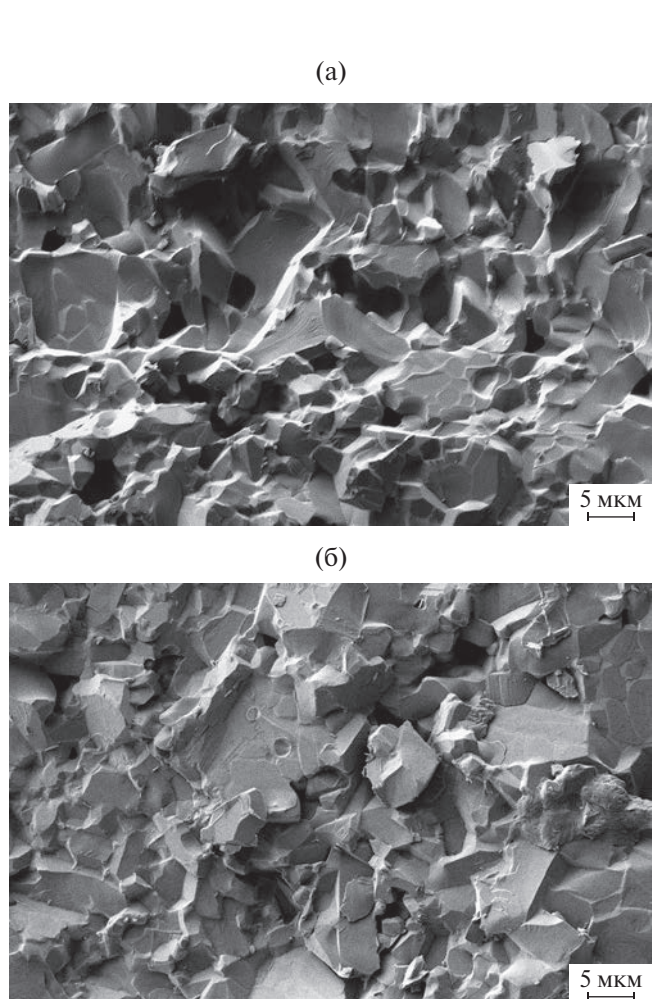


Рис. 12. Вид структуры разработанной (б) и промышленно производимой керамики ВК94-1 (а) с поверхности излома.

ной структуре материала вследствие его равномерного уплотнения на стадии гидростатического прессования и в процессе усадки при спекании.

При этом для промышленной керамики ВК94-1 наблюдаются неравномерно распределенные скопления стеклофазы (1 на рис. 11б), неоднородная окраска (2 на рис. 11б), а также наличие крупных пор (3 на рис. 11б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый технологический подход, позволяющий изготавливать керамику состава ВК94-1. Он основан на использовании метода РС высококонцентрированной водной суспензии из минеральной порошковой керамической смеси (ВК94-1) для получения из нее гранулята, а также на применении комбинированного способа его формования, включающего одноосное полусухое прессование и последующее ХИП.

Установлен оптимальный состав высококонцентрированной водной суспензии (твердая фаза – 80%, ПВС – 1%, диспергатор – 0.25%, вода – остальное), позволяющий получать высококачественный гранулят, содержащий плотные сферические гранулы (10–60 мкм), с повышенной реологией (насыпная плотность гранулята – 1.20 г/см³, его текучесть – 1.8 г/с).

Определены основные технологические параметры процесса изготовления разработанной керамики: одноосное полусухое прессование гранулята (100 МПа), последующее ХИП заготовки (225–300 МПа) и ее спекание на воздухе (1500–1650°C), обеспечивающие получение высокоплотного материала (относительная плотность – 98.7%) с гомогенной мелкокристаллической (1–5 мкм) структурой.

Показано, что разработанный керамический материал, соответствующий по составу промышленной керамике ВК94-1, характеризуется повышенной прочностью (380–420 МПа) и улучшенными электрофизическими свойствами (диэлектрическая проницаемость – 9.7, тангенс угла диэлек-

трических потерь – 3.4×10^{-4} , удельное объемное сопротивление – 5.3×10^{14} Ом см).

Данные характеристики значительно превышают свойства промышленно производимой керамики ВК94-1. Полученную в ходе проведенных исследований керамику с улучшенными электрофизическими характеристиками можно рекомендовать, к примеру, для увеличения выходной мощности, повышения рабочих частот, роста надежности и долговечности усилительных и генераторных приборов, работающих при сверхвысоких частотах [32].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубева И.Е., Атапин А.А. Разработка керамического материала на основе Al_2O_3 с улучшенными характеристиками и технологии его изготовления // Наука и технологии. Т. 1: Материалы XLII Всероссийской конференции, посвященной 75-летию Государственного ракетного центра им. Академика В.П. Макеева. М.: РАН, 2022. С.113–120.
2. Голубева И.Е., Атапин А.А. Разработка технологии холодного изостатического прессования керамического материала на основе Al_2O_3 // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022): Материалы международной научно-практической конференции. Симферополь: Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского, 2022. С. 210–216. EDN: UMNRRKZ
3. Gerlei V. et al. Manufacturing of Large Size and Polished Ceramic Pistons by Cold Isostatic Pressing // Hung. J. Ind. Chem. 2023. V. 51. № 1. P. 29–34. <https://doi.org/10.33927/hjic-2023-05> EDN: NCOZGX
4. Kondo N. et al. Comparison of alumina granules prepared by freeze granulation drying and spray drying // J. Ceram. Soc. Jpn. 2020. V. 128. № 11. P. 922–926. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20041>
5. Raju P. et al. Investigations on colloidal and dry formed alumina parts under pressure and

- pressure-less conditions // *Process. Appl. Ceram.* 2022. V. 16. № 2. P. 160–166.
<https://doi.org/10.2298/pac2202160r> EDN: GUHVVS
6. *Stunda-Zujeva A., Irbe Z., Berzina-Cimdina L.* Controlling the morphology of ceramic and composite powder obtained via spray drying – a review // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 15. P. 11543–11551.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.023>
 7. *Голубева И.Е., Ситников А.И., Гордиенко А.Н.* Исследование формообразующих технологий при изготовлении деталей из электровакуумной керамики ВК94-1 // *Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2024 (ICMSSTE 2024): Материалы международной научно-практической конференции.* Симферополь: Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, 2024. С. 82–87. EDN: IUCOHZ
 8. *Afaran M.S., Samimi A., Yekta E.B.* Synthesis of alumina granules by high shear mixer granulator: Processing and sintering // *Powder Technol.* 2013. V. 237. P. 32–40.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.01.007>
 9. *Behera P.S., Sarkar R., Bhattacharyya S.* Nano alumina: A review of the powder synthesis method // *Interceram.* 2016. V. 65. P.10–16.
<https://doi.org/10.1007/BF03401148>
 10. *Nampi P.P., Kume S., Hotta Y., Watari K., Itoh M., Toda H., Matsutani A.* The effect of polyvinyl alcohol as a binder and stearic acid as an internal lubricant in the formation, and subsequent sintering of spray-dried alumina // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. № 8. P. 3445–3450.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.149>
 11. *Wiśniewska M., Chibowski S., Urban T., Sternik D.* Investigation of the alumina properties with adsorbed polyvinyl alcohol // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. 103(1). P. 329–337.
 12. *Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д.* Композиционные материалы. М: Юрайт, 2019. 253 с. EDN: EEZLNW
 13. *Davies J., Binner J.* The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20 (10). P. 1539–1553.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00012-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00012-1) EDN: ASCOIE
 14. *Пузырев И.С., Иванов М.Г., Крутикова И.В.* Физико-химические свойства нанопорошков Al_2O_3 и Y_2O_3 , полученных методом лазерного синтеза, и их водных дисперсий // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 7. С. 1504.
 15. *Зимон А.Д.* Коллоидная химия: Учебник для вузов. – 3-е изд., доп. и исправл. М.: Агар, 2003. 320 с.
 16. *Huisman W., Chartier T., Gauckler L.J.* Alumina of high reliability by centrifugal casting // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1995. V. 15. № 9. P. 811–821.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00053-W](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00053-W)
 17. *Briscoe B.J., Khan A.U., Luckham P.F.* Optimizing the dispersion on an alumina suspensions using commercial polyvalent electrolyte solution // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. № 14. P. 2141–2147.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(98\)00147-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(98)00147-2)
 18. *Tari G., Ferreira J.M.F., Lyckfeldt O.* Influence of the stabilizing mechanism and solid loading on slip casting of alumina // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. № 5. P. 479–486.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00159-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00159-3)
 19. *Mei S., Yang J., Ferreira J.M.F.* Comparison of dispersants performance in slip casting of cordierite-based glass-ceramics // *Ceram. Int.* 2003. V. 29. № 7. P. 785–791.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00231-6)
 20. *Cesarano J. III., Aksay I.A., Bleier A.* Stability of aqueous $\alpha-Al_2O_3$ suspensions with Poly (methacrylic acid) polyelectrolyte // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. № 4. P. 250–255.
 21. CN101898894. Патент Китайской Народной Республики. Method for preparing beta- Al_2O_3 precursor powder by spray drying taking water as medium: МПК С 04 В 35/10, С 04 В 35/626 / Zhonghua Gu; заявитель и патентообладатель Shanghai Inst Ceramics, Shanghai Municipal Elec Power. № 20101010166419; заявл. 29.04.2010; опубл. 01.12.2010, 10 с.
 22. *Tsetsekou A., Agrafiotis C., Miliadis A.* Optimization of the rheological properties of alumina slurries for ceramic processing applications. Part I: Slip-casting // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. V. 21. № 3. P. 363–373.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00185-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00185-0)
 23. *Pietrzak E. et al.* Colloidal processing of Al_2O_3 and BST materials: Investigations of thermal stability and decomposition of green bodies //

- J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 30. P. 365–376.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6401-6>
24. *Manjula S. et al.* A sedimentation study to optimize the dispersion of alumina nanoparticles in water // *Ceramica*. 2005. V. 51. P. 121–127.
25. *Rao S.P., Tripathy S.S., Raichur A.M.* Disperdion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64 // *Colloids Surf., A*. 2007. V. 302. № 1–3. P. 553–558.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.03.034>
26. *Голубева И.Е. и др.* Исследование реологических характеристик суспензии для распылительной сушки при изготовлении керамики ВК94-1 // *Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023 (ICMSSTE 2023)*. 2023. С. 153–165.
27. *Алексеева С.В. и др.* О растворной системе поливиниловый спирт – вода // *Актуальные проблемы и достижения в естественных и математических науках: сб. науч. трудов по итогам междунар. научно-практ. конф.* 2015. С. 67–72.
28. *Ищенко А. В. и др.* Разработка критерия сравнительной оценки неионогенных ПАВ как эмульгаторов дисперсных систем // *Успехи современного естествознания*. 2018. № 8. С. 18–23.
29. *Stochero N.P., de Moraes E.G., de Oliveira A.P.N.* Influence of wet foam stability on the microstructure of ceramic shell foams // *Open Ceram.* 2020. V. 4. P. 100033.
<https://doi.org/10.1016/j.oceram.2020.100033>
30. *Вшивков С.А., Русинова Е.В.* Реологические свойства системы поливиниловый спирт–вода в магнитном поле // *Polym. Sci. Ser. A*. 2023. V. 65. № 1. P. 5–11.
<https://doi.org/10.31857/S2308112023700311>
31. *Андрианов Н. Т. и др.* Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Под ред. Гузмана И.Я. М.: ООО Риф “Стройматериалы”, 2012. 496 с.
32. *Батыгин В.Н. и др.* Вакуумплотная керамика и ее спаи с металлами / Под ред. Девяткова Н.Д. М.: Энергия, 1973. 408 с.

УДК 538.913: 536.21

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ С НАНОПОЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2024 г. С. Н. Каллаев^{1, *}, А. Г. Бакмаев¹, З. М. Омаров¹, К. Борманис²¹Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, ул. М. Ярагского, 94, Махачкала, 367005 Россия²Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga Street, 8, Riga, LV-1063 Latvia

*e-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в редакцию 21.06.2024 г.

После доработки 11.09.2024 г.

Принята к публикации 11.09.2024 г.

Исследованы теплофизические свойства релаксорного мультиферроика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ в интервале температур 150–800 К. Обнаружены аномалии теплоемкости, термодиффузии и теплопроводности в области размытого сегнетоэлектрического перехода при $T_C \approx 275$ К, температуры Бернса $T_B \approx 690$ К и промежуточной температуры $T^* \approx 380$ К. Установлено, что аномальное поведение теплоемкости в области температур 200–700 К обусловлено трехуровневыми состояниями (аномалия Шоттки). Рассмотрены доминирующие механизмы теплопереноса фононов мультиферроика с нанополярной структурой. Отмечено, что аномальное поведение теплофизических свойств в области температур $T_B > T > T_C$ обусловлено ростом и изменениями, происходящими в системе реориентируемых нанополярных областей. Показано, что исследования теплофизических свойств позволяют определить все характерные для сегнеторелаксоров температуры, связанные с возникновением и температурной эволюцией нанополярной структуры. Результаты исследований обсуждаются совместно со структурными данными.

Ключевые слова: теплоемкость, термодиффузия, теплопроводность, сегнеторелаксоры, мультиферроики, фазовые переходы

DOI: 10.31857/S0002337X24090102, EDN: LLLXO

ВВЕДЕНИЕ

Релаксорные сегнетоэлектрики и мультиферроики на основе твердых растворов $\text{PbV}'_{0.5}\text{V}''_{0.5}\text{O}_3$ с перовскитной структурой привлекают большое внимание благодаря присущей им химической неоднородности и связанными с этим локальными структурными искажениями из-за разницы в ионных зарядах и радиусах между различными типами катионов В-позиции [1]. Одним из классических модельных объектов для изучения таких материалов является перовскит ферротанталат свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PFT). Ферротанталат свинца представляет интерес как сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом и как объект, в котором возникает антиферромагнитное (ферромагнитное) упо-

рядочение. Сегнетомагнетики обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением и относятся к перспективным материалам для функциональной электроники.

При комнатной температуре PFT имеет кубическую симметрию $Pm\bar{3}m$, а ионы Fe^{3+} и Ta^{5+} статистически распределены по положениям В-решетки перовскита [2, 3]. Изменение симметрии PFT в широком температурном диапазоне исследовалось в ряде работ методом рентгеновской и нейтронной дифракции [4–6]. Исследования показывают, что в PFT реализуется следующая последовательность фазовых переходов: из кубической ($Pm\bar{3}m$) при $T_{C1} \approx 270$ К в тетрагональную сегнетофазу ($P4mm$), затем при

$T_{C2} \approx 220$ К в низкотемпературную моноклинную сегнетофазу (Cm) [4, 7] и в области температуры $T_N \approx 190$ К переход в антиферромагнитную фазу [2, 8, 9]. Такая же последовательность смены фаз – кубическая → тетрагональная → моноклинная – наблюдается и в изоструктурном соединении $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) [10].

Как известно, характерными особенностями релаксоров [11, 12] являются размытие в широком интервале температур аномалии диэлектрической проницаемости ϵ (и теплоемкости), существенная зависимость температуры ее максимума T_{max} от частоты измерительного поля и размытый фазовый переход. Диэлектрические исследования PFT демонстрируют типичное для релаксоров поведение с размытым частотно-зависимым максимумом диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при $T_{max} \approx 243$ К и некоторые особенности в поведении зависимости $\epsilon(T)$ при $T \approx 210$ К, что соответствует спонтанному переходу от релаксорного к нормальному сегнетоэлектрическому состоянию [2, 13–15].

Считается, что полярные нанообласти, являющиеся важной микроскопической чертой релаксоров, играют существенную роль в разных макроскопических свойствах. Температуру, при которой зарождаются динамические нанополярные области (которые нарушают дальний порядок), называют температурой Бернса T_B [16], она обычно выше на несколько десятков и даже сотен градусов T_{max} . Для известных сегнеторелаксоров на основе свинца T_B регистрировалась в интервале 600–750 К [17–19]. В процессе охлаждения при $T < T_B$ нанополярные области начинают взаимодействовать между собой и при некоторой так называемой промежуточной температуре T^* происходит их объединение в более крупные (соответствующие локальному или наномасштабному фазовому переходу) и долгоживущие полярные области [18–21]. Дальнейшее охлаждение может приводить к замораживанию этих дипольных областей в неэргодическое состояние, т.е. к образованию кластерного стекла (которое в литературе также называют “стеклоподобной дипольной фазой”) [12].

На основе анализа различных экспериментальных данных сегнеторелаксорной керамики $PbV'_{0.5}V''_{0.5}O_3$ можно построить следующую последовательность особых температурных точек (которые обусловлены изменениями структуры) $T_B > T^* > T_{max}$ и T_C .

Исследованию физических свойств мультиферроика PFT с помощью различных методов посвящено достаточно большое количество работ. Однако различные экспериментальные результаты и их интерпретация разными авторами далеко не всегда согласуются друг с другом. Более того, мало исследований этих материалов в области высоких температур. В частности, это может быть связано с их высокой проводимостью в области повышенных температур, когда эффекты структурных изменений не так заметны. Поэтому остается открытым вопрос об изменении физических и структурных характеристик, о существовании фазовых переходов в PFT при высоких температурах.

Исследования теплоемкости в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии различной природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах. Процессы переноса тепла в PFT в широком интервале температур до настоящего времени, насколько нам известно, не исследованы.

Цель данной работы – исследование теплофизических параметров (теплоемкости, теплопроводности, термодиффузии) $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ в широкой области температур 150–800 К для получения дополнительной информации о физических процессах в этих материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамика $PbFe_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ была получена с использованием обычной керамической технологии. Ферротанталат свинца в виде порошка синтезирован из соответствующих оксидов методом термохимической реакции в твердой фазе. Исходный материал с этанолом гомогенизировали в агатовых шаровых мельницах в течение 24 ч, высушивали и прокаливали при 1000°C в течение 1 ч, после чего повторно прокаливали в течение 4 ч

при той же температуре. Керамику спекали при 1150°C в течение 1 ч. Рентгенодифракционные измерения при комнатной температуре показали, что образцы являются однофазными и имеют кубическую (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структуру перовскита [15].

Исследования термодиффузии и теплопроводности проводили методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH (Германия). Образец представлял собой плоскопараллельную пластину диаметром 12.7 и толщиной 1 мм. Скорость изменения температуры 5К/мин. Теплопроводность рассчитывали по формуле $\lambda = \eta C_p \rho$, где η – термодиффузия (температуропроводность), ρ – плотность образца, C_p – теплоемкость. Теплоемкость измеряли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 4 и толщиной 1 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований теплоемкости C_p сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ в интервале температур 150–800 К представлены на рис. 1 и 2. Видно, что на температурных зависимостях теплоемкости PFT наблюдается характерная для сегнеторелаксоров размытая аномалия в области фазового пе-

рехода при $T \approx 200\text{--}380$ К. Температура максимума теплоемкости в области размытого перехода $T_{max} \approx 275$ К почти совпадает с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_C \approx 270$ К), определенной на основании рентгеновской и нейтронной дифракции [4–6], и соответствует переходу из кубической $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную фазу $P4mm$. Следует отметить, что температура максимума C_p , при которой реализуется состояние с образованием полярных доменов, не совпадает с температурой максимума диэлектрической проницаемости $T_{max} \approx 245$ К для этих же образцов [15].

При 690 К на зависимостях $C_p(T)$ мультиферроика PFT наблюдается слабая аномалия, характерная для фазовых превращений. Возможно, в этой области температур в релаксорной керамике PFT начинают возникать нанополярные области, т.е. при $T_B \approx 690$ К начинается фазовый переход, который приводит к ромбоэдрическому искажению решетки в локальных наноразмерных областях и появлению в них поляризации. Однако корреляционная длина таких областей очень мала, и макроскопическая поляризация не возникает. В нашем случае аномальное поведение теплоемкости PFT, которое экспериментально начинает наблюдаться в области 690 К, действительно совпадает с областью температур $T \approx 600\text{--}750$ К,

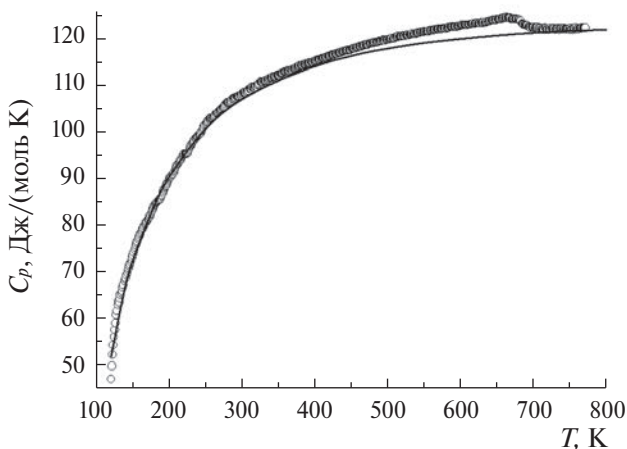


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_p сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (сплошная линия – результат аппроксимация фоновой теплоемкости функцией Дебая).

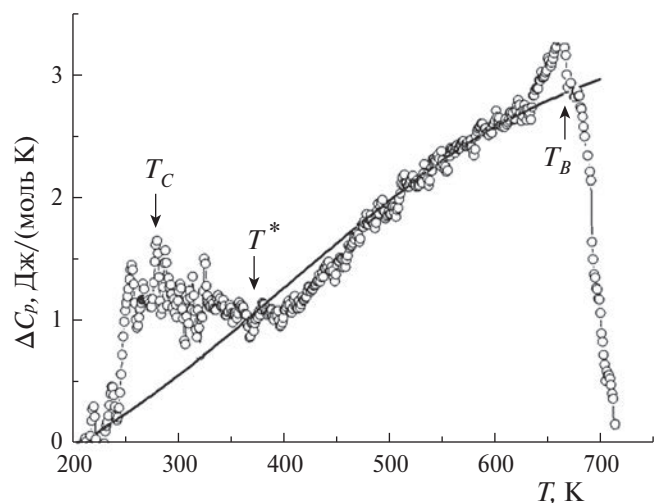


Рис. 2. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости ΔC_p сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (сплошная линия – результат аппроксимации выражением (1)).

в которой регистрировалась температура Бернса T_B для сегнеторелаксорной керамики $\text{PbV}'_{0.5}\text{V}''_{0.5}\text{O}_3$ на основе свинца [17–19].

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад, который может приводить к различию изобарной C_p и изохорной C_V теплоемкостей в области высоких температур. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить по экспериментальным данным сжимаемости (K_T) и коэффициента теплового расширения (α): $C_p - C_V = V\alpha^2 T / K_T$, где V – молярный объем. Данные по сжимаемости PFT, насколько нам известно, в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фононную теплоемкость использовали значения коэффициента теплового расширения для PFN [23] и модуля объемной сжимаемости сегнетокерамики $\text{PrZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ [24], родственных PFT. Рассчитанный ангармонический вклад в фононную теплоемкость PFT при 700 К составил примерно 1.0 Дж/(моль К), т.е. менее 1% от общей теплоемкости. Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фононной теплоемкости различие между C_p и C_V можно не принимать во внимание. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового расширения оксидной керамики.

Для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фононного и аномального вкладов использована простая модель, описывающая фононную теплоемкость PFT функцией Дебая $C_0 \sim D(\Theta_D/T)$, где Θ_D – характеристическая дебаевская температура [7]. Анализ данных по теплоемкости PFT при низких температурах дает величину $\Theta_D \approx 520$ К. Результаты обработки решеточной теплоемкости функцией Дебая показаны на рис. 1 сплошной линией. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости с рассчитанной по модели Дебая показывает, что имеет место отклонение, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости в PFT. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ показана на рис. 2.

Избыточная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононной теплоемкостью $\Delta C_p = C_p - C_0$. Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний, разделенных энергетическими барьерами ΔE_1 и ΔE_2 . Это могут быть атомы одного типа или группа атомов, разделенных барьерами ΔE_1 , ΔE_2 и имеющих три структурно-эквивалентные позиции [25]. В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях [26]

$$\Delta C_p = (kT^2)^{-1} (\langle \Delta E_i \rangle - \langle \Delta E_i \rangle^2).$$

Выражение для теплоемкости Шоттки для трехуровневой модели (для произвольной массы вещества) имеет вид [27]:

$$\Delta C_p = \nu R [D_1 (\Delta E_1 / kT)^2 \exp(-\Delta E_1 / kT) + D_2 (\Delta E_2 / kT)^2 \exp(-\Delta E_2 / kT)] / [1 + D_1 \exp(-\Delta E_1 / kT) + D_2 \exp(-\Delta E_2 / kT)]^2, \quad (1)$$

где ν – число молей вещества, R – универсальная газовая постоянная, D_1 и D_2 – отношение кратностей вырождения уровней. Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2), и экспериментально выделенной аномальной теплоемкости ΔC получены модельные параметры: $D_1 = 1.257$, $D_2 = 29.435$ и $\Delta E_1 = 0.324$, $\Delta E_2 = 0.933$ эВ. Согласно экспериментально полученной теплоемкости $\Delta C(T)$ с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры по формуле (2) достаточно хорошее (рис. 2).

Таким образом, анализ температурной зависимости теплоемкости и ее избыточной части для мультiferроика PFT позволяет заключить, что в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ в интервале температур 200–690 К наблюдается размытый сегнетоэлектрический фазовый переход, а дополнительный вклад в теплоемкость в области 200–690 К можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний.

На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости термодиффузии η и теплопро-

водности λ образцов PFT в интервале температур 290–800 К. На зависимостях $\eta(T)$ и $\lambda(T)$ наблюдается аномальное поведение в областях $T \approx 380$ К и $T_B \approx 690$ К. Возможно, при $T^* \approx 380$ К происходит объединение нанопольярных областей в более крупные и долгоживущие дипольные области, поскольку во всех известных релаксорных сегнетоэлектриках на основе Рb температура T^* находится выше T_C ($T_B > T^* > T_C$) в интервале 350–570 К (в ряде работ изменения при T^* называют “наномасштабным фазовым переходом”) [17–19, 28].

Для анализа температурных зависимостей теплопроводности и термодиффузии рассчитаем длину свободного пробега фонона l_{ph} , используя известное соотношение $\eta = (1/3)v_s l_{ph}$ и выражение Дебая для теплопроводности фононов $\lambda_{ph} = (1/3)C_V v_s l_{ph}$ (где λ_{ph} – теплопроводность, C_V – теплоемкость единицы объема, v_s – скорость звука). Величины η , λ_{ph} и C_p ($C_p \approx C_V$) определяются из эксперимента, данные скорости звука взяты из работы [29]. Независимые оценки l_{ph} из измерений теплопроводности и термодиффузии для PFN приводят к одной и той же величине $l_{ph} \sim 3.5\text{--}4.5\text{ \AA}$ (см. вставку на рис. 3). Таким образом, можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов, размеры которых составляют порядка нескольких микрон, т.к. $l_{ph} \ll d$, где d – средний размер гранул. Отсюда можно предположить, что структурные искажения

(т.е. центры рассеяния), ограничивающие длину свободного пробега фононов в PFT, имеют величину порядка постоянной решетки. В качестве таких центров рассеяния могут выступать дефекты, локальные искажения решетки, которые существенно изменяются при фазовых превращениях. Такие искажения могут сыграть существенную роль в ограничении фононного теплопереноса в этих материалах.

Как видно из рис. 3, 4, в области температур размытого сегнетоэлектрического перехода $T_{\text{КОМН}} < T < T^*$ ($T^* > T_C$) при нагревании PFT наблюдается небольшое увеличение термодиффузии и теплопроводности, которое обычно характерно для аморфных и стеклообразных тел. Можно предположить, что такое поведение коэффициента теплопроводности в области 275–380 К объясняется распадом сегнетоэлектрических доменов на разупорядоченные диполи, которые можно рассматривать как дефекты кристаллической решетки и на которых происходит рассеяние фононов, участвующих в процессе переноса тепла. При приближении к T^* их число и размеры уменьшаются, что приводит к увеличению длины свободного пробега фонона и, соответственно, увеличению теплопроводности и термодиффузии.

Как видно из рис. 3, в области температур $T^* < T < T_B$ при нагревании PFT наблюдается заметное уменьшение коэффициен-

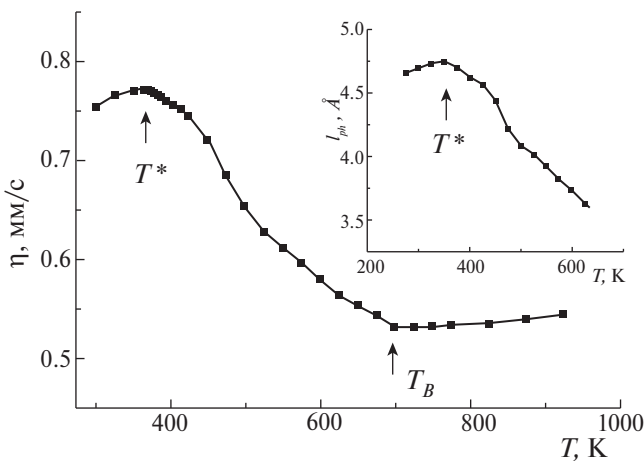


Рис. 3. Температурная зависимость термодиффузии η сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$; на вставке – температурная зависимость длины свободного пробега фонона.

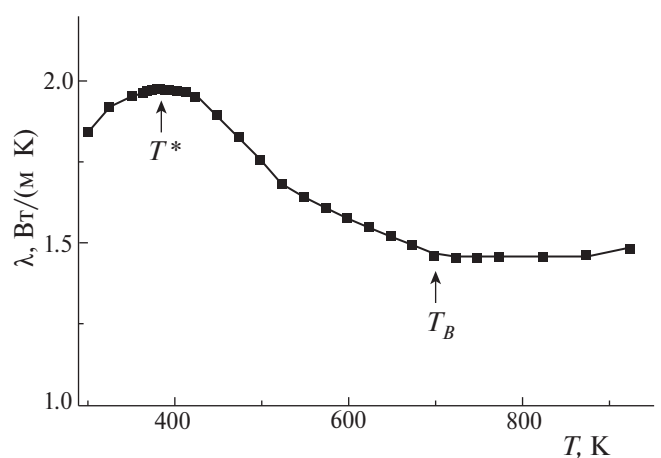


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности λ сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$.

тов термодиффузии и теплопроводности до температуры T_B , которое может быть обусловлено усилением распада выше T^* долгоживущих статических полярных областей на более мелкие динамические нанополярные области с ростом температуры. Электростатическое взаимодействие таких случайным образом ориентированных локальных поляризованных наноразмерных областей создает в окружающей параэлектрической среде сложную картину механических напряжений [30], что приводит к искажениям структуры и, соответственно, к увеличению количества центров рассеяния фононов. Согласно структурным данным [19, 31, 32], этими центрами могут быть искажения параметров решетки (и изменения объема элементарной ячейки), вызванные полярными сдвигами сегнетоактивных катионов Pb^{2+} и Ta^{5+} , и смещения атомов кислорода от своих исходных позиций в области температур $T^* < T < T_B$. При $T > T_B \approx 690$ К нанополярные области (полярные сдвиги сегнетоактивных катионов Pb и Ta) исчезают, что приводит к существенному уменьшению искажений решетки, т.е. центров рассеяния, и, соответственно, к росту длины свободного пробега фононов и увеличению термодиффузии и теплопроводности в области $T > T_B$ (см. рис. 3, 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теплофизических исследований обнаружены характерные для сегнеторелаксоров аномалии теплофизических свойств в области размытого сегнетоэлектрического фазового перехода при температурах: Бернса $T_B \approx 690$ К, “наномасштабного” перехода $T^* \approx 380$ К и $T_C \approx 275$ К.

Установлено, что аномальное поведение теплоемкости в области температур 200–700 К обусловлено трехуровневыми состояниями (аномалия Шоттки). Анализ проведенных исследований совместно с литературными данными структурных исследований позволяет предположить, что в качестве основного механизма рассеяния фононов в релаксорном PFT выступают локальные искажения кристаллической

решетки, вызванные полярными сдвигами катионов Pb^{2+} и Ta^{5+} , смещения атомов кислорода от своих исходных позиций и возникающие вследствие этого нанополярные области.

Показано, что исследования теплофизических свойств позволяют определить все характерные для сегнеторелаксоров температуры, связанные с возникновением и температурной эволюцией нанополярной структуры.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bokov A.A., Ye Z.-G.* Recent Progress in Relaxor Ferroelectrics with Perovskite Structure // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. № 1. P. 31–52. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7>
2. *Nomura S., Takabayashi H., Nakagawa T.* Dielectric and Magnetic Properties of $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1968. V. 7. № 6. P. 600. <https://doi.org/10.1143/JJAP.7.600>
3. *Martinez R., Palai R., Huhtinen H., Liu J., Scott J.F., Katiyar R.S.* Nanoscale Ordering and Multiferroic Behavior in $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 134104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.134104>
4. *Lampis N., Sciau Ph., Lehmann A.G.* Rietveld Refinements of the Paraelectric and Ferroelectric Structures of $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ // *J. Phys. Condens. Matter.* 2000. V. 12. № 11. P. 2367–2378. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/11/303>
5. *Lehmann A.G., Kubel F., Schmid H.* The Disordered Structure of the Complex Perovskite $Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$ // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. V. 9. № 39. P. 8201–8212. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/39/006>
6. *Lehmann A.G., Sciau Ph.* Ferroelastic Symmetry Changes in the Perovskite $PbFeY_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ // *J. Phys. Condens. Matter.* 1999. V. 11. № 5. P. 1235. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/5/011>
7. *Raevski I.P., Molokeev M.S., Misyul S.V., Eremin E.V., Lazhevich A.V., Kubrin S.P., Sarichev D.A., Titov V.V., Chen H., Chou C.C.,*

- Raevskaya S.I., Malitskaya M.A.* Studies of Ferroelectric and Magnetic Phase Transitions in Multiferroic $\text{PbFe}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ // *Ferroelectrics*. 2015. V. 475. P. 52–60.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2015.995009>
8. *Shvorneva L.I., Venevtsev N. Y.* Perovskites with Ferroelectric–Magnetic Properties // *Sov. Phys. JETP*. 1966. V. 22. № 4. P. 722–724.
 9. *Kubrin S.P., Raevskaya S.I., Kuropatkina S.A., Sarychev D.A., Raevski I.P.* Dielectric and Mossbauer Studies of B-Cation Order-Disorder Effect on the Properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ Relaxor Ferroelectric // *Ferroelectrics*. 2006. V. 340. № 1. P. 155–159.
<https://doi.org/10.1080/00150190802408945>
 10. *Bonny W., Bonin M., Sciau Ph., Schenk K.J., Chapuis G.* Phase Transitions in Disordered Lead Iron Niobate – X-Ray and Synchrotron Radiation Diffraction Experiments // *Solid State Commun.* 1997. V. 102. P. 347–352.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(97\)00022-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(97)00022-7)
 11. *Cross L.E.* Relaxor Ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. P. 241–267.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-68683-5_5
 12. *Bokov A.A., Shpak L.A., Rayevsky I.P.* Diffuse Phase Transition in $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ -Based Solid Solutions // *J. Phys. Chem. Solids*. 1993. V. 54. P. 495–499.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(93\)90333-M](https://doi.org/10.1016/0022-3697(93)90333-M)
 13. *Zhu W.Z., Kholkin A., Mantas P.Q., Baptista J.L.*, Preparation and Characterisation of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ Relaxor Ferroelectric // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. P. 2029–2034.
<https://doi.org/10.1134/1.1523518>
 14. *Raevski I.P., Eremkin V.V., Smotrakov V.G., Malitskaya M.A., Bogatina S.A., Shilkina L.A.* Growth and Study of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ Single Crystals // *Crystallogr. Rep.* 2002. V. 47. P. 1076–1081.
<https://doi.org/10.1134/1.1523518>
 15. *Bormanis K., Burkhanov A.I., Waingolts A.I., Kalvane A.* Electrical Properties of Lead Ferro-tantalate Ceramics // *Integr. Ferroelectr.* 2009. V. 108. P. 134–139.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569980>
 16. *Burns G., Dacol F.H.* Glassy Polarization Behavior in Ferroelectric Compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // *Solid State Commun.* 1983. V. 48. № 10. P. 853–856.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(83\)90132-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90132-1)
 17. *Dul'kin E., Roth M., Janolin P.-E., Dkhil B.* Acoustic Emission Study of Phase Transitions and Polar Nanoregions in Relaxor-based Systems: Application to the $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ Family of Single Crystals // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. № 1. P. 012102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.012102>
 18. *Mihailova B., Maier B., Paulmann C., Malcherek T., Ihringer J., Gospodinov M., Stosch R., Güttler B., Bismayer U.* High-temperature Structural Transformations in the Relaxor Ferroelectrics $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ and $\text{Pb}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{Sc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 174106.
<https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.77.174106>
 19. *Dkhil B., Gemeiner P., Al-Barakaty A., Bellaicche L., Dul'kin E., Mojaev E., Roth M.* Intermediate Temperature Scale T in Lead-based Relaxor Systems // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. P. 064103.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.064103>
 20. *Roth M., Mojaev E., Dul'kin E., Gemeiner P., Dkhil B.* Phase Transition at a Nanometer Scale Detected by Acoustic Emission within the Cubic Phase $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ Relaxor Ferroelectrics // *Phys. Rev. Lett.* 2007. V. 98. № 26. P. 265701.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.265701>
 21. *Toulouse J.* The Three Characteristic Temperatures of Relaxor Dynamics and Their Meaning // *Ferroelectrics*. 2008. V. 369. № 13. P. 203–213.
<https://doi.org/10.1080/08838150802378160>
 22. *Gorev M.V., Flerov I.N., Sciau Ph., Bondarev V.S., Geddo-Lehmann A.* Heat Capacity and Thermal Expansion Studies of Relaxors // *Ferroelectrics*. 2004. V. 307. P. 127–136.
<https://doi.org/10.1080/00150190490492240>
 23. *Dul'kin E.A., Raevski I.P., Emel'yanov S.M.* Acoustic Emission and Thermal Expansion of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Crystals near Phase Transitions // *Phys. Solid State*. 1997. V. 39. P.363–364.
<https://doi.org/10.1080/00150190490492240>
 24. *Ronguette J., Haines J., Bornand V.* Transition to a Cubic Phase with Symmetry-breaking Disorder in $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ at High Pressure // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 214102-1–214102-4.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.214102>
 25. *Kallaev S.N., Omarov Z.M., Bakmaev A.G., Mitarov R.G., Reznichenko L.A., Bormanis K.* Thermal Properties of Multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$

- ($x = 0-0.40$) *Ceramics* // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 695. P. 3044–3047.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.347>
26. Жузе В.П. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
27. Mitarov R.G., Tikhonov V.V., Vasilev L.N., Golubkov A.V., Smirnov I.A. Schottky Effect in the $\text{Pr}_3\text{Te}_4\text{-Pr}_2\text{Te}_3$ System // *Phys. Status Solidi A.* 1975. V. 30. № 2. P. 457–467.
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210300204>
28. Nuzhnyy D., Petzelt J., Bovtun V., Kamba S., Hlinka J. Soft Mode Driven Local Ferroelectric Transition in Lead-based Relaxors // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. № 18. P. 182901.
<https://doi.org/10.1063/1.5090468>
29. Smirnova E., Sotnikov A., Zaitseva N., Schmidt H., Weihnacht M. Acoustic Properties of Multiferroic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ // *Phys. Lett. A.* 2010. V. 374. № 41. P. 4256–4259.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2010.08.039>
30. Isupov V.A. New Approach to Phase Transition in Relaxor Ferroelectrics // *Phys. Status Solidi B.* 1999. V. 213. P. 211–218.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199905\)213:1<211::AID-PSSB211>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199905)213:1<211::AID-PSSB211>3.0.CO;2-L)
31. Kolesova R., Kupriyanov M. Structural Study of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ Crystal in the Paraelectric Phase // *Phase Transitions.* 1993. V. 45. № 4. P. 271–276.
<https://doi.org/10.1080/01411599308213210>
32. Lampis N., Sciau Ph., Lehmann A.G. Rietveld Refinements of the Paraelectric and Ferroelectric Structures of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1999. V. 11. № 17. P. 3489–3501.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/11/303>

УДК 546.881; 621.762

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ ДЛЯ КОМПАКТИРОВАНИЯ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ВАНАДИЯ

© 2024 г. Ю. Н. Беспалко^{1, *}, С. Н. Харина¹, Е. А. Супрун¹, Т. А. Кригер¹,
М. А. Есиков², И. С. Батраев², Д. В. Дудина², В. А. Садыков¹

¹Институт катализа СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

²Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: bespalko@catalysis.ru

Поступила в редакцию 08.07.2024 г.

После доработки 12.09.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Методом механохимического синтеза получены сплавы ванадия ($V_{70}Cr_{30}$, $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$ и $(V_{95}Cr_{5})_{70}Cu_{30}$) и керамометаллические композиты на их основе с $La_{0,96}Sr_{0,04}ScO_3$. Методом электроискрового спекания удалось получить плотные компакты с низкой пористостью за малое время спекания. Установлен фазовый состав, изучены морфологические особенности, проведены измерения твердости полученных материалов.

Ключевые слова: сплавы ванадия, механохимическая активация, керамометаллические композиты, электроискровое спекание

DOI: 10.31857/S0002337X24090114, **EDN:** LKZXBO

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых задач современной энергетики является переход от невозобновляемого ископаемого топлива к эффективному производству чистой дешевой энергии с использованием безопасных для окружающей среды процессов. Совмещение процессов получения и очистки водорода в мембранных каталитических реакторах является перспективным методом производства энергии [1, 2]. В настоящее время наиболее изученными материалами для металлических мембран являются Pd и его сплавы, что связано с высокой водородной проницаемостью [3]. К недостаткам такого материала, помимо высокой стоимости, можно отнести и фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ при температуре ниже 300°C в присутствии H_2 , что приводит к деградации мембраны. Альтернативой сплавам Pd являются сплавы на основе ме-

таллов 5-й группы (V, Nb, Ta), и в первую очередь ванадиевые сплавы замещения. В работах [2, 4–7] показано, что добавление таких металлов, как Ni, Cr, Cu, уменьшает растворимость H_2 в ванадии и предотвращает водородное охрупчивание мембраны. В двухфазных мембранах для разделения водорода протонный проводник сочетается с электронным, обладающим высокой электронной проводимостью, а внутри мембраны образуются отдельные транспортные каналы для протонов и электронов, значительно повышающие эффективность мембранного разделения [8]. Керамометаллические композиты (КК), используемые в таких мембранах, обладают высокой смешанной протонно-электронной проводимостью, термической и механической прочностью, химической устойчивостью в рабочей среде продуктов конверсии биотоплив [9, 10].

Важным этапом приготовления плотных керамометаллических мембран является процесс спекания. Спекание порошковых систем, состоящих из нескольких фаз, отличающихся морфологией и температурами плавления, иногда невозможно провести в открытой атмосфере, либо оно занимает продолжительное время. В частности, на воздухе металлический ванадий окисляется до оксида ванадия(V), а при дальнейшем спекании с увеличением температуры происходит его плавление (при 670°C). Электроискровое спекание (ЭИС), когда электрический ток проходит непосредственно через порошковую заготовку, проводится в вакууме и при более высоких скоростях по сравнению с традиционными методами спекания, что позволяет уменьшить общее время нахождения материала при повышенных температурах и достичь желаемой плотности образцов [11, 12].

В представленной работе в качестве металлической фазы КК выбраны сплавы $V_{70}Cr_{30}$, $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$ и $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$, а в качестве керамической составляющей выбран сложный оксид со структурой перовскита $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$, обладающий высокой протонной проводимостью [13]. Поскольку низкая степень консолидации КК при использовании традиционного спекания в муфеле не позволяет получить газоплотный функциональный слой мембраны, было выбрано ЭИС.

Целью работы является изучение возможности использования метода ЭИС для компактирования КК на основе сплавов ванадия и влияния состава сплавов на свойства полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов ванадия $V_{70}Cr_{30}$, $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$ и $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$ были приготовлены методом механохимической активации (МА) в планетарной мельнице АГО-2 (ООО “Новиц”, Россия) с использованием металлических шаров диаметром 10 мм (при массовом соотношении исходной смеси и шаров 1 : 20). Для приготовления сплавов использовали порошки ванадия (Китай, не менее 99.5%), меди электролитической

(Россия, ГОСТ 4960-75) и хрома (Россия, ГОСТ 5905–2004), нихрома ПХ20Н80-56-26 (Россия, ГОСТ 13084-88). Образцы $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ были синтезированы модифицированным методом Печини. Для приготовления использовали лимонную кислоту (ЛК) (Реахим, “ч.д.а.”), этиленгликоль (ЭГ) (База № 1 химреактивов, “х.ч.”), гексагидрат нитрата лантана(III) (Вектон, “х.ч.”) и водные растворы нитрата стронция(II) (Реахим, “х.ч.”) и нитрата скандия(III) (Реахим, “х.ч.”). ЛК и ЭГ перемешивали при слабом нагревании до полного растворения, далее в остывший гель добавляли смесь нитратов металлов в мольных соотношениях $\Sigma n(\text{металлов}) : \text{ЛК} : \text{ЭГ} = 1 : 3.75 : 11.25$. Полученный гель сушили при $t = 100^\circ\text{C}$ (24 ч), полученный ксерогель прокаливали при 500–1100°C на воздухе. Композиты были получены диспергированием смеси оксидов и сплавов ванадия в соотношении 70 : 30 мас.% в течение 40 мин в среде изопропилового спирта (ИПС) с добавлением поливинилбутираля (ПВБ) (5 об.% ПВБ в ИПС) с помощью диспергатора (IKA RW 14 basic, Германия). Полученную суспензию сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C (24 ч), после чего прокаливали на воздухе при 500°C (2 ч).

Образцы композитов получали ЭИС при температуре 950–1100°C и давлении 40 МПа на установке LABOX-1575 (SINTER LAND INC., Япония). Для защиты пресс-формы от воздействия спекаемого материала использовали бумагу из графита. После спекания образцы в виде таблеток извлекали и отделяли от графита с помощью наждачной бумаги.

Элементный состав определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на спектрометре ARL Perform'X (Thermo Scientific). Кажущуюся плотность (δ) определяли путем измерения массы и размеров образца, пикнометрическую плотность (ρ) — с помощью гелиевого пикнометра Quantachrome ULTRAPYC 1200e фирмы Quantachrome Instruments. Твердость измеряли на приборе DuraScan 50 hardness tester (EMCO-TEST, Австрия) при нагрузке 3 Н. Дифракционные картины были полу-

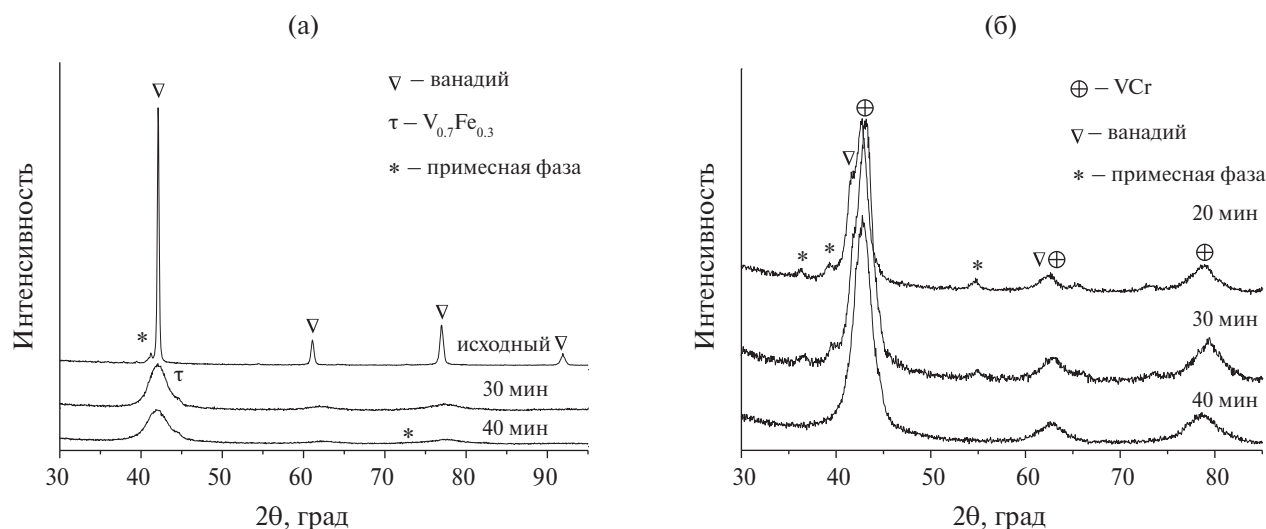


Рис. 1. Дифрактограммы исходного порошка ванадия (а) и $V_{70}Cr_{30}$ после МА (б).

чены на дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенный линейным детектором Lynx-Eye, с использованием CuK_{α} -излучения. Микроструктуру изучали на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN SOLARIS FE-SEM (TESCAN, Чехия). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) AztecLive (Oxford Instruments, Англия) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением 128 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, структура образца ванадия после МА соответствует ОЦК-решетке $Im\bar{3}m$. Кроме этого, в качестве примеси была зарегистрирована фаза с гексагональной структурой (обозначена * на рис. 1а). В области 44.7° появляется слабый рефлекс, приписываемый примесной фазе $V_{0.7}Fe_{0.3}$. По данным рентгенофлуоресцентного анализа ванадия до и после МА, с ростом времени обработки количество железа резко увеличивается с 0.15 до 15 мас.%. С увеличением времени обработки размер частиц уменьшается в несколько раз (табл. 1). По данным микроскопии, исходный порошок ванадия представляет собой набор частиц, обладающих слоистой пластинчатой структурой толщиной в несколько мкм и диаметром в несколько десятков мкм (рис. 2а), исходные

частицы меди имеют дендритную форму (рис. 2б).

По данным РФА, для образцов V–Cr после 20 и 30 мин МА идентифицируются рефлексы, соответствующие кубической фазе твердого раствора ванадия с хромом, исходного ванадия и примесной фазы (рис. 1б). С увеличением времени обработки формируется твердый раствор V–Cr, уменьшение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) сплава при этом незначительное. При синтезе сплава $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$ после 20 мин МА помимо отдельных фаз меди и ванадия формируется фаза VFe (рис. 3а). Это объясняется намолотом железа от шаров и стенок барабана и взаимодействием с исходным порошком ванадия. В целом присутствие сплава VFe в незначительных количествах не мешает исследованию мембран.

В работах [5, 14] было показано, что мембраны на основе таких сплавов обладают превосходной и стабильной водородопроницаемостью в течение как минимум 1000 ч при температуре 573 К без разрушения из-за охрупчивания. Дальнейшее увеличение времени МА до 80 мин приводит к аморфизации образца. На дифрактограмме сохраняется асимметричный широкий пик в области 41.8° , который свидетельствует о формировании двух твердых растворов — на основе ванадия и меди. С увеличением времени МА

Таблица 1. Фазовый состав образцов ванадия и его сплавов после МА

Состав	Время МА, мин	Фазовый состав	Параметр решетки, Å	Размер ОКР, Å
V	3	V Примесная фаза	3.035 —	250 —
	30	V V _{0.7} Fe _{0.3}	3.029 —	37
	40	V V _{0.7} Fe _{0.3}	3.020 —	30 —
V ₇₀ Cr ₃₀	20	V VCr Примесная фаза	3.040 2.964 —	78 88 —
		V VCr Примесная фаза	3.037 2.947 —	— 78 —
	40	VCr	2.986	75
V ₇₀ (Ni ₈₀ Cr ₂₀) ₃₀	1	V NiCr	3.021 3.541	230 230
	10	V NiCr	3.002 3,522	120 120
	30	VNiCr	2.952	77

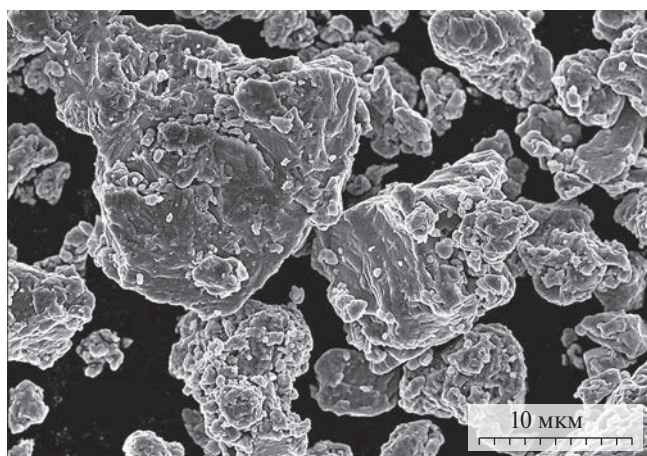
смеси порошков V и NiCr фаза металлического ванадия исчезает (рис. 3б), а после 10 мин обработки начинает формироваться новый твердый раствор с кубической структурой.

После 30 мин обработки рефлексы отдельных фаз нихромового сплава и ванадия полностью исчезают. Параметр решетки сплава V₇₀(Ni₈₀Cr₂₀)₃₀, полученного после 30 мин МА, составляет 2.952 Å, у исходного ванадия – 3.03 Å (табл. 1). Уменьшение па-

раметров решетки можно объяснить внедрением в кристаллическую решетку ванадия (радиус 1.34 Å) атомов никеля (1.24 Å) и хрома (1.30 Å), имеющих меньшие атомные радиусы. При проведении синтеза по получению сплавов ванадия с медью и нихромом формирования сплавов железа–ванадия не наблюдается и содержание железа варьируется на уровне 0.5 мас. %.

По данным СЭМ, после МА с хромом, медью и никелем наблюдается измене-

(a)



(б)

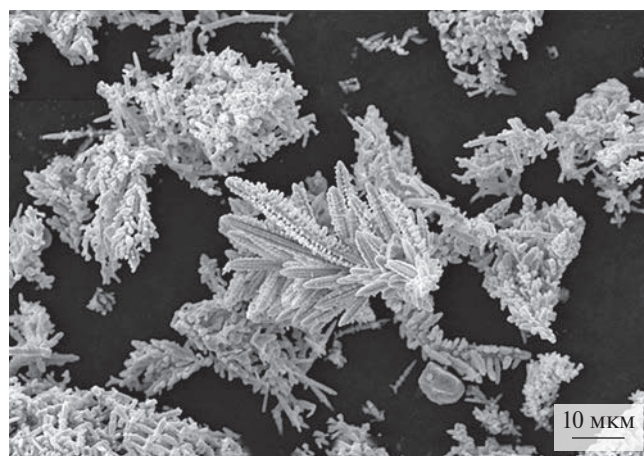


Рис. 2. Морфология исходных частиц ванадия(а), меди (б).

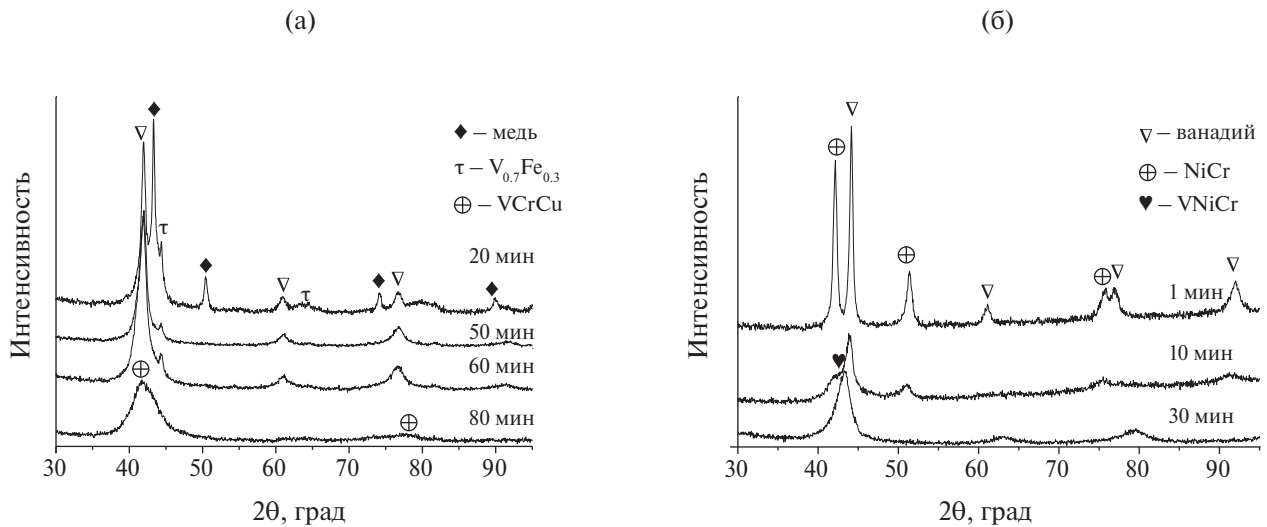


Рис. 3. Изменение фазового состава образцов $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$ (а) и $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$ (б) в зависимости от времени МА.

ние размера первичных частиц ванадия (рис. 4). После МА ванадия с другими металлами частицы уменьшаются и приобретают однородную текстуру. На снимках $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$ не наблюдается присутствия частиц дендритной формы, характерной для чистой меди, несмотря на то, что после 20 мин МА однофазный твердый раствор V–Cr–Cu еще не сформирован. Также видно, что крупные частицы состоят из нескольких десятков первичных более мелких. Это свидетельствует о преобладании скорости агрегации частиц над скоростью измельчения.

По данным РФА (рис. 5), образец $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ после прокаливания при $700^\circ C$ является однофазным и имеет структуру перовскита орторомбической модификации (PDF [00-026-1148]). С увеличением температуры термической обработки формируется хорошо окристаллизованный однофазный образец $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$.

Фазовый состав и микроструктура композитов. Для синтеза композитов использовали сплавы $V_{70}Cr_{30}$, $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_3$ после 30 мин МА и $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$ после 80 мин МА. На рис. 6 представлены термограммы процесса ЭИС композитов. Анализ представленных кривых спекания показывает, что усадка порошков происходит в интервале температур $850\text{--}1100^\circ C$. Для композитов $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ (VNC/LSS)

и $V_{70}Cr_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ (VC/LSS) зависимости имеют стадийный характер: стадия медленной усадки при ~ 800 и $950^\circ C$ соответственно и стадия интенсивной усадки порошков в интервале нагрева до $1100^\circ C$ и выдержке в течение 10 мин. Введение в сплав V–Cr никеля снижает температуру начала усадки.

По данным РФА, для композитов VC/LSS и VNC/LSS после ЭИС сохраняется исходный фазовый состав и не наблюдается взаимодействия между фазами (рис. 7а и 7б). В обоих композитах помимо основных металлической и оксидной фаз появляется примесная ромбоэдрическая фаза оксида $(Cr_{0.15}V_{0.85})_2O_3$. В целом восстановление такого оксида может происходить непосредственно при переносе водорода сквозь мембрану в процессе ее эксплуатации.

На снимках СЭМ (рис. 8а–8г) поверхность обоих композитов отличается равномерным распределением фаз с четкими границами раздела. Отсутствие пор и трещин свидетельствует о высокой степени консолидации частиц металлической фазы и фазы перовскита, необходимой для проводящей мембраны. Микродефекты, присутствующие на поверхности, возникли в процессе стирания углеродной фольги, технологически требуемой, чтобы образец не припекался к пресс-форме. Элементное картирование поверхности VC/LSS показало присутствие

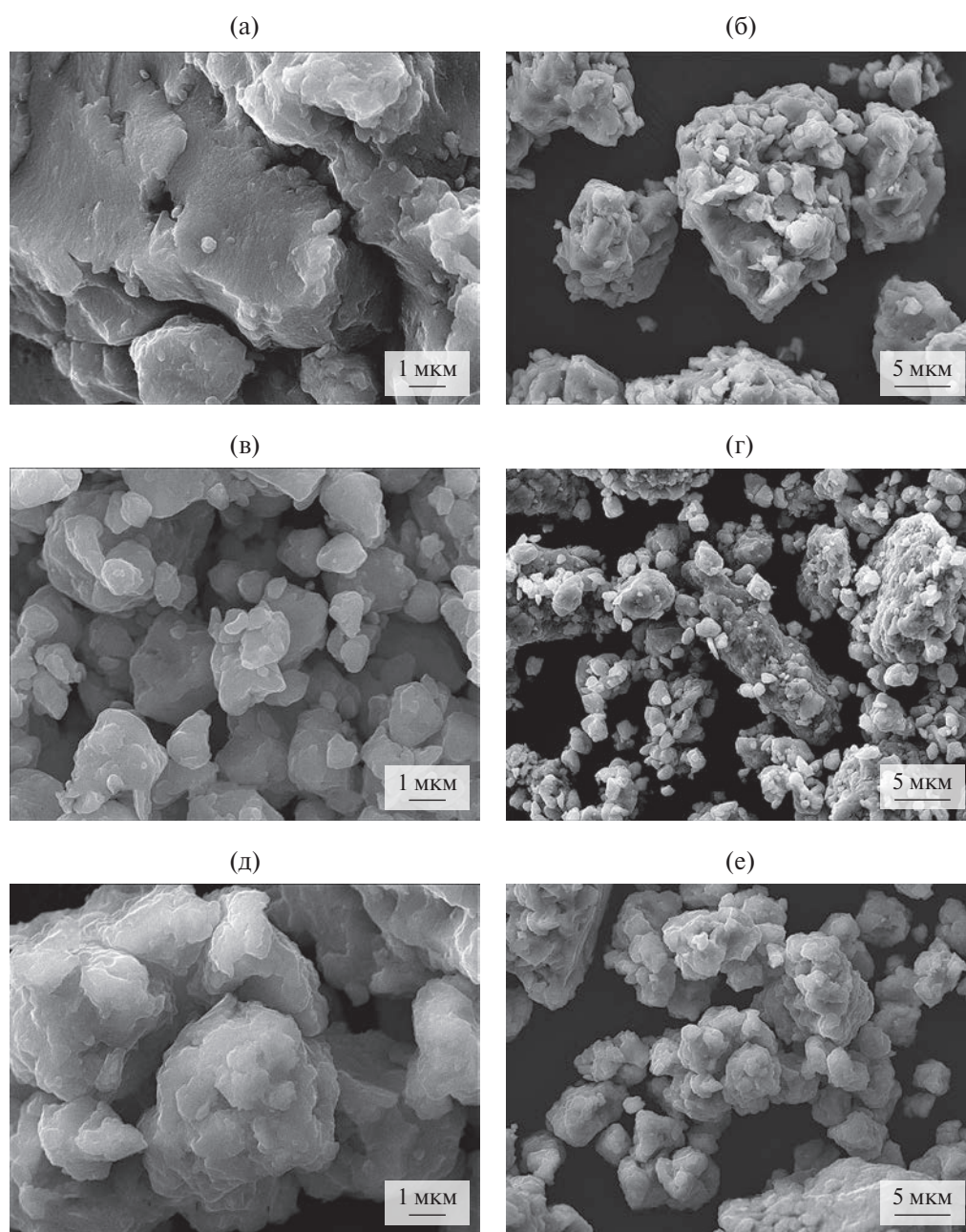


Рис. 4. Микрофотографии образцов после 20 мин МА: а, б – $V_{70}Cr_{30}$; в, г – $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$; после 30 мин МА: д, е – $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$.

железа после спекания композита, которое сегрегируется в местах скопления ванадия и хрома, с вероятным образованием сплава (рис. 9). Как говорилось выше, присутствие железа в образце является результатом намола в процессе МА.

Для образца $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ (VCC/LSS) при попытке спекания до $1100^\circ C$ усадка во всем интервале температур продолжала монотонно расти. После извлече-

ния таблеток из пресс-формы оказалось, что происходит выдавливание образца между пуансоном и пресс-формой и наблюдается тонкий налет розового цвета. По данным РФА, в композите после ИПС было обнаружено взаимодействие между металлической и оксидной фазами (рис. 7в). Высокореакционноспособный ванадий образует с лантаном сложные оксиды со структурой перовскита $LaVO_3$ (PDF [01-075-0283]) и монацита

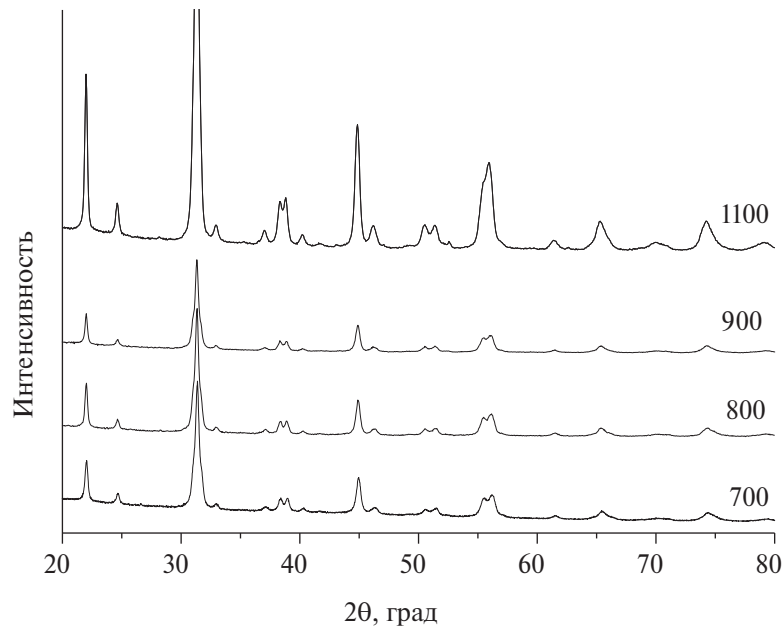


Рис. 5. Дифрактограммы образцов $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$, прокаленных при 700–1100°C на воздухе.

LaVO_4 (PDF [050-0367]). Объяснить протекание межфазного взаимодействия можно неустойчивостью твердого раствора V–Cr–Cu при высоких давлениях (40 МПа) и тем-

пературе (950°C), в условиях которых происходит деградация сплава, вследствие чего его отдельные компоненты вступают во взаимодействие со скандатом лантана. Кроме

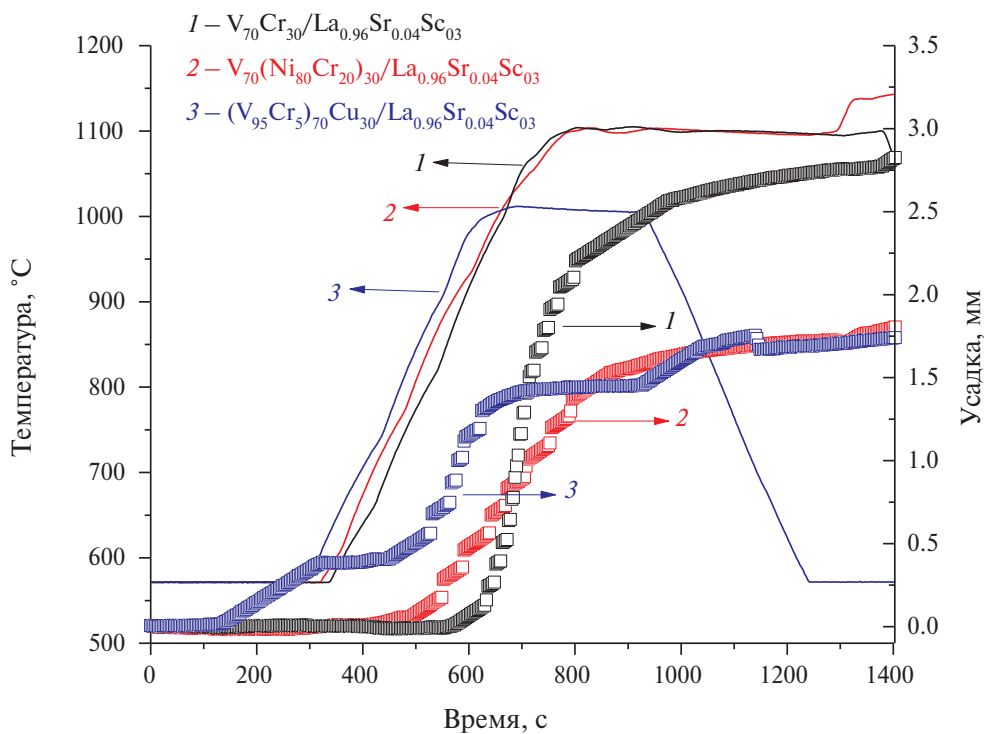


Рис. 6. Зависимости температуры и усадки от времени спекания композитов.

того, в составе композита была обнаружена металлическая медь и фаза CuO (PDF [001-1117]), что также может свидетельствовать о возможном окислении меди кислородом из оксидной фазы $\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$.

Анализ кривых спекания VCC/LSS до 1000°C показывает, что усадка порошков происходит поэтапно, так же как и для других образцов композитов. Введение меди в сплав ванадия снижает температуру начала усадки, быстрая стадия протекает в интервале $650\text{--}800^\circ\text{C}$ и заканчивается при 850°C (рис. 6, кривая 3). Полученные образцы $\text{V}_{70}\text{Cr}_{30}/\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{ScO}_3$ и $\text{V}_{70}(\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20})_{30}$

обладают высокой плотностью (табл. 2). Снижение плотности композита VCC/LSS по сравнению с композитами на основе $\text{V}_{70}\text{Cr}_{30}$ и $\text{V}_{70}(\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20})_{30}$, возможно, связано с диффузией меди на поверхность как более легкоплавкого металла, наблюдается так называемый эффект Киркендалла [15, 16]. На микрофотографии (рис. 8д) видно формирование частиц ядро/оболочка, а также пористой структуры материала. Соответственно, микротвердость данного образца намного ниже, примерно в 7 раз, по сравнению с VC/LSS и VNC/LSS.

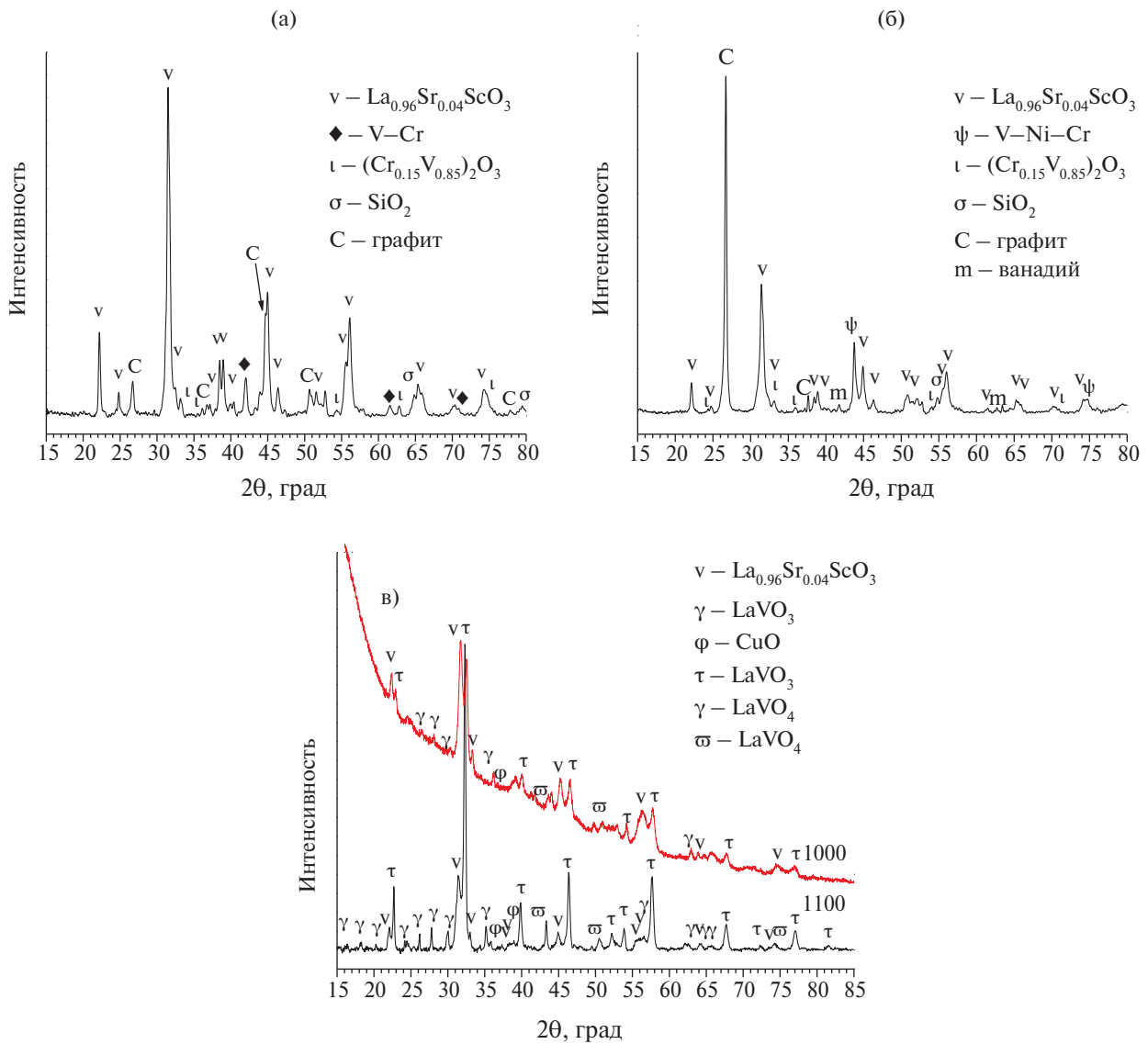


Рис. 7. Фазовый состав композитов после спекания при 1100°C : VC/LSS (а), VNC/LSS (б), VCC/LSS (в) (рефлексы C и SiO_2 от материалов пресс-формы и абразива соответственно).

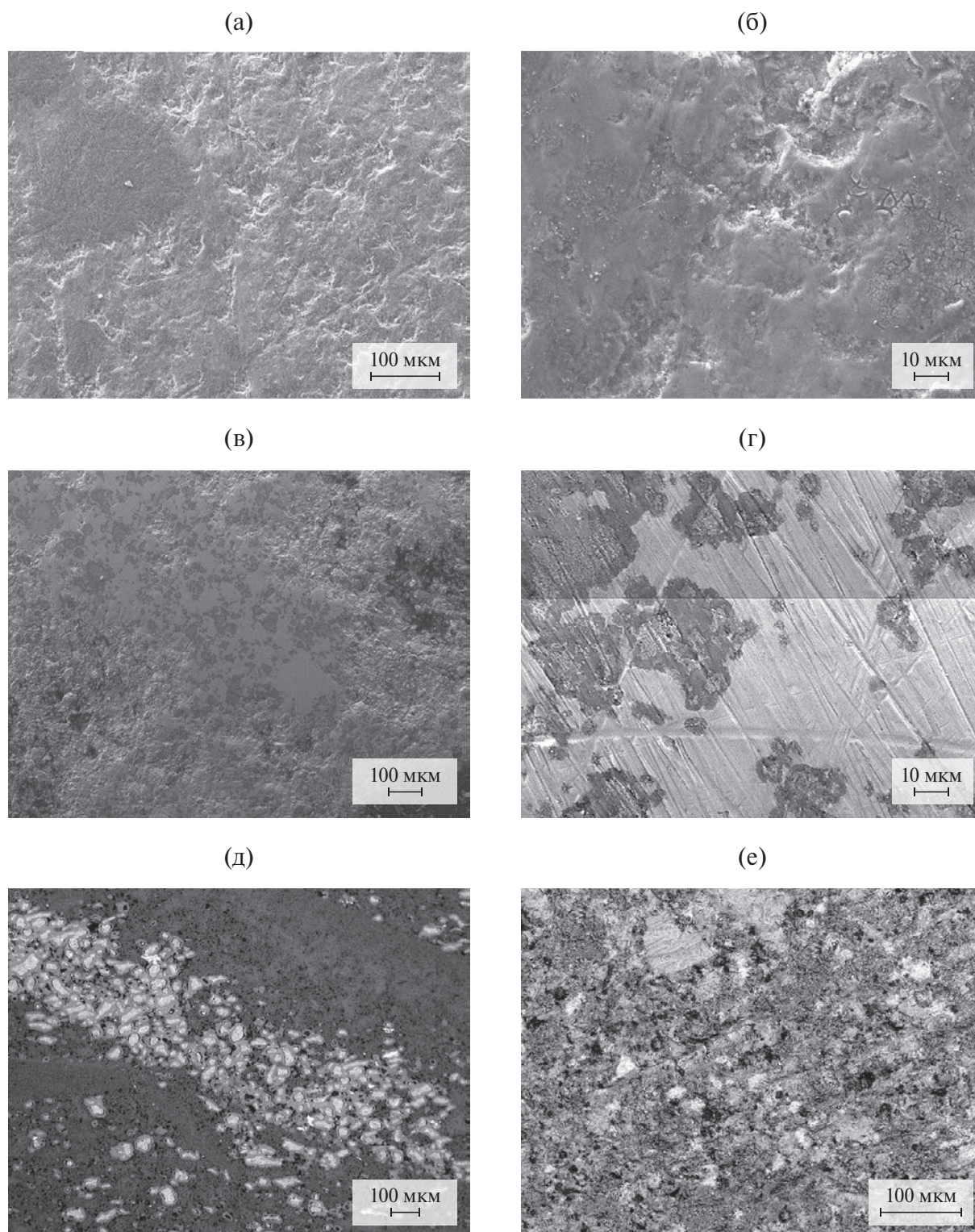


Рис. 8. Микроструктура VNC/LSS (а, б), VC/LSS (в, г) и VCC/LSS (д, е).

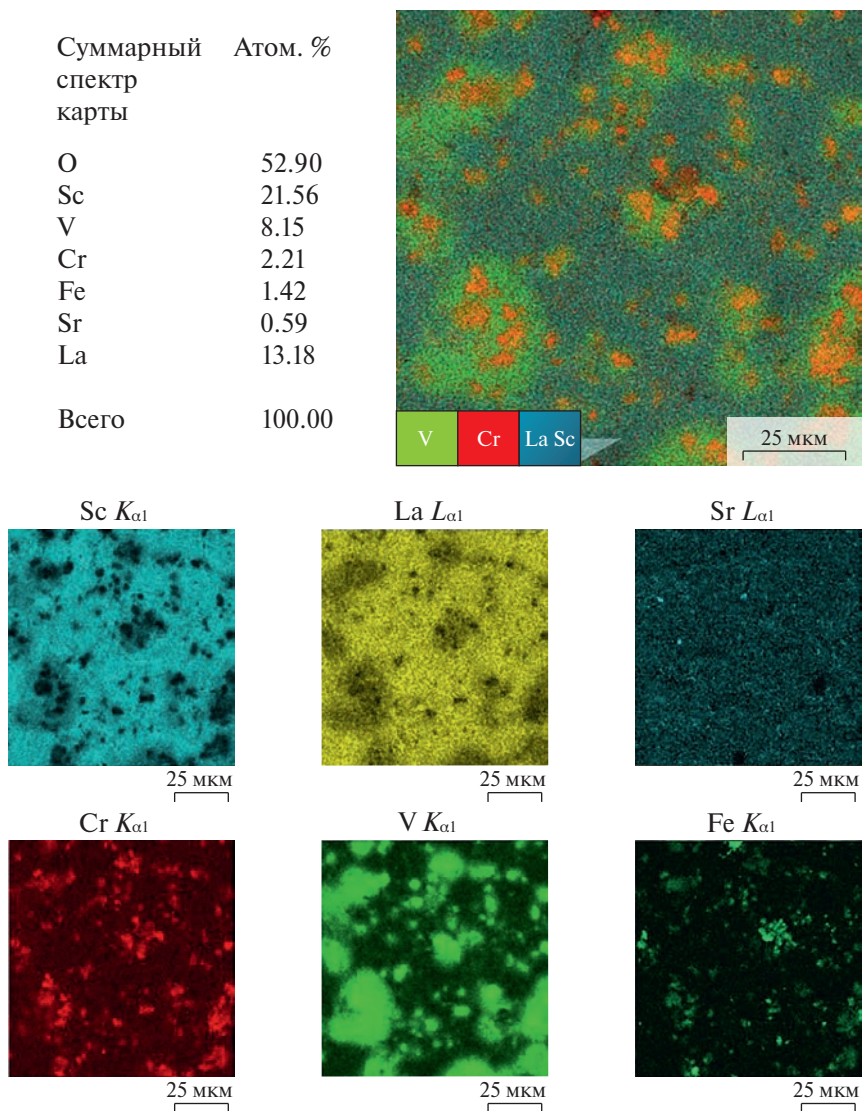


Рис. 9. Снимок СЭМ и элементное картирование композита VC/LSS.

Таблица 2. Физико-химические свойства композитов

№	Состав	Условия спекания	δ , г/см ³	ρ , г/см ³	δ/ρ , %	Микротвердость по Виккерсу, HV	
						Перпендикулярно	Фронтально
1	$V_{70}Cr_{30}/La_{0.6}Sr_{0.04}ScO_3$	$t = 1100^\circ C$ $\tau = 10$ мин	4.88	5.04	96.82	783	779
2	$V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$	$t = 1100^\circ C$ $\tau = 10$ мин	5.08	5.24	96.94	661	458
3	$(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$	$t = 1000^\circ C$ $\tau = 5$ мин	3.47	4.04	85.87	114	129

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием МА получена серия твердых растворов ванадия. При содержании меди в исходной смеси твердофазная реакция протекает после 80 мин обработки с формированием фазы $(V_{95}Cr_5)_{70}Cu_{30}$, а при синтезе $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}$ твердый раствор формируется уже после 30 мин обработки.

Использование ЭИС позволило за короткое время получить КК с низкой остаточной пористостью: для $V_{70}Cr_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ и $V_{70}(Ni_{80}Cr_{20})_{30}/La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_3$ она составила ~4%. Также для композитов, содержащих V, Ni, Cr, установлено отсутствие межфазного взаимодействия с формированием развитых границ раздела фаз.

Для практического применения необходимо использовать сплавы ванадия с никелем и хромом, поскольку введение меди резко снижает как плотность композита, так и микротвердость.

Показана возможность компактирования КК методом ЭИС, что является перспективным направлением материаловедения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033) и Института гидродинамики СО РАН, проект (121121600 298-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gryaznov V.M., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Tereschenko G.F.* Reactors with Metal and Metal-Containing Membranes // *Structured Catalysts and Reactors* / Eds. Cybulski A., Moulijn J.A. N.Y.: Taylor&Francis, 2005. P. 579–614. <https://doi.org/10.1201/9781420028003>
2. *Терещенко Г.Ф., Орехова Н.В., Ермилова М.М.* Металлосодержащие мембранные реакторы // *Мембраны*. 2007. Т. 1. № 33. С. 4–20.
3. *Bosko M.L., Fontana A.D., Tarditi A., Cornaglia L.* Advances in Hydrogen Selective Membranes Based on Palladium Ternary Alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 29. P. 15572–15594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082>
4. *Nishimura C., Komaki M., Amano M.* Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Nickel Alloys // *Mater. Trans.* 1991. V. 32. № 5. P. 591–507.
5. *Alimov V.N., Busnyuk A.O., Kuzenov S.R., Pere-distov E.U., Livshits A.I.* Bcc V–Fe Alloys for the Hydrogen Separation Membranes: Hydrogen Solubility and Global Character of Alloying Effect // *J. Membr. Sci.* 2022. V. 644. P. 120159. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120159>
6. *Li X., Yuang F., Liu D., Liang X., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H.* V–Cr–Cu Dual-Phase Alloy Membranes for Hydrogen Separation: An Excellent Combination of Ductility, Hydrogen Permeability and Embrittlement Resistance // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 524. P. 354–361. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.020>
7. *Сунатов И.С.* Структура и физико-химические свойства водородопроницаемых сплавов ванадия с никелем, кобальтом и титаном: дис. канд. хим. наук. Екатеринбург. 2020. С. 115.
8. *Cheng H.* Dual-Phase Mixed Protonic-Electronic Conducting Hydrogen Separation Membranes: A Review // *Membranes*. 2022. V. 12. № 7. P. 646. <https://doi.org/10.3390/membranes12070647>
9. *Eremeev N., Krasnov A., Bepalko Y., Bobrova L., Smorygo O., Sadykov V.* An Experimental Performance Study of a Catalytic Membrane Reactor for Ethanol Steam Reforming over a Metal Honeycomb Catalyst // *Membranes*. 2021. V. 11(10). P. 790. <https://doi.org/10.3390/membranes11100790>
10. *Sadykov V.A., Eremeev N.F., Fedorova Y.E., Krasnov A. V., Bobrova L.N., Bepalko Y.N., Lukashovich A.I., Skriabin P.I., Smorygo O.L., Van Veen A.C.* Design and Performance of Asymmetric Supported Membranes for Oxygen and Hydrogen Separation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 38. P. 20222–20239. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.106>
11. *Saheb N., Iqbal Z., Khalil A., Hakeem A.S., Aqeeli N.A., Laoui T., Al-Qutub A., Kirchner R.* Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review // *J. Nanomater.* 2012. P. 983470. <https://doi.org/10.1155/2012/983470>

12. Дудина Д.В. Электроискровое спекание смесей металлических порошков и композитов с металлическими матрицами: особенности формирования структуры и свойства спеченных материалов // Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты). 2017. Т. 75. № 2. С.44–54.
13. Farlenkov A.S., Putilov L., Ananyev M., Antonova E. Water Uptake, Ionic and Hole Transport in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. 2017. V. 306. P. 126–136.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.013>
14. Suzuki A., Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y., Murata Y. Quantitative Evaluation of Hydrogen Solubility and Diffusivity of V–Fe Alloys toward the Design of Hydrogen Permeable Membrane for Low Operative Temperature // Mater. Trans. 2016. V. 57. № 10. P. 1823–1831.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MAW201604>
15. Seitz F. On the Porosity Observed in the Kirkendall Effect // Acta Metall. 1953 V. 1. № 3. P. 355–369.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90112-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90112-6)
16. Guo H., Rao M., Zhang J., Wang X., Luo G., Shen Q. Electromigration-Enhanced Kirkendall Effect of Cu/Ti Direct Diffusion Welding by Sparking Plasma Sintering // J. Mater. Process. Technol. 2023. V. 315. P. 117933.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2023.117933>

