

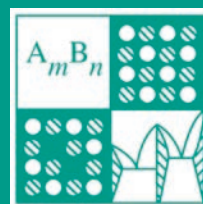
Том 59, Номер 11

ISSN 0002-337X

Ноябрь 2023



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 11, 2023

Изотопно-обогащенные кремний, германий и их гидриды для разработки квантовых вычислительных устройств

О. Ю. Трошин, В. А. Гавва, А. Ю. Лашков, А. Ю. Созин, С. А. Адамчик, А. М. Потапов, П. А. Отопкова, А. Д. Буланов 1201

Сенсорные свойства тонкопленочных структур $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$, полученных химическим осаждением

А. Д. Селянина, Д. А. Дёмина, Л. Н. Маскаева, В. И. Воронин, И. О. Селянин, В. Ф. Марков 1211

Магнитные свойства твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в области, прилегающей к FeCr_2S_4

Г. Г. Шабунина, Е. В. Бушева, П. Н. Васильев, Н. Н. Ефимов, А. Д. Денищенко 1222

Атомная структура и правила роста моноанионных кремний-танталовых кластеров TaSi_n^- ($n = 12-17$)

Н. А. Борщ, Н. С. Переславцева, С. И. Курганский 1234

Взаимодействие иридия с карбидокремниевой керамикой с участием жидкой фазы

М. А. Голосов, А. В. Уткин, В. В. Лозанов, А. Т. Титов, Н. И. Бакланова 1245

Влияние иттрия на свойства композитов $\text{ZrB}_2\text{—SiC}$, армированных углеродным волокном

Р. А. Орбант, А. В. Уткин, Д. А. Банных, М. А. Голосов, Н. И. Бакланова 1253

Влияние замещения алюминием на структурные, магнитные и магнитотермические свойства иттриевого феррита-граната

Т. Ю. Киселева, Е. В. Лазарева, Э. Уянгаа, В. Энхменд, А. С. Комлев, П. Ю. Тяпкин, М. В. Ильин, И. П. Иваненко, Г. П. Марков, Н. Жаргалан, Т. Ф. Григорьева, Д. Сангаа 1262

Синтез и термодинамические функции дихалькогенидов рутения в широком интервале температур

А. В. Тюрин, Д. А. Чареев, Н. А. Полотнянко, А. В. Хорошилов, И. Г. Пузанова, Н. А. Згурский 1272

Характеристики позиционной чувствительности при оптическом зондировании фотоприемного элемента на основе высокоомных слоев CdSe

В. И. Чукица, А. В. Воронов, М. В. Чукичев, В. С. Фещенко 1283

Восстановление оксидных соединений ниобия парами кальция

М. В. Крыжанов, В. М. Орлов 1292

Влияние солегирующих ионов на ИК-фотолюминесценцию примесных центров Cu^{2+} в корунде ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

А. Н. Романов, Е. В. Хаула, А. А. Капустин, А. М. Кули-заде, В. Н. Корчак 1303

Теплофизические характеристики монокристаллов твердых растворов $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{R}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Ho}$)

С. В. Кузнецов, В. А. Конюшкин, А. Н. Накладов, П. А. Попов, А. А. Пыненков, К. Н. Нищев, А. А. Александров 1309

Эффект ультразвуковой обработки мембранной фольги сплава $\text{Pd-4 ат. \% In-1 ат. \% Ru}$: сорбция и водородопроницаемость

В. М. Иевлев, К. А. Солнцев, С. В. Горбунов, Н. Р. Рошан, В. С. Касьянов, Н. Б. Морозова, А. И. Донцов 1318

Процессы адгезии/декогезии на поверхности палладиевых мембран

О. В. Акимова, А. В. Овчаров, С. В. Горбунов 1326

Поправка 1332

УДК 530.145:[546.28-121+546.289]:661.968

ИЗОТОПНО-ОБОГАЩЕННЫЕ КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ И ИХ ГИДРИДЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ КВАНТОВЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ УСТРОЙСТВ

© 2023 г. О. Ю. Трошин¹, *, В. А. Гавва¹, А. Ю. Лашков¹, А. Ю. Созин¹,
С. А. Адамчик¹, А. М. Потапов¹, П. А. Отопкова¹, А. Д. Буланов¹

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
ул. Тропинина, 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

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

Поступила в редакцию 15.08.2023 г.

После доработки 29.09.2023 г.

Принята к публикации 29.09.2023 г.

Представлены результаты работ по получению образцов высокочистых изотопов кремния ^{28}Si , германия ^{72}Ge и их летучих гидридов с контролируемым содержанием изотопов с ненулевым ядерным спином ^{29}Si , ^{73}Ge для формирования Si/SiGe-гетероструктур устройств квантовых вычислений, использующих состояние ядерного спина в качестве кубита. Получены образцы $^{28}\text{SiH}_4$ и ^{28}Si с содержанием основного изотопа ^{28}Si на уровне 99.9, 99.99, 99.999% и содержанием изотопа ^{29}Si 340 ± 8 , 41.1 ± 4.3 , 11.4 ± 0.1 ppm соответственно. Получены высокочистые образцы $^{72}\text{GeH}_4$ и ^{72}Ge с содержанием основного изотопа ^{72}Ge на уровне 99.9% и содержанием изотопа ^{73}Ge на уровне 109.9 ± 9.6 ppm.

Ключевые слова: кремний, германий, изотопы, гидриды, получение

DOI: 10.31857/S0002337X23110143, **EDN:** HJRPNS

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире активно ведутся работы по созданию квантовых вычислительных устройств. Государственные и частные программы развития и применения квантовых устройств действуют во многих зарубежных странах мира (Китай, Евросоюз, США, Австралия, Канада, Япония и др.) [1]. В России системное освоение квантовых технологий стартовало с принятием Дорожной карты развития высокотехнологической области “Квантовые вычисления” [2], в которой предусмотрены различные подходы к реализации квантовых устройств. Основными направлениями исследований являются разработка технических решений по созданию квантовых процессоров и квантовых симуляторов на базе сверхпроводников, нейтральных атомов, ионов в ловушках и фотонных чипов [3, 4].

Одним из наиболее перспективных направлений является модель твердотельного квантового компьютера, использующего состояние ядерного спина атома в качестве носителя квантовой информации, — кубита [5]. Ансамбль кубитов создают путем имплантации атомов элементов с ненулевым ядерным спином в кристаллическую матрицу. Взаимодействие ядерных спинов кубитов со спинами атомов окружающей их матрицы приводит к уменьшению времени нахождения квантовой системы в когерентном состоянии. Поэто-

му крайне важно контролировать содержание нечетных изотопов в материале матрицы, а изучение влияния содержания изотопов с ненулевым ядерным спином на характеристики квантовых устройств представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес.

В качестве материала матрицы предлагается использовать кремний [6, 7]. Это обусловлено наличием коммерчески доступных технологий формирования на кремнии сложных полупроводниковых структур и возможности масштабирования при создании квантовых устройств [8, 9]. В [10] предложен вариант квантового компьютера на электронном спиновом резонансе в гетероструктурах Si/Ge. Для создания структур применяются методы молекулярно-лучевой эпитаксии и осаждения из паровой фазы. Прекурсорами для получения эпитаксиальных структур методом молекулярно-лучевой эпитаксии являются элементарные кремний и германий, а для осаждения из газовой фазы — их летучие гидриды (моносилан и моногерман).

Природный кремний содержит три стабильных изотопа: ^{28}Si (92.2%), ^{29}Si (4.7%) и ^{30}Si (3.1%), а германий — пять изотопов: ^{70}Ge (20.57%), ^{72}Ge (27.45%), ^{73}Ge (7.75%), ^{74}Ge (36.50%), ^{76}Ge (7.73%) [11]. Изотопом с ненулевым ядерным спином в кремнии является ^{29}Si , в германии — ^{73}Ge .

Целью работы является получение высокочистых изотопов ^{28}Si , ^{72}Ge и их летучих гидридов $^{28}\text{SiH}_4$, $^{72}\text{GeH}_4$ с низким контролируемым содержанием изотопов ^{29}Si , ^{73}Ge для формирования Si/SiGe-гетероструктур устройств квантовых вычислений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Практическими задачами в рамках цели работы являлось изготовление серии образцов высокочистого моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ и кристаллического кремния-28 с содержанием матричного изотопа кремния-28 на уровне 99.9, 99.99 и 99.999%. Также необходимо было получить образцы высокочистого моногермана $^{72}\text{GeH}_4$ и кристаллического германия ^{72}Ge с содержанием матричного изотопа германия на уровне 99.9% и содержанием изотопа германия-73 на уровне 100 ppm.

Получение изотопно-обогащенного моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ и кремния ^{28}Si . Разделение изотопов кремния в составе тетрафторида кремния проводилось методом ультрацентрифугирования на АО “ПО “Электрохимический завод”. На этой стадии формируется требуемый изотопный состав продукта, и важнейшей задачей в процессе получения целевого продукта является его сохранение, т.е. сведение к минимуму изотопного разбавления кремния или германия.

На следующей стадии из образцов изотопно-обогащенного газообразного $^{28}\text{SiF}_4$ и порошкообразного CaH_2 в режиме фильтрационного горения в проточном реакторе синтезировали моносилан $^{28}\text{SiH}_4$ по методике, описанной в [12]. Практический выход моносилана по тетрафториду кремния составляет 96%, производительность лабораторной установки синтеза изотопно-обогащенного моносилана 15 г/ч.

Глубокую очистку образцов изотопно-обогащенного моносилана проводили ректификационным методом в насадочной колонне из нержавеющей стали со средним питающим резервуаром. Перед проведением очистки ректификационную колонну и коммуникации промывали газообразным аргоном (6N) для уменьшения возможного изотопного разбавления очищаемых веществ. Загрузку изотопно-обогащенного моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ в ректификационную колонну проводили через криофильтр при температуре 161 К для отделения основной массы вышекипящих примесей. Это позволяет сократить продолжительность процесса очистки и увеличить практический выход изотопно-обогащенного моносилана. В ходе ректификационной очистки одновременно снизу и сверху колонны в дискретном режиме отбирали выше- и нижекипящие относительно моносилана примеси. Продолжительность ректификационной очистки

составляла около 60 ч, практический выход очищенного $^{28}\text{SiH}_4$ – 75%.

Из части очищенного моносилана путем термического разложения на поверхности нагретого до 1125 К кремниевого стержня получали поликристаллический кремний-28. Стержень может быть источником изотопного разбавления, если его изотопный состав отличается от изотопного состава осаждаемого поликристаллического кремния. Для исключения изотопного разбавления на стадии разложения моносилана процесс проводили в два этапа. Сначала кремний осаждали на поверхность тонкостенной трубки из нержавеющей стали, затем металлическую трубку растворяли, а из оставшегося кремния методом бестигельной зонной плавки вытягивали стержень диаметром 5 мм. Из этого материала также изготавливали затравку для выращивания кристалла. На втором этапе разложение моносилана проводили уже на поверхности полученного кремниевого стержня. Поскольку стержень и осажденный слой поликристаллического кремния были получены из одного и того же моносилана, изотопное разбавление сводится к минимуму. Кристаллы изотопно-модифицированного кремния-28 выращивали методом бестигельной зонной плавки в атмосфере высокочистого аргона.

Получение изотопно-обогащенного моногермана $^{72}\text{GeH}_4$ и германия ^{72}Ge . Для разделения изотопов германия методом ультрацентрифугирования в качестве рабочего летучего соединения используется моногерман природного изотопного состава [13]. После разделения изотопов изотопно-модифицированный моногерман очищали от примесей методом ректификации в металлической колонне со средним кубом при температуре около 183 К. В процессе очистки одновременно отбирали выше- и нижекипящие относительно моногермана примеси. Продолжительность процесса ректификации составила около 50 ч, выход очищенного продукта – 80%. Из очищенного моногермана выделяли поликристаллический германий-72 пиролизом по методике, описанной в работе [14]. Поликристаллический германий-72 дополнительно очищали от примесей методом зонной перекристаллизации. Очистку проводили в кварцевой лодочке с защитным покрытием из пироуглерода в среде высокочистого водорода. Кристаллы изотопно-обогащенного германия-72 выращивали горизонтальным методом Бриджмена.

Анализ образцов изотопно-обогащенного моносилана, моногермана, кремния, германия. Анализ образцов моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ и моногермана $^{72}\text{GeH}_4$ на содержание молекулярных летучих примесей проводили на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890/MSD5973N с квадрупольным масс-анализатором по методике, приведенной в работе [15]. Содержание определяемых молекулярных примесей углеводородов и их галогенпро-

изводных, гомологов и алкилпроизводных моносилана и моногермана (соответственно при анализе моносилана и моногермана), силоксанов (около 60) в образцах моносилана и моногермана варьируется в диапазоне $n \times 10^{-1}$ – $n \times 10^{-7}$ мол. %.

Определение содержания изотопов в составе кремния, германия и их гидридов проводили методом масс-спектрометрии на масс-спектрометре высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 Thermo Scientific по методике, приведенной в работе [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты определения изотопного состава кремния в образцах изотопно-обогащенного тетрафторида кремния-28 после стадии разделения изотопов.

В табл. 2 приведено содержание молекулярных примесей в полученном из тетрафторида кремния-28 изотопно-обогащенном $^{28}\text{SiH}_4$ по данным хромато-масс-спектрометрии. Видно, что синтезированный моносилан $^{28}\text{SiH}_4$ содержит ши-

рокий ряд примесей концентрацией в диапазоне $n \times 10^{-1}$ – $n \times 10^{-5}$ мол. %.

В табл. 3 приведены результаты анализа образца моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ после ректификационной очистки на содержание молекулярных примесей. Содержание определяемых молекулярных примесей (углеводороды и их производные, полисиланы, силоксаны и др.) в высокочистом изотопно-обогащенном моносилане в результате очистки снижено на несколько порядков величины – до уровня $n \times 10^{-5}$ – $n \times 10^{-7}$ мол. %.

В табл. 4 представлены результаты масс-спектрометрического определения содержания изотопов кремния в составе изотопно-обогащенного моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ с различным уровнем обогащения.

Путем термического разложения моносилана с разным изотопным составом получены образцы поликристаллического кремния-28 в виде цилиндров диаметром 20–22 мм и длиной около 130 мм (рис. 1).

Из поликристаллического кремния-28 методом бестигельной зонной плавки получены кристаллы высокочистого изотопно-обогащенного кремния-28 с различным изотопным составом. На

Таблица 1. Содержание изотопов кремния в составе образцов изотопно-обогащенного тетрафторида кремния-28 с различным уровнем обогащения

Образец	Содержание изотопа кремния, мас. %		
	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si
1	99.96034 ± 0.00160	0.03957 ± 0.00160	0.00009 ± 0.00006
2	99.99623 ± 0.00022	0.00369 ± 0.00022	0.00008 ± 0.00002
3	99.99917 ± 0.00011	0.00080 ± 0.00011	0.00003 ± 0.00001



Рис. 1. Образец изотопно-обогащенного поликристаллического кремния-28.

Таблица 2. Содержание молекулярных примесей в изотопно-обогащенном моносиlane $^{28}\text{SiH}_4$, полученном из изотопно-обогащенного тетрафторида кремния-28

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
Ar	$(5.9 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	<i>транс</i> -1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$<5 \times 10^{-7}$
CO_2	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	<i>цис</i> -1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$<4 \times 10^{-7}$
CH_4	$(6.7 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$<5 \times 10^{-7}$
C_2H_2	$(7 \pm 2) \times 10^{-6}$	1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
C_2H_4	$(7.6 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	CH_3Cl	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$
C_2H_6	$(3.4 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	CF_3Cl	$(3 \pm 1) \times 10^{-4}$
C_3H_6	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$	1.6 ± 0.5
C_3H_8	$(4.2 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$\text{Si}_3\text{H}_8\text{O}_2$	$(2.4 \pm 0.8) \times 10^{-1}$
<i>i</i> - C_4H_{10}	$(3.9 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	<i>i</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-2}$
<i>n</i> - C_4H_{10}	$(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	<i>n</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$(6 \pm 2) \times 10^{-3}$
C_4H_8 1-бутен	$(2.0 \pm 0.7) \times 10^{-5}$	$\text{Si}_2\text{OH}_4\text{F}_2$	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
C_4H_8 2-бутен	$(8 \pm 2) \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{OH}_5\text{F}$	$(2.0 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
<i>n</i> - C_5H_{12}	$(5 \pm 1) \times 10^{-3}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{F}_2$	$(4 \pm 1) \times 10^{-4}$
<i>n</i> - C_6H_{14}	$(6 \pm 1) \times 10^{-3}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7\text{F}$	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$
<i>n</i> - C_7H_{16}	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	Si_2H_6	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-1}$
<i>n</i> - C_8H_{18}	$<3 \times 10^{-6}$	Si_3H_8	$(8 \pm 2) \times 10^{-3}$
<i>n</i> - C_9H_{20}	$<4 \times 10^{-6}$	<i>i</i> - Si_4H_{10}	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-3}$
C_6H_6	$(2.0 \pm 0.4) \times 10^{-1}$	<i>n</i> - Si_4H_{10}	$(8 \pm 3) \times 10^{-4}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$	$(2.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	<i>i</i> - Si_5H_{12}	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$
GeH_4	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	<i>n</i> - Si_5H_{12}	$(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-4}$
PH_3	$(7 \pm 1) \times 10^{-3}$	CH_3SiH_3	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$
AsH_3	$(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-5}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	$(2.3 \pm 0.7) \times 10^{-4}$
H_2S	$(5 \pm 1) \times 10^{-5}$	$(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$	$(4 \pm 1) \times 10^{-3}$
CF_4	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-1}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	$<5 \times 10^{-7}$
CHF_3	$(6 \pm 2) \times 10^{-4}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	$<6 \times 10^{-7}$
C_2F_4	$(9 \pm 3) \times 10^{-5}$	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{CH}_3$	$(6 \pm 2) \times 10^{-4}$
1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	$(1.7 \pm 0.5) \times 10^{-5}$	$\text{SiC}_3\text{H}_{10}$	$(4 \pm 1) \times 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$	$<3 \times 10^{-6}$	SO_2F_2	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-2}$

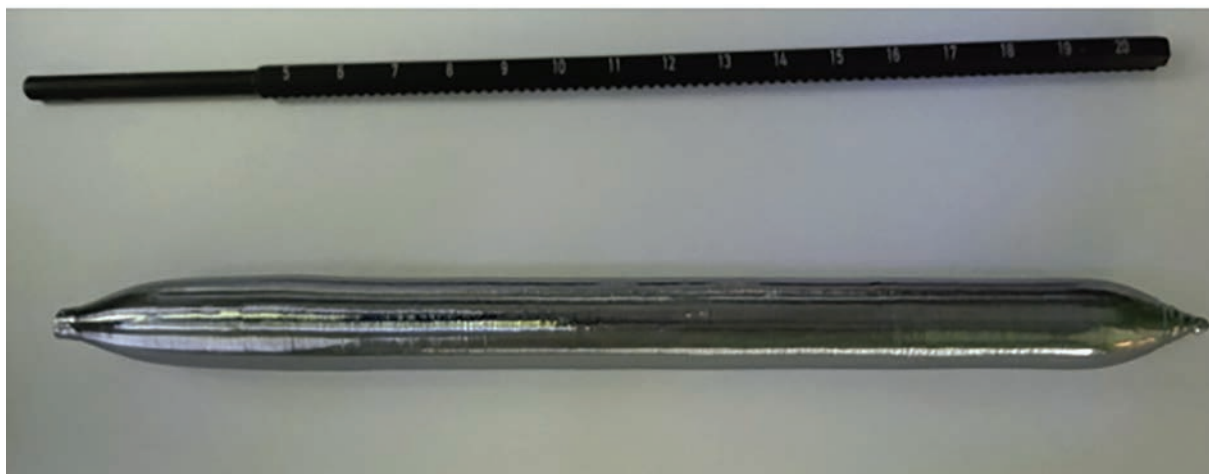
Таблица 3. Содержание молекулярных примесей в образце $^{28}\text{SiH}_4$ после ректификационной очистки

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
Ar	$(4.3 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	<i>транс</i> -1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$<5 \times 10^{-7}$
CO_2	$<2 \times 10^{-6}$	<i>цис</i> -1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$	$<4 \times 10^{-7}$
CH_4	$<5 \times 10^{-6}$	1,1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$<5 \times 10^{-7}$
C_2H_2	$<2 \times 10^{-6}$	1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	$<5 \times 10^{-7}$
C_2H_4	$<2 \times 10^{-6}$	CH_3Cl	$<5 \times 10^{-7}$
C_2H_6	$<2 \times 10^{-6}$	CF_3Cl	$<5 \times 10^{-7}$
C_3H_6	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{H}_6\text{O}$	$<2 \times 10^{-6}$
C_3H_8	$<1 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{H}_8\text{O}_2$	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
<i>i</i> - C_4H_{10}	$<2 \times 10^{-6}$	<i>i</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$<2 \times 10^{-7}$
<i>n</i> - C_4H_{10}	$<2 \times 10^{-6}$	<i>n</i> - $\text{Si}_4\text{O}_3\text{H}_{10}$	$<2 \times 10^{-7}$
C_4H_8 1-бутен	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{OH}_4\text{F}_2$	$<7 \times 10^{-7}$
C_4H_8 2-бутен	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_2\text{OH}_5\text{F}$	$(1.8 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
<i>n</i> - C_5H_{12}	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_6\text{F}_2$	$<3 \times 10^{-7}$
<i>n</i> - C_6H_{14}	$<2 \times 10^{-6}$	$\text{Si}_3\text{O}_2\text{H}_7\text{F}$	$<4 \times 10^{-7}$
<i>n</i> - C_7H_{16}	$<2 \times 10^{-6}$	Si_2H_6	$<3 \times 10^{-6}$
<i>n</i> - C_8H_{18}	$<5 \times 10^{-6}$	Si_3H_8	$<6 \times 10^{-7}$
<i>n</i> - C_9H_{20}	$<4 \times 10^{-6}$	<i>i</i> - Si_4H_{10}	$<6 \times 10^{-7}$
C_6H_6	$<1 \times 10^{-6}$	<i>n</i> - Si_4H_{10}	$<3 \times 10^{-7}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$	$<4 \times 10^{-7}$	<i>i</i> - Si_5H_{12}	$<3 \times 10^{-6}$
GeH_4	$<3 \times 10^{-6}$	<i>n</i> - Si_5H_{12}	$<3 \times 10^{-6}$
PH_3	$<1 \times 10^{-6}$	CH_3SiH_3	$<1 \times 10^{-6}$
AsH_3	$<3 \times 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SiH}_3$	$<1 \times 10^{-6}$
H_2S	$<5 \times 10^{-6}$	$(\text{SiH}_3)_2\text{CH}_2$	$<3 \times 10^{-7}$
CF_4	$<4 \times 10^{-7}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$	$<5 \times 10^{-7}$
CHF_3	$<5 \times 10^{-6}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiH}_2$	$<6 \times 10^{-7}$
C_2F_4	$<3 \times 10^{-7}$	$\text{Si}_2\text{H}_5\text{CH}_3$	$<1 \times 10^{-6}$
1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	$<7 \times 10^{-7}$	$\text{SiC}_3\text{H}_{10}$	$<8 \times 10^{-7}$
$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$	$<5 \times 10^{-7}$	SO_2F_2	$<9 \times 10^{-7}$

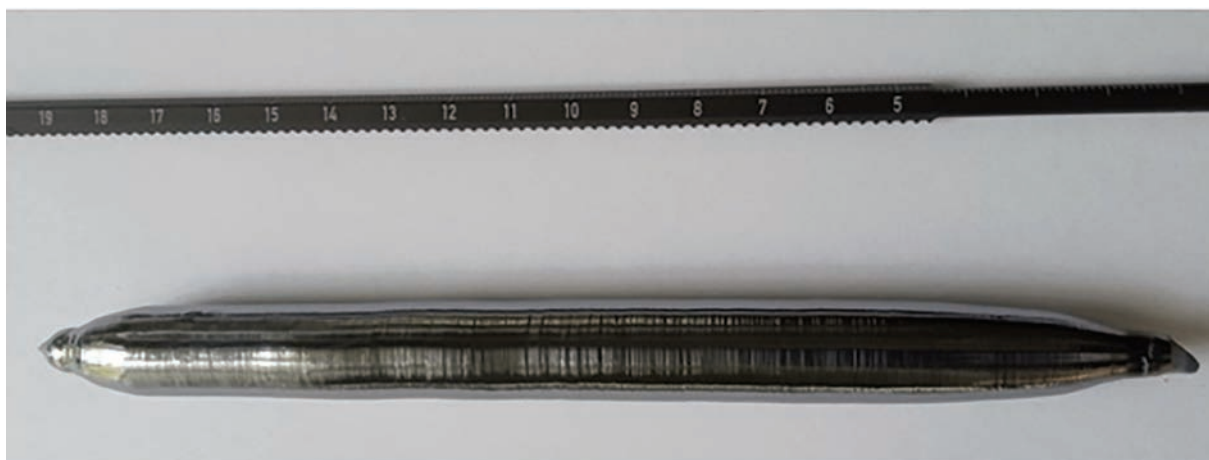
Таблица 4. Содержание изотопов кремния в образцах изотопно-обогащенного моносилана $^{28}\text{SiH}_4$ с различным уровнем обогащения

Образец	Содержание изотопа кремния, мас. %		
	^{28}Si	^{29}Si	^{30}Si
1	99.9668 ± 0.0015	0.0329 ± 0.0015	0.0003 ± 0.0001
2	99.99577 ± 0.00028	0.00418 ± 0.00028	0.00005 ± 0.00001
3	99.99882 ± 0.00010	0.00112 ± 0.00010	0.00006 ± 0.00001

(а)



(б)



(в)



Рис. 2. Кристаллы изотопно-обогащенного кремния с содержанием основного изотопа ^{28}Si на уровне 99.9 (а), 99.99 (б), 99.999% (в).

рис. 2 приведены фотографии полученных образцов с содержанием изотопа кремния-28 на уровне 99.9% (рис. 2а), 99.99% (рис. 2б), 99.999% (рис. 2в).

В табл. 5 представлены результаты изотопного анализа образцов кремния-28 с различным уровнем обогащения.

Таблица 5. Содержание изотопов кремния в составе образцов изотопно-обогащенного кремния-28 с различным уровнем обогащения

Образец	Содержание изотопа кремния, мас. %		
	²⁸ Si	²⁹ Si	³⁰ Si
1	99.9657 ± 0.0015	0.0340 ± 0.0008	0.0003 ± 0.0001
2	99.99581 ± 0.00045	0.00411 ± 0.00043	0.00008 ± 0.00002
3	99.99881 ± 0.00010	0.00114 ± 0.00010	0.00005 ± 0.00001

Таблица 6. Содержание ряда молекулярных примесей в образце изотопно-обогащенного моногермана ⁷²GeH₄ после разделения изотопов

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
N ₂	$(2.4 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	$(2.5 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
O ₂	$(4.9 \pm 0.6) \times 10^{-5}$	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	$(2.0 \pm 0.3) \times 10^{-4}$
Ar	$(6.8 \pm 0.8) \times 10^{-5}$	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	$(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-4}$
CO ₂	$(1.9 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	$(4 \pm 2) \times 10^{-6}$
N ₂ O	$(2.4 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	<i>i</i> -C ₇ H ₁₆	$<1 \times 10^{-6}$
Kr	$(3 \pm 1) \times 10^{-6}$	C ₇ H ₁₆ 3-метилгексан	$<1 \times 10^{-6}$
Xe	$(3 \pm 1) \times 10^{-6}$	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	$<3 \times 10^{-6}$
SiH ₄	$<1 \times 10^{-6}$	<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	$<2 \times 10^{-6}$
PH ₃	$<1 \times 10^{-6}$	C ₆ H ₆	$(4 \pm 2) \times 10^{-7}$
AsH ₃	$<2 \times 10^{-6}$	C ₆ H ₅ CH ₃	$(6 \pm 2) \times 10^{-6}$
H ₂ S	$(3 \pm 1) \times 10^{-5}$	C ₂ H ₅ Cl	$(1.5 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
CH ₄	$(4 \pm 1) \times 10^{-5}$	CH ₂ Cl ₂	$<5 \times 10^{-7}$
C ₂ H ₂	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-4}$	2-C ₃ H ₇ F	$(1.4 \pm 0.5) \times 10^{-4}$
C ₂ H ₄	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	C ₄ H ₉ F	$<4 \times 10^{-6}$
C ₂ H ₆	$<1 \times 10^{-5}$	C ₂ H ₅ GeH ₃	$<1 \times 10^{-4}$
C ₃ H ₆	$(3.8 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	C ₂ H ₅ Ge ₂ H ₅	$<1 \times 10^{-4}$
C ₃ H ₈	$(5.2 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	GeH ₃ Cl	$<1 \times 10^{-4}$
C ₄ H ₈ 2-метил-1-пропен	$(1.4 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	Ge ₂ H ₅ Cl	$<1 \times 10^{-4}$
C ₄ H ₈ 1-бутен	$(4 \pm 2) \times 10^{-5}$	CS ₂	$<4 \times 10^{-7}$
C ₄ H ₈ 2-бутен	$(4 \pm 2) \times 10^{-5}$	COS	$(1.2 \pm 0.6) \times 10^{-3}$

Результаты изотопного анализа тетрафторида кремния, моносилана и элементарного кремния показывают, что изотопное разбавление на всех технологических стадиях незначительно. Содержание примесей в полученных образцах кремния-28 не превышало предела обнаружения масс-спектрометрического метода анализа, который составляет 10^{-6} – 10^{-7} мас. %.

В табл. 6 приведены данные определения содержания молекулярных примесей в изотопно-обогащенном моногермане ⁷²GeH₄. Видно, что содержание примесей (углеводороды и их производные, летучие неорганические гидриды и др.) в образце

изотопно-обогащенного моногермана находится на уровне $n \times 10^{-1}$ – $n \times 10^{-7}$ мол. %. После очистки моногермана ⁷²GeH₄ методом ректификации содержание примесей было снижено до уровня не более 10^{-6} – 10^{-7} мол. % (табл. 7).

В табл. 8 представлены результаты определения содержания изотопов германия в составе изотопно-обогащенного моногермана ⁷²GeH₄ по данным масс-спектрометрии.

Из высокочистого моногермана был получен образец изотопно-обогащенного германия-72. Фотография полученного образца ⁷²Ge приведена на рис. 3. Содержание изотопов германия в

Таблица 7. Содержание молекулярных примесей в изотопно-обогащенном моногермане $^{72}\text{GeH}_4$ после ректификационной очистки

Примесь	Содержание, мол. %	Примесь	Содержание, мол. %
N_2	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$< 2 \times 10^{-6}$
O_2	$(7 \pm 1) \times 10^{-5}$	$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$< 2 \times 10^{-6}$
Ar	$(2.8 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$< 1 \times 10^{-6}$
CO_2	$(3 \pm 1) \times 10^{-6}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$< 1 \times 10^{-6}$
N_2O	$< 2 \times 10^{-6}$	$i\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$< 1 \times 10^{-6}$
Kr	$< 3 \times 10^{-7}$	C_7H_{16} 3-метилгексан	$< 1 \times 10^{-6}$
Xe	$< 3 \times 10^{-7}$	$n\text{-C}_7\text{H}_{16}$	$< 9 \times 10^{-7}$
SiH_4	$< 1 \times 10^{-6}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	$< 2 \times 10^{-6}$
PH_3	$< 1 \times 10^{-6}$	C_6H_6	$< 2 \times 10^{-7}$
AsH_3	$< 2 \times 10^{-6}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$< 2 \times 10^{-7}$
H_2S	$< 3 \times 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$< 5 \times 10^{-7}$
CH_4	$< 1 \times 10^{-5}$	CH_2Cl_2	$< 5 \times 10^{-7}$
C_2H_2	$< 2 \times 10^{-6}$	2- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	$< 9 \times 10^{-7}$
C_2H_4	$< 1 \times 10^{-6}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{F}$	$< 4 \times 10^{-6}$
C_2H_6	$< 2 \times 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{GeH}_3$	$< 1 \times 10^{-5}$
C_3H_6	$< 1 \times 10^{-6}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Ge}_2\text{H}_5$	$< 1 \times 10^{-5}$
C_3H_8	$< 1 \times 10^{-6}$	1,1,2- $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$	$< 4 \times 10^{-7}$
C_4H_8 2-метил-1-пропен	$< 2 \times 10^{-6}$	1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$< 6 \times 10^{-7}$
C_4H_8 1-бутен	$< 2 \times 10^{-6}$	CH_3GeH_3	$< 1 \times 10^{-6}$
C_4H_8 2-бутен	$< 2 \times 10^{-6}$	CS_2	$< 4 \times 10^{-7}$

Таблица 8. Содержание изотопов германия в составе образца изотопно-обогащенного моногермана $^{72}\text{GeH}_4$

Содержание изотопа германия, мас. %				
^{70}Ge	^{72}Ge	^{73}Ge	^{74}Ge	^{76}Ge
0.00035 ± 0.00007	99.98460 ± 0.00020	0.01140 ± 0.00015	0.00357 ± 0.00012	0.00008 ± 0.00004

Таблица 9. Содержание изотопов германия в образце германия-72

Содержание изотопа германия, мас. %				
^{70}Ge	^{72}Ge	^{73}Ge	^{74}Ge	^{76}Ge
0.00011 ± 0.00002	99.98576 ± 0.00105	0.01099 ± 0.00096	0.00310 ± 0.00030	0.00004 ± 0.00001



Рис. 3. Кристалл изотопно-обогащенного германия ^{72}Ge с содержанием основного изотопа ^{72}Ge на уровне 99.9%.

полученном образце германия-72 приведено в табл. 9.

Для оценки химической чистоты полученного образца германия-72 проводили его анализ на содержание примесей. Содержание примесей не превышало предела обнаружения масс-спектрометрического метода анализа (10^{-6} – 10^{-7} мас. %). Удельное электросопротивление полученного образца при комнатной температуре определяется собственными носителями, что соответствует содержанию электроактивных примесей не более $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены высокочистые образцы моносилана и кристаллического кремния с содержанием основного изотопа ^{28}Si на уровне 99.9, 99.99, 99.999% и содержанием изотопа ^{29}Si 340 ± 8 , 41.1 ± 4.3 , 11.4 ± 0.1 ppm соответственно.

Получены высокочистые образцы моногермана и кристаллического германия с содержанием основного изотопа ^{72}Ge на уровне 99.9% и содержанием изотопа ^{73}Ge на уровне 109.9 ± 9.6 ppm.

Полученные образцы кремния и германия нашли применение в качестве твердофазных и газофазных источников кремния и германия с различным содержанием изотопов с ненулевым ядерным спином для формирования методами молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксии Si/SiGe-гетероструктур.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Госкорпорации “Росатом” в рамках Дорожной карты по квантовым вычислениям (договор № 868-1.3-15/15-2021 от 05.10.2021 г. и договор № P2193 от 14.12.2021 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров А.К. Квантовые технологии: от научных открытий к новым приложениям // Фотоника. 2019. Т. 13. № 6. С. 574–583. <https://doi.org/10.22184/1993-7296.FRos.2019.13.6.574.583>
2. Fedorov A.K., Akimov A.V., Biamonte J.D., Kavokin A.V., Khalili F.Ya., Kiktenko E.O., Kolachevsky N.N., Kurochkin Y.V., Lvovsky A.I., Rubtsov A.N., Shlyapnikov G.V., Straupe S.S., Ustinov A.V., Zheltikov A.M. Quantum Technologies in Russia // Quantum Sci. Technol. 2019. V. 4. P. 40501. <https://doi.org/10.1088/2058-9565/ab4472>
3. Knill E., Laflamme L., Milburn G.J. A Scheme for Efficient Quantum Computation with Linear Optics // Nature. 2001. V. 409. P. 46–52. <https://doi.org/10.1038/35051009>
4. Wineland D.J., Monroe C., Itano W.M., Leibfried D., King B.E., Meekhof D.M. Experimental Issues in Coherent Quantum-State Manipulation of Trapped Atomic Ions // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1998. V. 103. № 3. P. 259–328. <https://doi.org/10.6028/jres.103.019>
5. Валиев К.А. Квантовые компьютеры и квантовые вычисления // Успехи физ. наук. 2005. Т. 175. № 1. С. 3–39.
6. Kane B. E. A Silicon-Based Nuclear Spin Quantum Computer // Nature. 1998. V. 393. P. 133–137. <https://doi.org/10.1038/30156>

7. Yan X., Gitt S., Lin B., Witt D., Abdolahi M., Afifi A., Young J.F. Silicon Photonic Quantum Computing with Spin Qubits // *APL Photonics*. 2021. V. 6. № 7. P. 070901.
<https://doi.org/10.1063/5.0049372>
8. Veldhorst M., Eenink H.G.J., Yang C.H., Dzurak A.S. Silicon CMOS Architecture for a Spin-Based Quantum Computer // *Nat. Commun.* 2017. V. 8. P. 1766.
<https://doi.org/10.1038/s41467-017-01905-6>
9. Mazzocchi V., Sennikov P.G., Bulanov A.D., Churbanov M.F., Bertrand B., Hutin L., Barnes J.P., Drozdov M.N., Hartmann J.M., Sanquer M. 99.992% ^{28}Si CVD-Grown Epilayer on 300 mm Substrates for Large Scale Integration of Silicon Spin Qubits // *J. Cryst. Growth*. 2019. V. 509. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.12.010>
10. Vrijen R., Di Vincenzo D. Electron Spin Resonance Transistor for Quantum Computation in Silicon-Germanium Heterostructure // *Phys. Rev. A*. 2000. V. 62. P. 012306.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.62.012306>
11. Berglund M., Wieser M.E. Isotopic Compositions of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. № 2. P. 397–410.
<https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-06-02>
12. Лашков А.Ю., Буланов А.Д., Трошин О.Ю. Процесс фильтрационного горения тетрафторида кремния и гидрида кальция для получения моносилана // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 9. С. 981–984.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16090104>
13. Чурбанов М.Ф., Буланов А.Д., Гавва В.А., Козырев Е.А., Андриященко И.А., Липский В.А., Зырянов С.М. Способ получения изотопных разновидностей элементарного германия с высокой изотопной и химической чистотой: Патент РФ № 2641126 С2. Оpubл.: 16.01.2018. Б.И. № 2.
14. Липский В.А., Гавва В.А., Буланов А.Д. Получение изотопно-обогащенного поликристаллического германия пиролизом моногермана // *Неорган. материалы*. 2020. Т. 56. № 3. С. 235–240.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20020104>
15. Созин А.Ю., Буланов А.Д., Чурбанов М.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Нуштаева Л.Б. Примесный состав высокочистых изотопно-обогащенных моносилана и моногермана // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 1. С. 3–10.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X1701016X>
16. Отопкова П.А., Потапов А.М., Сучков А.И., Буланов А.Д., Лашков А.Ю., Курганова А.Е. Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического ^{28}Si и исходного $^{28}\text{SiF}_4$ методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой // *Масс-спектрометрия*. 2018. Т. 15. № 3. С. 209–215.
<https://doi.org/10.25703/MS.2018.15.35>

УДК 546.817:546.221.1+544.344.015.22+544.723.2

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

© 2023 г. А. Д. Селянина^{1, *}, Д. А. Дёмина¹, Л. Н. Маскаева^{1, 2},
В. И. Воронин³, И. О. Селянин⁴, В. Ф. Марков^{1, 2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

²Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,
ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620062 Россия

³Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО Российской академии наук,
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

⁴Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

*e-mail: n-kutyavina@mail.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 21.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Методом химического осаждения получены двухфазные тонкопленочные композиты, состоящие из твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0.007 \leq x \leq 0.068$) кубической структуры $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и аморфного сульфида кадмия CdS . Методом атомно-силовой микроскопии исследована топология поверхности синтезированных пленок, рассчитаны параметры микрорельефа поверхности. Установлена корреляция между составом и функциональными свойствами тонкопленочных слоев $\text{CdS}-\text{PbS}$. Впервые исследована чувствительность двухфазных пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$ к аммиаку NH_3 в воздушной среде. Предел обнаружения составил 10 ppm (6.22 мг/м^3) при комнатной температуре.

Ключевые слова: твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, сульфид кадмия, атомно-силовая микроскопия, фазовый состав, фото- и газочувствительность

DOI: 10.31857/S0002337X2311012X, EDN: TNPQZA

ВВЕДЕНИЕ

Соединения системы $\text{CdS}-\text{PbS}$ — хорошо известное семейство оптоэлектронных материалов, среди которых своими уникальными электрофизическими и полупроводниковыми свойствами выделяются пересыщенные твердые растворы замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Благодаря изменению содержания кадмия тонкопленочные слои $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ по свойствам могут занимать промежуточное положение между PbS , характеризующимся как p -, так и n -типом проводимости и низким удельным сопротивлением 0.26 Ом см (273 K) [1], и CdS , обладающим n -типом проводимости и высоким удельным сопротивлением порядка 10^6 Ом см [2]. Варьирование ширины запрещенной зоны при разном содержании замещающего компонента (от узкозонного PbS (0.4 эВ) до широкозонного CdS (2.42 эВ) [1–4]) позволяет синтезировать слои $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ для гетероструктур с оптимальной величиной ΔE_g , например, для фотоэлектрохимических ячеек [5, 6] и солнечных элементов [7–10].

Наиболее распространенная область применения пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ — оптоэлектроника видимого и инфракрасного спектрального диапазона [11]. Чувствительность сульфида свинца к ближнему ИК-излучению и высокая фотопроводимость CdS в видимой области позволяют получать слои $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, детектирующие излучение с длиной волны от 0.4 до 3.1 мкм в зависимости от состава, что используется при создании ИК-детекторов [11–14].

Двумерные и одномерные структуры халькогенидов свинца и кадмия также привлекают внимание исследователей в связи с их развитой морфологией и наличием активных адсорбционных центров (АЦ) на поверхности, вследствие чего эти материалы являются перспективными кандидатами для создания чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа. В литературных источниках особое внимание уделяется исследованию чувствительности этих материалов к аммиаку [15–19] и диоксиду азота [10, 20–25], од-

нако в большинстве случаев для обнаружения достаточного отклика требуется подогрев сенсора. Сенсоры на основе наночастиц PbS [15] и CdS [17, 19] могут детектировать аммиак при комнатной температуре, однако процесс изготовления таких элементов сложен и дорог.

Известно, что формирование твердых растворов в системе CdS–PbS при химическом осаждении сопровождается образованием различных дефектов, связанных с искажениями решетки [25], включениями примесных атомов [26, 27] и вакансиями [28]. Такие структуры потенциально могут обладать развитой поверхностью с большим количеством активных АЦ за счет несовершенства кристаллической решетки, поэтому пленки твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ могут иметь достаточную чувствительность к токсичным газам даже при комнатной температуре (298 K), например к диоксиду азота NO_2 в газовой среде [22–24].

Несмотря на большой прогресс в изучении пересыщенных твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, взаимосвязь между структурными и функциональными свойствами пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ установить не удается из-за противоречивости и фрагментарности некоторых результатов.

Целью настоящей работы является комплексное исследование топологии поверхности, состава, кристаллической структуры и функциональных свойств химически осажденных твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, результаты которого позволят расширить возможности направленного синтеза слоев с заданными характеристиками в системе CdS–PbS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тонкие пленки в системе CdS–PbS получены химическим осаждением на подложках из предметного стекла в течение 140 мин при температуре 353 K. Реакционная ванна для синтеза полупроводниковых слоев содержала (моль/л): 0.04 ацетата свинца ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 0.35 цитрата натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 4.0 водного раствора аммиака ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и 0.60 тиомочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$). Концентрацию хлорида кадмия (CdCl_2) в реакционной смеси варьировали в интервале от 0.01 до 0.10 моль/л. Для получения пленки индивидуального сульфида свинца из состава реакционной смеси была исключена соль кадмия.

Морфологию и элементный состав пленок изучали с помощью растровых электронных микроскопов (РЭМ) MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ и JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энергодисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250). Погрешность определения элементного состава пленок составляла около 10%.

Феноменологические параметры микрорельефа полученных пленок исследовали методом полуконтактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) при помощи комплекса NTEGRA Prima II (NT-MDT). Для сканирования поверхности использовали кремниевый кантилевер MS-SET/200 (NT-MDT, Россия) с резонансной частотой 230 кГц и радиусом закругления зонда менее 10 нм. Сканирование поверхности проводили с разрешением не менее 512×512 точек при строчной частоте развертки 0.6 Гц. Параметры микрорельефа поверхности определяли по стандарту ISO 4287:1997 с помощью программы Image Analysis P9. Фрактальную размерность рассчитывали вариационным методом.

Для исследования фотоэлектрических и сенсорных свойств материалов на основе слоев в системе CdS–PbS изготовили сенсорные элементы размерами $17 \times 5 \text{ мм}^2$ с никелевыми контактными площадками ($5 \times 5 \text{ мм}^2$), наносимыми при помощи электролитического осаждения. Предварительно чувствительную поверхность сенсорного элемента $7 \times 5 \text{ мм}^2$ защищали путем нанесения специальной полимерной пленки. В качестве катода использовали никелевую пластину. Электролит никелирования содержал сульфат никеля, хлорид натрия, глицерин и борную кислоту. На электроды с помощью источника постоянного тока подавали напряжение питания 1.5 В. Толщина наносимого слоя никеля составляла около 0.6 мкм.

Вольтовую чувствительность и темновое сопротивление пленок измеряли на стенде К.54.410 (производство завода “Кварц”, г. Черновцы). Источником излучения являлось АЧТ с температурой 573 K. Эффективная плотность лучистого потока, падающего на чувствительную площадку, составляла 10^{-4} Вт/см^2 при частоте модуляции падающего потока излучения 1000 Гц и напряжении смещения $U_{\text{см}} = 50 \text{ В}$.

Сенсорные свойства полученных “чипов” исследовали в специально сконструированной герметичной измерительной ячейке объемом 150 мл, куда подавали аммиачно-воздушную смесь через патрубки, расположенные по бокам ячейки. Содержание аммиака в газовой смеси варьировали от 10 до 500 ppm (6.22–311.13 мг/см³). Сенсорный элемент закрепляли с помощью прижимных контактов на крышке ячейки. Давление в ячейке было атмосферным. При измерении сопротивления влажного воздуха составляла 60%, температура – 20°C.

В качестве регистрируемого параметра, количественно описывающего газочувствительные свойства синтезированных слоев CdS–PbS к аммиаку, было выбрано сопротивление, которое измеряли при постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения источником-измерителем Keithley 2450 с погрешностью $\pm 0.5\%$. Сенсорный сигнал (S) к NH_3 определяли по отно-

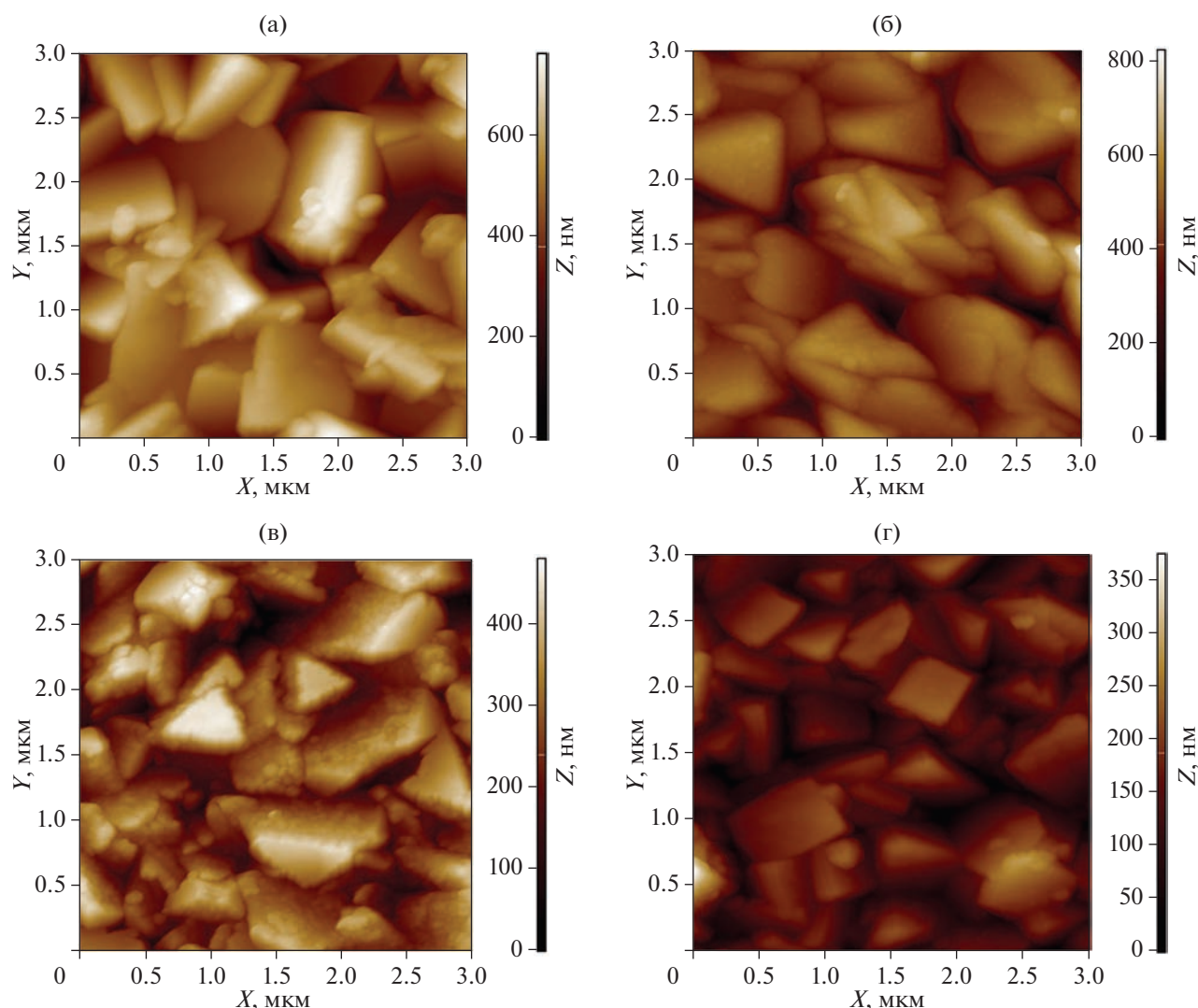


Рис. 1. АСМ-изображения пленок в системе CdS–PbS, осажденных в присутствии 0.01 (а), 0.04 (б), 0.08 (в) и 0.10 моль/л хлорида кадмия (г) (область сканирования 3×3 мкм²).

шению разности сопротивлений пленки на воздухе R_{air} и в газовой смеси R к R_{air} :

$$S = \frac{(R - R_{air})}{R_{air}} \times 100\%. \quad (1)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

АСМ-изображения пленок, синтезированных из ванн с различной концентрацией хлорида кадмия от 0.01 до 0.10 моль/л, приведены на рис. 1. Анализ микрорельефа поверхности участков 3×3 мкм² показал, что поверхность слоев имеет зернистую структуру и в основном состоит из хаотично ориентированных крупных кристаллитов до 1.5 мкм. Также на поверхности пленок можно отметить присутствие некоторого количества агломератов глобульной формы, что будет оказывать влияние

на топологию. Поверхность кристаллитов слоя, синтезированного в присутствии 0.08 моль/л CdCl₂ (рис. 1в), в большей степени покрыта шарообразными частицами размерами 50–100 нм. Согласно приведенной на рис. 2 зависимости, именно этот слой характеризуется наибольшим значением среднеквадратичной шероховатости R_q поверхности.

О наличии фрактальных свойств у синтезированных пленок свидетельствуют рассчитанные значения фрактальной размерности D , характеризующие степень самоподобия. Полученные значения D находятся в диапазоне от 2.06 до 2.22 (рис. 2). Согласно принятой классификации [29], небольшие значения фрактальной размерности, близкие к 2, соответствуют механизму роста по модели кластер-кластерной агрегации (Cluster-cluster aggregation – CCA) при броуновском движении с вероятностью слипания частиц, близкой к нулю. Так-

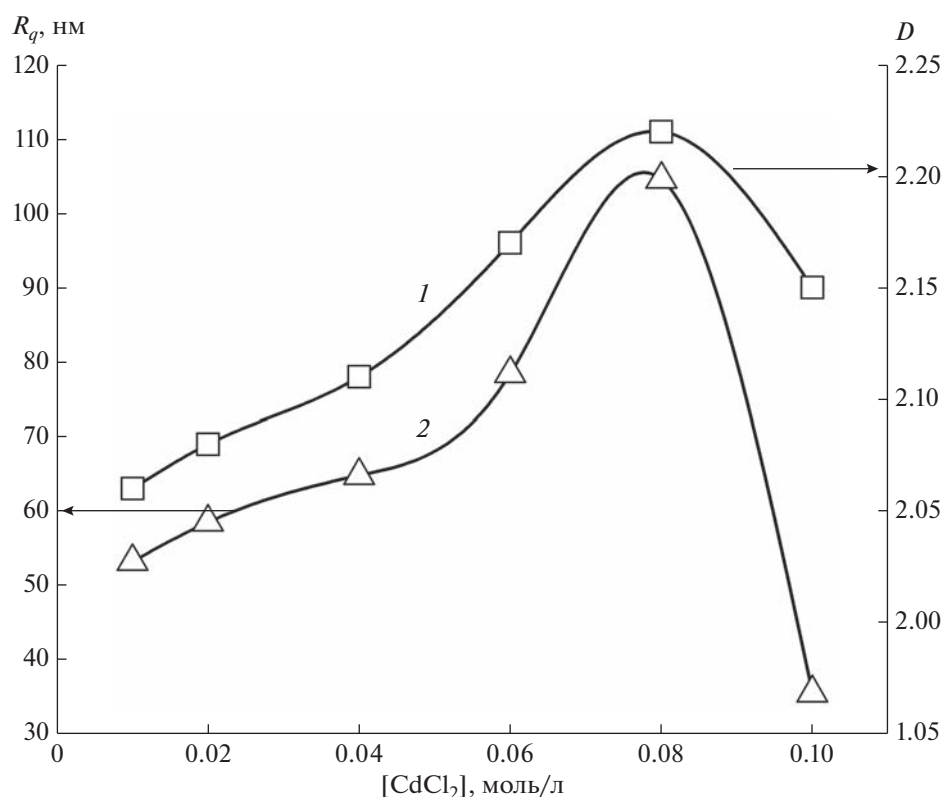


Рис. 2. Зависимости среднеквадратической шероховатости R_q (1) и фрактальной размерности D (2) поверхности пленок CdS–PbS от содержания CdCl_2 в реакционной ванне.

же можно отметить немонотонное изменение величины D , что связано с увеличением количества маленьких частиц на поверхности кристаллитов и подтверждает рост пленки посредством слипания кластеров. Процесс вторичной адсорбции микрочастиц из раствора на поверхности крупных кристаллитов можно наблюдать на АСМ-изображении пленки, полученной из реакционной смеси при $[\text{CdCl}_2] = 0.08$ моль/л.

Состав слоев, полученных в присутствии 0.01–0.10 моль/л хлорида кадмия в реакционной ванне, был изучен при помощи локального энергодисперсионного элементного микроанализа (EDX). Содержание основных элементов (Pb, Cd, S) определено не менее чем в 10 точках по всей площади поверхности (табл. 1). Большинство полученных тройных соединений в системе CdS–PbS содержит избыток металла: сумма содержаний Cd + Pb незначительно преобладает над содержанием серы. Слой, синтезированный в присутствии 0.08 моль/л CdCl_2 , незначительно обогащен серой.

Отметим нелинейное изменение содержания кадмия и свинца в составе слоев трехкомпонентных соединений в системе CdS–PbS с ростом концентрации CdCl_2 : максимальное содержание Cd 17.7 ат. % при минимальном содержании Pb 32.6 ат. % получено при 0.04 моль/л. Введение большей

концентрации соли кадмия приводит к резкому снижению содержания этого металла до ~4 ат. %. При концентрациях 0.08 и 0.10 моль/л галогенида кадмия в реакционной ванне содержание металлов в пленках изменяется незначительно.

На рентгенограммах всех синтезированных пленок CdS–PbS, осажденных при варьировании концентрации CdCl_2 от 0.01 до 0.10 моль/л в реакторе, присутствует набор дифракционных отражений, характерный для гранецентрированной кубической решетки B1 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) (рис. 3а). Систематическое смещение рефлексов в область дальних углов 2θ на рентгенограммах пленок (рис. 3б), синтезированных с использованием CdCl_2 , является доказательством образования твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Таким образом, происходит уменьшение параметра решетки от 0.5934(8) (PbS) до 0.5931(1), 0.5916(3), 0.5906(8), 0.5902(0), 0.5908(0), 0.5915(3) нм из-за частичного замещения ионов свинца (0.120 нм) в кристаллической решетке PbS на меньшие по размеру ионы кадмия (0.097 нм). Только на рентгенограмме пленки, осажденной из реакционной смеси, содержащей 0.10 моль/л хлорида кадмия, обнаружены рефлекссы двух кристаллических фаз: B1 ($\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$) и B4 (гексагональный Cd_yS (рис. 3а)).

Таблица 1. Влияние концентрации CdCl_2 в реакционной смеси на элементный и фазовый состав пленок в системе CdS-PbS

[CdCl_2], моль/л	Содержание элементов в пленке, ат. % (EDX)			Формульный состав пленки по EDX-анализу (без разделения на кристаллическую и аморфную фазы)	Формульный состав твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (оценка по периоду решетки)	Фазовый состав пленки, мол. % (относительно EDX)	
	Cd ± 0.8	Pb ± 0.6	S ± 0.5			$\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$	аморфный CdS
0.01	15.3	35.4	49.3	$\text{Cd}_{0.30}\text{Pb}_{0.70}\text{S}_{0.97}$	$\text{Cd}_{0.007}\text{Pb}_{0.933}\text{S}$	~75	~25
0.02	16.1	34.0	49.9	$\text{Cd}_{0.32}\text{Pb}_{0.68}\text{S}_{1.00}$	$\text{Cd}_{0.038}\text{Pb}_{0.962}\text{S}$	71	29
0.04	17.7	32.6	49.7	$\text{Cd}_{0.35}\text{Pb}_{0.65}\text{S}_{0.99}$	$\text{Cd}_{0.058}\text{Pb}_{0.942}\text{S}$	68	32
0.06	3.9	46.2	49.9	$\text{Cd}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}_{0.99}$	$\text{Cd}_{0.068}\text{Pb}_{0.932}\text{S}$	99	1
0.08	4.6	45.0	50.4	$\text{Cd}_{0.09}\text{Pb}_{0.91}\text{S}_{1.02}$	$\text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S}$	96	4
0.10	3.5	46.8	49.7	$\text{Cd}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{S}_{0.99}$	$\text{Cd}_{0.040}\text{Pb}_{0.960}\text{S}$	97	3

Рассчитанные экспериментальные параметры элементарной ячейки гексагонального CdS ($B4$, пр. гр. $P6_3mc$), равные $a = 0.4082(1)$ и $c = 0.6659(3)$ нм, установлены для пленки, осажденной при 0.10 моль/л CdCl_2 , что незначительно меньше значений для монокристалла CdS : $a = 0.4135$ и $c = 0.6749$ нм (база данных ICDD, карточка № 01-083-5246). Можно предположить, что сжатие кристаллической решетки сульфида кадмия связано с возникновением механических напряжений на границе $\text{CdS}/\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ за счет различий механических характеристик пленок, в частности, модуля Юнга ($E_{\text{PbS}} = 70.2$ ГПа и $E_{\text{CdS}} = 42.0$ ГПа [30]) и температурного коэффициента линейного расширения ($\alpha_{\text{PbS}} = 1.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{\text{CdS}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [30]). Авторами [31] на основе количественной оценки величины упругих напряжений, возникающих на интерфейсе пленка $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ /подложка, показано, что механические напряжения на данной межфазной границе зависят как от состава твердого раствора, так и от количества индивидуальной фазы CdS .

Состав твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ был оценен по правилу Вегарда. Для расчета содержания Cd в твердых растворах использованы экспериментальное значение $a_{\text{PbS}} = 0.5934(8)$ нм и литературное значение $a_{\text{CdS}} = 0.546$ нм для псевдокубической структуры $B1$ [32, 33]. Проведенный расчет позволил установить содержание кадмия x от 0.007 до 0.068 в составе твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в зависимости от концентрации соли кадмия в реакционной смеси.

Сравнение составов обсуждаемых пленок, полученных по данным EDX-анализа и рентгеновской дифракции (табл. 1), показало, что практически все полученные пленки двухфазные и содержат от 1 до 32% фазы индивидуального сульфида кадмия CdS . На большинстве рентгенограмм (кроме рентгенограммы 7, рис. 3а) рефлексы сульфида

кадмия не наблюдаются. Это позволяет заключить, что CdS находится в аморфном состоянии.

Отметим, что максимальное содержание индивидуальной фазы сульфида кадмия 32 мол. % достигается при концентрации 0.04 моль/л CdCl_2 . Твердый раствор состава $\text{Cd}_{0.068}\text{Pb}_{0.932}\text{S}$, полученный в присутствии 0.06 моль/л хлорида кадмия в реакторе, близок к формульному составу, установленному EDX-анализом. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Cd^{2+} до 0.10 моль/л лишь незначительно способствует формированию побочной фазы CdS (до 4 мол. %). По-видимому, при соотношении начальных концентраций $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Pb}^{2+}] > 1$ скорость выделения ионов кадмия в реакционную среду становится избыточной, что приводит к перераспределению CdS в объем и росту массы осадка. Наряду с этим, состав пленок становится более однородным, что может способствовать улучшению электрофизических характеристик полупроводниковых слоев.

Рассмотрим влияние элементного и фазового состава полученных пленок в системе CdS-PbS на их вольтовую чувствительность к ИК-излучению U_s (напряжение сигнала, снимаемое с фоторезистора при облучении) и темновое сопротивление R_d (сопротивление элемента в отсутствие излучения). Для измерения исследуемых параметров на основе синтезированных пленок были изготовлены элементы с чувствительной площадкой размером $7 \times 5 \text{ мм}^2$, в качестве контактов использовали электрохимически осажденный никель.

Зависимости вольтовой чувствительности и темнового сопротивления пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ от концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси представлены на рис. 4. Отметим, что синтезированные слои обладают достаточно высокой чувствительностью к ИК-излучению, причем дополнительная операция сенсibilизации или отжиг этих пленок не проводились.

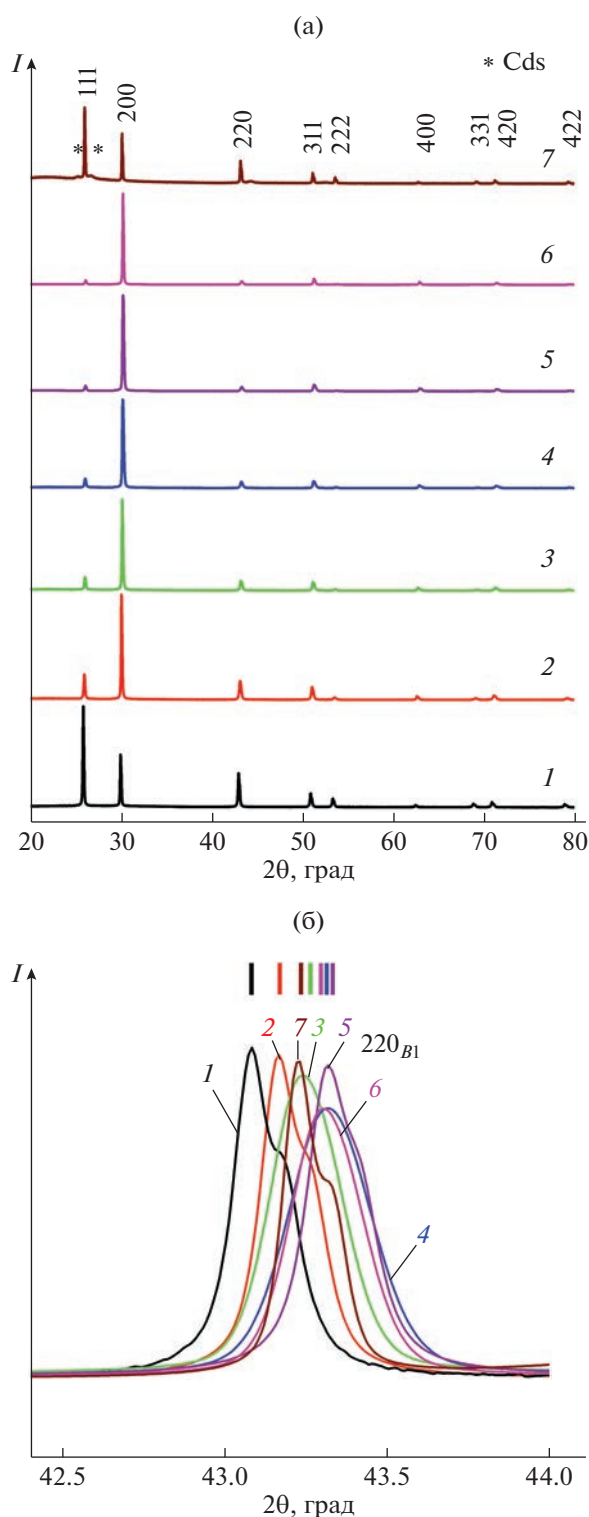


Рис. 3. Экспериментальные рентгенограммы пленок PbS (1) и $\text{Cd}_{0.010}\text{Pb}_{0.990}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.024}\text{Pb}_{0.976}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.042}\text{Pb}_{0.958}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.050}\text{Pb}_{0.950}\text{S}$, $\text{Cd}_{0.048}\text{Pb}_{0.952}\text{S}$ и $\text{Cd}_{0.039}\text{Pb}_{0.961}\text{S}$, осажденных из реакционной смеси, содержащей 0.01 (2), 0.02 (3), 0.04 (4), 0.06 (5), 0.08 (6) и 0.10 (7) моль/л CdCl_2 (а); смещение рефлексов 220_{B1} в область больших углов 2θ (б).

Согласно зависимости $U_s = f([\text{CdCl}_2])$ максимальное значение фотоответа 1820 мкВ получено для двухфазной пленки 68% $\text{Cd}_{0.058}\text{Pb}_{0.942}\text{S}$ + 32% CdS, синтезированной при концентрации 0.04 моль/л CdCl_2 . Дальнейшее повышение концентрации соли кадмия (>0.04 моль/л) при фиксированном содержании остальных компонентов в реакционной ванне приводит к формированию пленок, содержащих твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0.038 \leq x \leq 0.068$) и 1–4 мол. % аморфной фазы CdS, обладающих меньшей вольтовой чувствительностью.

Темновое сопротивление R_d пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$ также имеет экстремальную зависимость от концентрации хлорида кадмия в реакционной смеси. Наибольшее значение этой характеристики для исследуемых пленок, осажденных при 0.04 моль/л соли кадмия, согласуется с приведенной оценкой элементного состава по EDX-анализу. Рост содержания кадмия в составе слоев от 15.28 до 17.65 ат. %, полученных при концентрации от 0.01 до 0.04 моль/л соли кадмия, способствует увеличению сопротивления в диапазоне 8.5–110 МОм. Дальнейшее уменьшение содержания кадмия в составе пленок до 3.48 ат. %, полученных при 0.10 моль/л CdCl_2 , приводит к снижению темнового сопротивления пленок до 2.0 МОм.

Несмотря на то что свежесозаженный нелегированный сульфид кадмия не является фоточувствительным [34], наличие 24–32% аморфной фазы CdS играет важную роль в процессах генерации и рекомбинации носителей. Согласно модели, предложенной в работе [35], наличие гетероперехода твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (p-тип)/CdS (n-тип) в синтезированных пленках при межфазном контакте может создавать потенциальный барьер между областями объемного заряда. При освещении такой гетерофазной структуры сгенерированные носители заряда будут разделены электрическим полем барьера.

Обзор литературы показал, что материалы на основе сульфидов свинца и кадмия, а также тонкие пленки твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ обладают высоким потенциалом для создания на их основе газовых сенсоров. Ранее нами был установлен сенсорный отклик слоев $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ к диоксиду азота [12, 24], однако оценка чувствительности этих материалов к другим газам, например к аммиаку, еще не проводилась.

Количественной оценкой адсорбционного взаимодействия пленки с газообразным аммиаком служило измерение омического сопротивления сенсорного элемента. Отклик сенсоров S в присутствии NH_3 определяли по отношению разности сопротивлений пленки на воздухе R_{air} и тестируемом газе R_g к сопротивлению пленки на воздухе R_{air} . Кинетические зависимости отклика сенсорных элементов на основе твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$,

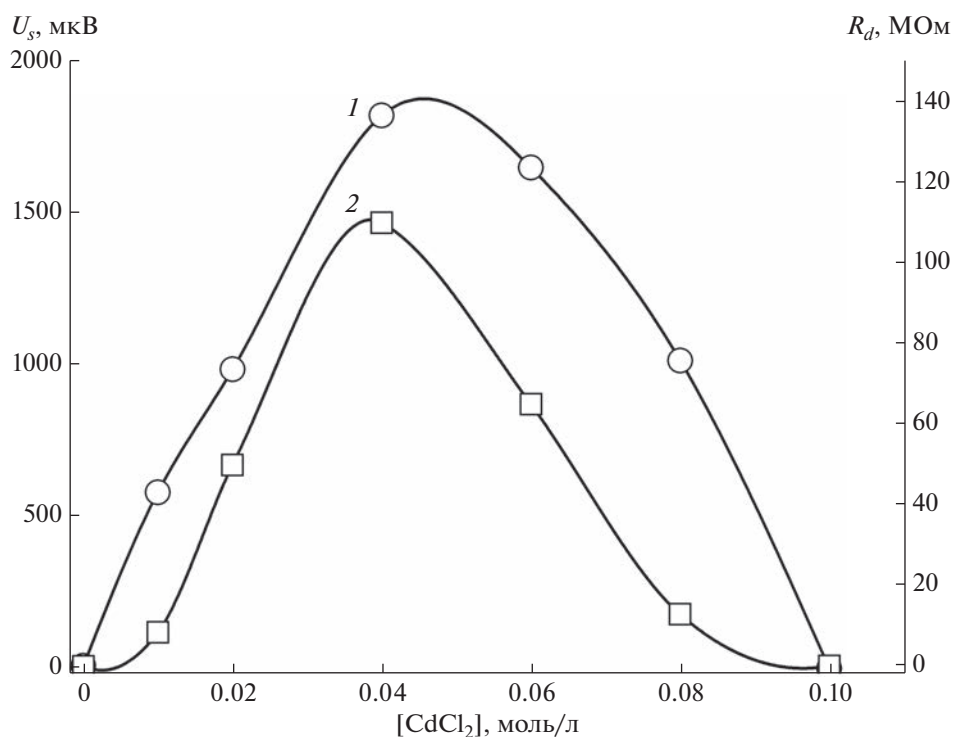


Рис. 4. Зависимости вольтовой чувствительности U_s (1) и темнового сопротивления R_d (2) пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ от содержания CdCl_2 в реакционной ванне.

синтезированных в присутствии 0.06–0.10 моль/л хлорида кадмия, к 500 ppm (311.13 мг/м³) NH_3 приведены на рис. 5а.

Газ вводили спустя 3 с после начала измерений, поэтому на всех зависимостях $S = f(\tau)$ до 3 с отклик $S = 0$. Рост сопротивления слоев регистрируется с первых мгновений после введения аммиака в измерительную ячейку. Зависимость сенсорной чувствительности всех пленок выходит на насыщение через 5 с после контакта с газом. Наиболее чувствительным оказался сенсорный элемент, изготовленный на основе двухфазной пленки 96% $\text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S}$ + 4% CdS , полученной из реакционной смеси, содержащей 0.08 моль/л CdCl_2 . Отклик S составил 140%. Величина отклика двухфазных пленок 99% $\text{Cd}_{0.068}\text{Pb}_{0.932}\text{S}$ + 1% CdS и 97% $\text{Cd}_{0.040}\text{Pb}_{0.960}\text{S}$ + 3% CdS , синтезированных из ванн с концентрациями 0.06 и 0.10 моль/л CdCl_2 , составила соответственно 2 и 23% через 9 с от начала измерений.

После извлечения сенсорных элементов из аммиачно-воздушной смеси омическое сопротивление возвращалось к своему исходному значению R_{air} при комнатной температуре и на воздухе в течение 5–15 мин. Небольшое время релаксации обсуждаемых пленок характеризует синтезированные материалы в качестве перспективных кандидатов для химических сенсоров, способных

анализировать воздушную среду в течение многих циклов использования.

Необходимо отметить, что сенсорные элементы на основе двухфазных пленок, полученных при $[\text{CdCl}_2] = 0.01\text{--}0.04$ моль/л, практически не обладали чувствительностью к NH_3 , поэтому зависимости отклика для них не приведены. Согласно элементному анализу, в составе этих слоев находится от 25 до 32 мол. % аморфного сульфида кадмия, который, будучи полупроводником n -типа (донор электронов), может компенсировать перенос электронов в приповерхностный слой при взаимодействии поверхностных группировок с аммиаком.

По результатам исследования влияния концентрации аммиака в интервале от 10 до 500 ppm в анализируемом объеме получены кинетические зависимости отклика сенсорных элементов на основе двухфазной пленки 96% $\text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S}$ + 4% CdS от продолжительности их контакта с газовой смесью. Типичный вид кинетических кривых показан на рис. 5б. Минимально обнаруживаемая концентрация аммиака в ячейке объемом 150 мл составила 10 ppm (6.22 мг/м³). Отметим, что зависимости $S = f(\tau)$ с уменьшением содержания NH_3 быстрее достигают насыщения. Максимальные значения отклика составили 140, 72, 32, 5 и 2% спустя 5, 3, 2, 1 и 0.5 с от момента поступления аммиака в исследуемый объем.

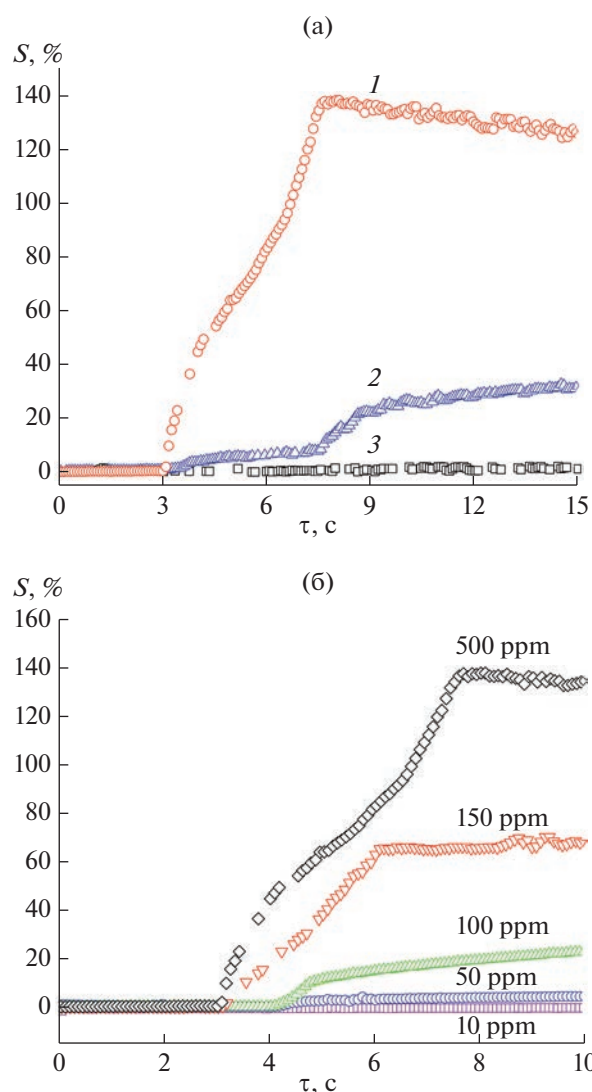


Рис. 5. Кинетические зависимости отклика сенсорных элементов размером 5×7 мм, полученных из реакционных смесей, содержащих 0.08 (1), 0.10 (2), 0.06 моль/л CdCl_2 (3) (концентрация NH_3 – 500 ppm (311.13 мг/м³)) (а); кинетические зависимости отклика сенсорных элементов на основе двухфазной пленки $96\% \text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S} + 4\% \text{CdS}$ при изменении концентрации аммиака от 10 до 500 ppm в анализируемом объеме (б).

Что касается механизма влияния аммиака на сопротивление исследуемых пленок, то можно предположить образование с участием локальных адсорбционных центров поверхностных адсорбционных комплексов с молекулами NH_3 , влияющих на общую проводимость материала. В случае аммиака обладающий неподеленной электронной парой атом азота в его составе будет вызывать смещение электронной плотности и создавать локальные ловушечные состояния, уменьшая кон-

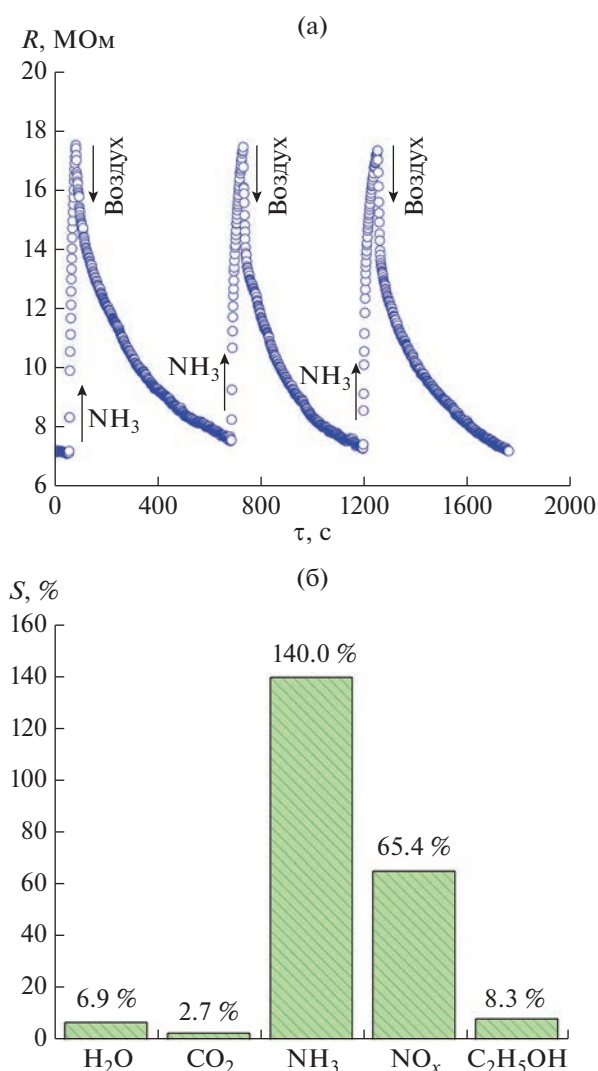


Рис. 6. Изменение отклика (омического сопротивления) пленки $96\% \text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S} + 4\% \text{CdS}$ при проведении циклов измерение–релаксация при 25°C (стрелками обозначен момент введения 500 ppm NH_3 в ячейку) (а); селективность пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$ на отклик к присутствию в воздухе влаги и 500 ppm CO_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NO_x (б).

центрацию носителей и увеличивая тем самым омическое сопротивление полупроводника.

На рис. 6а для оценки воспроизводимости полученных результатов и возможности многократного использования сенсоров представлено изменение отклика двухфазной пленки $96\% \text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S} + 4\% \text{CdS}$ при проведении циклов измерение–релаксация при 25°C (стрелками обозначен момент введения 500 ppm NH_3 в ячейку). Видно, что омическое сопротивление исследуемого сенсорного элемента в течение нескольких циклов измерение–ре-

лаксия практически возвращалось к своему исходному значению.

Важной характеристикой сенсорных элементов является их избирательность, поэтому для исследования этой характеристики была проведена оценка чувствительности тонких пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$ к фиксированной концентрации (500 ppm) различных газов: CO_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, NO_x , а также к влаге (рис. 6б). Для пленки 96% $\text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S} + 4\%$ CdS при комнатной температуре отклик сенсорного элемента на ее основе по отношению к CO_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и воде находился в пределах 2.7–8.3%. В присутствии 500 ppm NO_x отклик, выражающийся в отличие от предыдущих зависимостей в понижении омического сопротивления сенсорного элемента, достигал 63.4%, что заметно уступало аналогичному значению для аммиака (140%).

Проведенный анализ микрорельефа поверхности слоев в системе $\text{CdS}-\text{PbS}$ может отчасти объяснить сенсорную чувствительность к аммиаку двухфазной пленки 96% $\text{Cd}_{0.056}\text{Pb}_{0.944}\text{S} + 4\%$ CdS , обладающей более развитой поверхностью, что подтверждено значениями шероховатости и фрактальной размерности. Однако сильный разброс величины отклика (2–140%) свидетельствует о необходимости качественного и количественного анализа природы абсорбционных центров на поверхности синтезированных слоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фотоэлектрические и газочувствительные свойства двухфазных пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$, содержащих твердый раствор с $0.007 \leq x \leq 0.068$ кубической структуры типа $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и индивидуальную фазу сульфида кадмия. Выполнена количественная оценка их феноменологических параметров микрорельефа (средняя квадратическая шероховатость R_q , фрактальная размерность D).

Установлена нелинейная эволюция элементного и фазового состава пленок системы $\text{CdS}-\text{PbS}$, а также критическая начальная концентрация ионов кадмия в реакционной смеси, равная 0.04 моль/л, превышение которой приводит к резкому снижению содержания аморфной фазы CdS от 24 до 1 мол. %.

Определены функциональные свойства двухфазных пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}/\text{CdS}$ в зависимости от концентрации соли кадмия CdCl_2 . Слои, содержащие большую долю индивидуальной фазы CdS , обладают высокой фоточувствительностью, и могут быть рекомендованы для детекторов ИК-излучения. Пленки, содержащие меньшее количество сульфида кадмия и обладающие развитой поверх-

ностью, могут быть использованы в качестве сенсорных элементов газовых детекторов для определения токсичных газов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства “Приоритет-2030”.

Рентгеноструктурные исследования проведены с использованием УНУ “Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ” в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема “ПОТОК”, № 122021000031-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bai R., Kumar D., Chaudhary S., Pandya D.K. Highly Crystalline p -PbS Thin Films with Tunable Optical and Hole Transport Parameters by Chemical Bath Deposition // *Acta Mater.* 2017. V. 131. P. 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.03.062>
2. Petrus R.Y., Ilchuk H.A., Kashuba A.I., Semkiv I.V., Zmiiivska E.O. Optical-Energy Properties of CdS Thin Films Obtained by the Method of High-Frequency Magnetron Sputtering // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 126. № 3. P. 220–225. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19030160>
3. Rajathia S., Kirubavathi K., Selvaraju K. Preparation of Nanocrystalline Cd-Doped PbS Thin Films and Their Structural and Optical Properties // *J. Taibah Univ. Sci.* 2017. V. 11. № 6. P. 1296–1305 <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.05.001>
4. Kaushik H.K., Kumar S., Chaudhary M.G., Khan S. Optical Properties of CdS:Pb Thin Layer Deposited on Glass Substrate // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2020. V. 58. P. 11–15.
5. Suryavanshi K.E., Dhake R.B., Patil A.M., Sonawane M.R. Growth Mechanism and Transport Properties of Chemically Deposited $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Thin Film's Photoelectrochemical (PEC) Solar Cell // *Optik.* 2020. V. 218. P. 165008. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165008>
6. Barote M.A., Kamble S.S., Deshmukh L.P., Masumdar E.U. Photo-Electrochemical Performance of $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 1$) Thin Films // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. № 2. P. 1463–1467. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.090>
7. Ounissi A., Ouddai N., Achour S. Optical Characterisation of Chemically Deposited $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Cd}_x\text{S}$ Films and a $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}(n)/\text{Si}(p)$ Heterojunction // *EPJ Appl. Phys.* 2007. V. 37. № 3. P. 241–245. <https://doi.org/10.1051/epjap:2007034>

8. *Touati B., Gassoumi A., Guasch C., Turki N.K.* Cd²⁺ Doped PbS Thin Films for Photovoltaic Applications: Novel Low-Cost Perspective // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2017. V. 67. P. 20–27.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.05.004>
9. *Hakeem H.S., Abbas N.K.* Preparing and Studying Structural and Optical Properties of Pb_{1-x}Cd_xS Nanoparticles of Solar Cells Applications // *Baghdad Sci. J.* 2021. V. 18. № 3. P. 640–648.
<https://doi.org/10.21123/bsj.2021.18.3.0640>
10. *Gogoi L., Gogoi J., Chetia R., Chamua M., Konwer S., Saikia P.K.* Role of Concentration on Cd_xPb_{1-x}S Thin Films: Synthesis, Characterization and Photovoltaic Cells Properties // *Bull. Mater. Sci.* 2022. V. 45. № 4. P. 220–237.
<https://doi.org/10.1007/s12034-022-02801-6>
11. *Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Порхачев М.Ю., Мокроусова О.А.* Термическая и радиационная устойчивость ИК-детекторов на основе пленок твердых растворов Cd_xPb_{1-x}S // *Пожаровзрывобезопасность.* 2015. Т. 24. № 9. С. 67–73.
12. *Маскаева Л.Н., Ваганова И.В., Марков В.Ф., Бездетнова А.Е., Селянина А.Д., Воронин В.И., Селянин И.О.* Влияние структурно-морфологических характеристик на сенсорные свойства пленок Cd_xPb_{1-x}S // *ФТП.* 2021. Т. 55. № 12. С. 1186–1194.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2021.12.51704.9726>
13. *Селянина А.Д., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Селянин И.О., Анохина И.А., Марков В.Ф.* Структура и свойства двухфазных слоев Cd_xPb_{1-x}S/CdS, полученных химическим осаждением из этилендиамин-цитратной системы // *ФТП.* 2022. Т. 56. № 4. С. 408–419.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2022.04.52196.9783>
14. *Pentia E., Draghici V., Sarau G., Mereu B., Pintilie L., Sava F., Popescu M.* Structural, Electrical, and Photoelectrical Properties of Cd_xPb_{1-x}S Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition // *J. Electrochem. Soc.* 2004. V. 151. № 11. P. G729–G733.
<https://doi.org/10.1149/1.1800673>
15. *Fu T.* Research on Gas-Sensing Properties of Lead Sulfide-Based Sensor for Detection of NO₂ and NH₃ at Room Temperature // *Sens. Actuators, B.* 2009. V. 140. № 1. P. 116–121.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.075>
16. *Saravanakumar S., Usha K.S., Prasath G.V.* Ammonia Gas Sensing Performance of Co/Ni Co-Doped CdS Thin Films by Chemical Bath Deposition // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2023. V. 34. № 3.
<https://doi.org/10.1007/s10854-022-09396-y>
17. *Fu T.* Sensing Behavior of CdS Nanoparticles to SO₂, H₂S and NH₃ at Room Temperature // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. № 5. P. 1784–1790.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.037>
18. *Dayana M.A., Rayar V.W.* Camphor Sulfonic Acid Protonated Poly(2,5dimethoxyaniline) – Cadmium Sulfide Blend Thin Film for Ammonia Gas Sensing Application // *Int. J. Innovative Technol. Exploring Eng.* 2019. V. 8. № 10. P. 3237–3242.
<https://doi.org/10.35940/ijitee.J1176.0881019>
19. *Akbar A., Das M., Sarkar D.* Room Temperature Ammonia Sensing by CdS Nanoparticle Decorated Polyaniline (PANI) Nanorods // *Sens. Actuators, A.* 2020. V. 310. P. 112071.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2020.112071>
20. *Kaci S., Keffous A., Hakoum S., Trari M., Mansri O., Menari H.* Preparation of Nanostructured Pbs Thin Films as Sensing Element for NO₂ Gas // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 305. P. 740–746.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.190>
21. *Navale S.T., Bandgar D.K., Chougule M.A., Patil V.B.* Facile Method of Preparation of Pbs Films for NO₂ Detection // *RSC Advances.* V. 5. № 9. P. 6518–6527.
<https://doi.org/10.1039/C4RA15644G>
22. *Марков В.Ф., Гращенкова К.В., Маскаева Л.Н., Шапмуринов Ю.Г., Кутявина А.Д.* Фотоадсорбционный эффект в пленках твердых растворов CdPbS // *Бутлеровские сообщ.* 2020. Т. 62. № 6. С. 55–64.
23. *Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Поликарпова Ю.С., Миронов М.П., Родин В.Н., Соловьев Л.С., Берг Б.В., Потапов В.Н.* Полупроводниковый чувствительный элемент для селективного детектора оксидов азота и способ его получения: Пат. №2305830 РФ. Выдан 10.09.2007.
24. *Bezdetnova A.E., Markov V.F., Maskaeva L.N., Shashmurin Yu.G., Frants A.S., Vinogradova T.V.* Determination of Nitrogen Dioxide by Thin-Film Chemical Sensors Based on Cd_xPb_{1-x}S // *J. Anal. Chem.* 2019. V. 74. № 12. P. 1256–1262.
<https://doi.org/10.1134/S1061934819120025>
25. *Maskaeva L.N., Vaganova I.V., Markov V.F., Voronin V.I., Belov V.S., Lipina O.A., Mostovshchikova E.V., Miroshnikova I.N.* A Nonlinear Evolution of the Structure, Morphology, and Optical Properties of PbS–CdS Films with Cadmium Nitrate in the Reaction Mixture // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 10600–10614.
<https://doi.org/10.1039/d1cp00775k>
26. *Сарыева Р.Х., Кожеевникова Н.С., Маскаева Л.Н., Воронин В.И., Липина О.А., Еняшин А.Н., Бамбуров В.Г.* Наноструктурированные пленки Pb(S,O): синтез, механизм осаждения и оптические свойства // *ЖФХ.* 2020. Т. 94. № 12. С. 1776–1782.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720120262>
27. *Onyia A.I.* Optical Properties of Chemical bath Deposited CdS/PbS Heterojunction Thin Films: Effects of Annealing Treatments // *J. Non-Oxide Glasses.* 2018. V. 10. № 2. P. 49–56.
28. *Hariech S., Bougdira J., Belmahi M., Medjahdi G., Aida M.S., Zertal A.* Effect of Deposition Time on Chemical Bath Deposited CdS Thin Films Properties // *Bull. Mater. Sci.* 2022. V. 45. № 78.
<https://doi.org/10.1007/s12034-022-02661-0>
29. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
30. *Weber M.J.* Handbook Laser Science and Technology. London: CRC Press LLC, 2003. 499 p.

31. Маскаева Л.Н., Поздин А.В., Марков В.Ф., Воронин В.И. Влияние природы подложки на состав пленок CdPbS и механические напряжения на интерфейсе “пленка–подложка” // ФТП. 2020. Т. 54. № 12. С. 1309–1319.
<https://doi.org/10.21883/FTP.2020.12.50230.9506>
32. Corll J.A. Recovery of the High-Pressure Phase of Cadmium Sulfide // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 10. P. 3032–3033.
<https://doi.org/10.1063/1.1713151>
33. Susa K., Kobayashi T., Taniguchi S. High-Pressure Synthesis of Rock-Salt Type CdS Using Metal Sulfide Additives // J. Solid State Chem. 1980. V. 33. P. 197–202.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90120-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90120-6)
34. Rakovics V. Chemical Bath Deposition of Nanocrystalline CdS and CdPbS Layers and Investigation of Their Photoconductivity // MRS Proceedings. 2005. V. 900E. № 3–30. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1557/PROC-0900-O03-30>
35. Неустроев Л.Н., Осипов В.В. К теории физических свойств фоточувствительных поликристаллических пленок типа PbS. Модель, проводимость и эффект Холла // ФТП. 1986. Т. 20. № 1. P. 59–65.

УДК 546.72.73.76.22

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ В ОБЛАСТИ, ПРИЛЕГАЮЩЕЙ К FeCr_2S_4

© 2023 г. Г. Г. Шабунина¹, Е. В. Бушева^{1, *}, П. Н. Васильев¹, Н. Н. Ефимов¹, А. Д. Денищенко¹¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: busheva@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 10.10.2023 г.

Принята к публикации 11.10.2023 г.

В работе статическим и динамическим методами исследована магнитная восприимчивость твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в системе $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{--CoCr}_2\text{S}_4$ для составов, прилегающих к FeCr_2S_4 . Магнитные измерения проводили в температурном интервале 5–300 К в постоянном (50 Э и 45 кЭ) и переменном магнитных полях при амплитуде $H_{AC} = 1$ Э и частотах переменного поля $\nu = 100, 1000$ и 10000 Гц. Определены температуры и природа магнитных превращений в системе. Показано, что температура ферромагнитного перехода (T_C) в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ увеличивается с увеличением концентрации кобальта. Для составов с $x = 0\text{--}0.5$ обнаружено существование спинового стекла, подтвержденное сдвигом максимумов на кривых температурной зависимости мнимой части динамической восприимчивости.

Ключевые слова: сульфохромит железа-кобальта, халькогенидные шпинели, магнитные свойства, ферромагнетик, спиновое стекло

DOI: 10.31857/S0002337X23110131, EDN: FTRCGU

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе в качестве граничных соединений изучаемой системы твердых растворов взяты тетрасульфид дихрома-железа FeCr_2S_4 (ферромагнетик, $T_C \approx 170\text{--}185$ К) и тетрасульфид дихрома-кобальта CoCr_2S_4 (ферромагнетик, $T_C \approx 223$ К).

Повышенное внимание практиков к этим веществам обусловлено их уникальными свойствами: колоссальным магнитным сопротивлением, высокими магнитоэлектрическими и магнетостатическими параметрами и др. [1–11].

По данным нейтронографии, в FeCr_2S_4 магнитные моменты ионов Fe^{2+} и Cr^{3+} при $T = 4.2$ К равны 4.2 и $2.9 \mu_B$ [12] соответственно. Величина магнитного момента на молекулу FeCr_2S_4 , полученная из измерений намагниченности, равна $1.6 \mu_B$, что хорошо согласуется с расчетным моментом для простой коллинеарной ферромагнитной структуры [13–16]. Характер температурной зависимости обратной парамагнитной восприимчивости также указывает на ферромагнитный тип упорядочения в FeCr_2S_4 . Закон Кюри–Вейса при этом выполняется с асимптотической температурой Кюри $\theta_p = -260$ К. При понижении температуры ниже ≈ 60 К намагниченность σ FeCr_2S_4 уменьшается. Одновременно обнаруживаются явления необрати-

мости, напоминающие спин-стекольное состояние [3].

Кроме того, в FeCr_2S_4 при $T > 10$ К существует динамический эффект Яна–Теллера [17, 18], который при дальнейшем понижении температуры переходит в статический. Предполагается, что упорядочение искажений локальной симметрии для ионов Fe^{2+} при этом носит антиферродисторсионный характер. Насыщение намагниченности для FeCr_2S_4 достигается лишь в больших полях ($H > 120$ кЭ) или при низких температурах ($T = 4.2$ и 20 К) из-за роста кристаллографической анизотропии при низких температурах [19]. Однако вплоть до температуры жидкого гелия в FeCr_2S_4 не обнаружен переход от кубической к тетрагональной симметрии.

Крайние составы исследуемых твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ – ферромагнитные титохромиты CoCr_2S_4 и FeCr_2S_4 – имеют структуру нормальной шпинели [20–22].

CoCr_2S_4 характеризуется гигантскими эффектами Керра и фарадеевского вращения в ближнем ИК-диапазоне [23, 24]. Пики вращения магнетика при $T = 80$ К равны $F \approx 10^6$ град/см и по величине сравнимы с фарадеевским вращением для оксида европия EuO . Это говорит о перспективности использования CoCr_2S_4 в качестве ИК-мо-

дулятора или среды для магнитооптической записи информации.

Высокая точка Кюри в CoCr_2S_4 ($T_C = 220\text{--}235\text{ K}$) объясняется наличием сильного $A\text{--}S\text{--}B$ -сверхобменного взаимодействия, равного $\sim 17\text{ K}$. Парамагнитная восприимчивость вещества следует закону Нееля с большим отрицательным значением константы Кюри–Вейса $\theta_p = -390\text{--}480\text{ K}$ [15].

В отличие от FeCr_2S_4 , методы мессбауэровской и рентгеновской спектроскопии в CoCr_2S_4 не обнаруживают никаких искажений решетки вплоть до 4.2 K [17, 25]. Изучение магнитокристаллической анизотропии для монокристаллов CoCr_2S_4 выявило наличие только кубической магнитной анизотропии с константой K_v , равной $3.45 \times 10^5\text{ эрг/см}^3$ при $T = 77\text{ K}$ [26].

Ранее [27–29] были изучены кристаллографические, магнитные и электрические свойства, а также мессбауэровская спектроскопия $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Показано, что в системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{--FeCr}_2\text{S}_4$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, проявляющих ферромагнитные свойства с T_C , убывающей по мере увеличения концентрации введенного железа.

Однако исследование магнитных свойств твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, выполненное в [28] в рамках статического метода, показало, что переход, отвечающий, как предполагается, за состояние возвратного спинового стекла при пониженных температурах, имеет место лишь в ограниченном интервале концентраций $0 < x < 0.5$ и не наблюдается в области, прилегающей к составу CoCr_2S_4 . Помимо этого, ранее не было проведено исследование динамических свойств твердых растворов, что позволило бы подтвердить вероятное существование спинового стекла в исследуемой температурной и концентрационной области их существования.

Интерес к системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{--FeCr}_2\text{S}_4$ связан с особенностями и своеобразием исходных компонентов. С целью уточнения роли и влияния последних с учетом их низкотемпературных свойств, а также подробного изучения магнитных свойств образуемых ими твердых растворов были синтезированы и исследованы поликристаллические образцы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в области, прилегающей к титохромиту железа ($0 < x < 0.5$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для получения твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ служили элементы: S (99.999%), Fe (99.9%), порошкообразный Cr (99.8%) производства Koch Light и Co (99.9%). Навеска составляла 2–3 г. Синтезы проводили методом твердофазных реакций в кварцевых ампулах, откачанных до 10^{-2} Па, температуру медлен-

но, в течение 2–3 сут, поднимали до 600°C , выдерживали 1–2 сут, затем так же медленно повышали до 900°C и выдерживали в течение 7–10 дней при этой температуре, после чего медленно охлаждали. Для получения однофазных образцов требовалось провести две серии отжига с промежуточным перетиранием.

Рентгенограммы снимали на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) при $2\theta = 10^\circ\text{--}100^\circ$ с шагом 0.013° . Полученные спектры сравнивали со спектрами из базы данных PDF2 для подтверждения фазового состава. Обработку спектров однофазных образцов выполняли с помощью опции Index&Refine программы WinXpow (STOE). Точность определения параметра решетки составляла $0.001\text{--}0.003\text{ \AA}$.

Магнитные измерения проводили на приборе Quantum Design PPMS-9 в температурном интервале 5–300 K в постоянном (50 Э) и/или переменном (10, 100, 1000 и 10000 Гц) магнитных полях. В первом случае охлаждение проводили до температуры жидкого гелия в отсутствие магнитного поля, а затем включали небольшое измерительное поле напряженностью 50 Э и медленно поднимали температуру, регистрируя значения ZFC (Zero Field Cooling) намагниченности, после чего в этом же поле образцы охлаждали, регистрируя значения FC (Field Cooling) намагниченности. Во втором случае методика отличалась тем, что после охлаждения до температуры жидкого гелия измеряли динамическую восприимчивость образца при различных частотах переменного измерительного магнитного поля. Изотермы намагниченности измеряли вплоть до напряженности магнитного поля $H = 45\text{ кЭ}$. Температуру замораживания спинов находили по максимуму на температурной зависимости начальной намагниченности образцов, охлажденных в нулевом поле, а также по каспу на температурной зависимости действительной части динамической магнитной восприимчивости. Температуру T_{oo} (температура дальнего орбитального упорядочения) находили по резкому перегибу на зависимости $\chi''(T)$ в области 4–20 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были синтезированы образцы $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$. На рис. 1 приведены дифрактограммы этих образцов. Рентгенофазовый анализ показал, что все они однофазны. Зависимость параметра решетки от состава $a(x)$ подчинялась закону Вегарда (вставка на рис. 1) по уравнению $a = 9.993 - 0.070x$. В соответствии с соотношением $r_{\text{Fe}^{2+}} > r_{\text{Co}^{2+}}$ параметр a закономерно уменьшался при увеличении в твердом растворе концентрации ионов кобальта.

В задачу настоящей работы входило изучение низкотемпературных магнитных аномалий

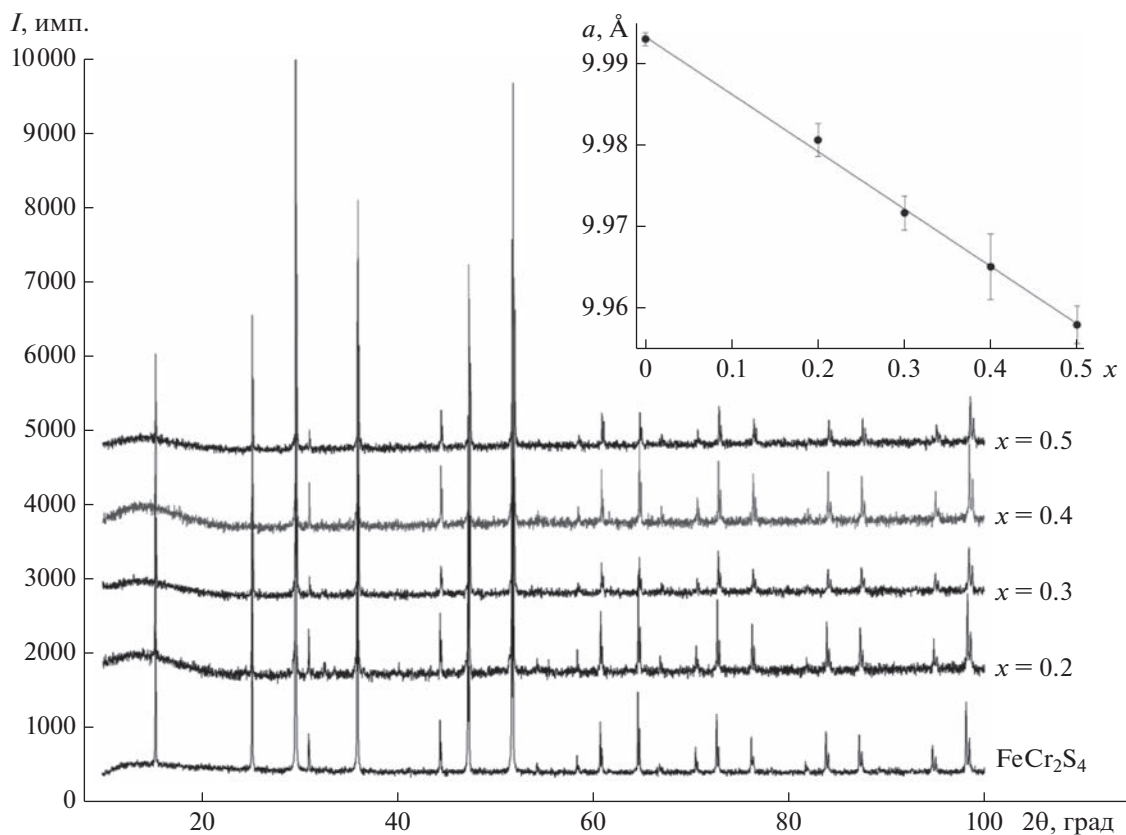


Рис. 1. Диффрактограммы образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$; на вставке — зависимость параметра решетки a от состава x .

в FeCr_2S_4 и прилегающих к нему составах твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$.

На рис. 2 показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) в интервале до гелиевой температуры в слабом магнитном поле $H = 50$ Э. Как видно из рис. 2, твердый раствор характеризуется температурами перехода из парамагнитного в ферромагнитное состояние, при этом T_C увеличивается от 185 К ($x = 0$) до 195 К ($x = 0.5$). Одновременно на этих же кривых присутствуют подъемы с максимумами (каспы), отвечающие, как будет показано позже, за состояние, близкое к спинстеклольному. Температуры перехода T_f уменьшаются с увеличением концентрации кобальта от 50 К ($x = 0$) до 20 К ($x = 0.5$). При больших концентрациях кобальта ($x > 0.5$) эффекты, связанные с T_f на $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ не проявляются, что скорее всего связано с увеличением разбавления FeCr_2S_4 .

На рис. 3а–7а приведены температурные зависимости действительной части магнитной восприимчивости $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ в интервале температур от 5 до 250 К при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э. Видно, что резкие изло-

мы (пики) на кривых действительной части восприимчивости для образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ наблюдаются практически при тех же температурах, что и на зависимости $\sigma(T)$, а именно: при $T_C = 185$ К ($x = 0$), 177 К ($x = 0.2$), 180 К ($x = 0.3$), 185 К ($x = 0.4$) и 195 К ($x = 0.5$). Приведенные на $\chi'(T)$ пики являются типичными для магнетиков, претерпевающих переход из парамагнитного состояния в упорядоченное (ферромагнитное).

Действительная и мнимая части динамической магнитной восприимчивости FeCr_2S_4 и твердых растворов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ в интервале температур 30–90 К обнаруживают выраженную частотную зависимость для частот 100–10000 Гц. Такую же частотную зависимость намагниченности обычно демонстрируют либо кластерные спиновые стекла, либо суперпарамагнетики. Однако для граничного соединения FeCr_2S_4 и твердых растворов системы $\text{FeCr}_2\text{S}_4\text{—CoCr}_2\text{S}_4$ мы все же имеем дело с более сложным состоянием, которое проявляет признаки кластерного спинового стекла. И если природа низкотемпературных аномалий крайнего соединения FeCr_2S_4 достаточно изучена, то на его твердые растворы мы можем лишь распространить вероятность аналогичного поведения,

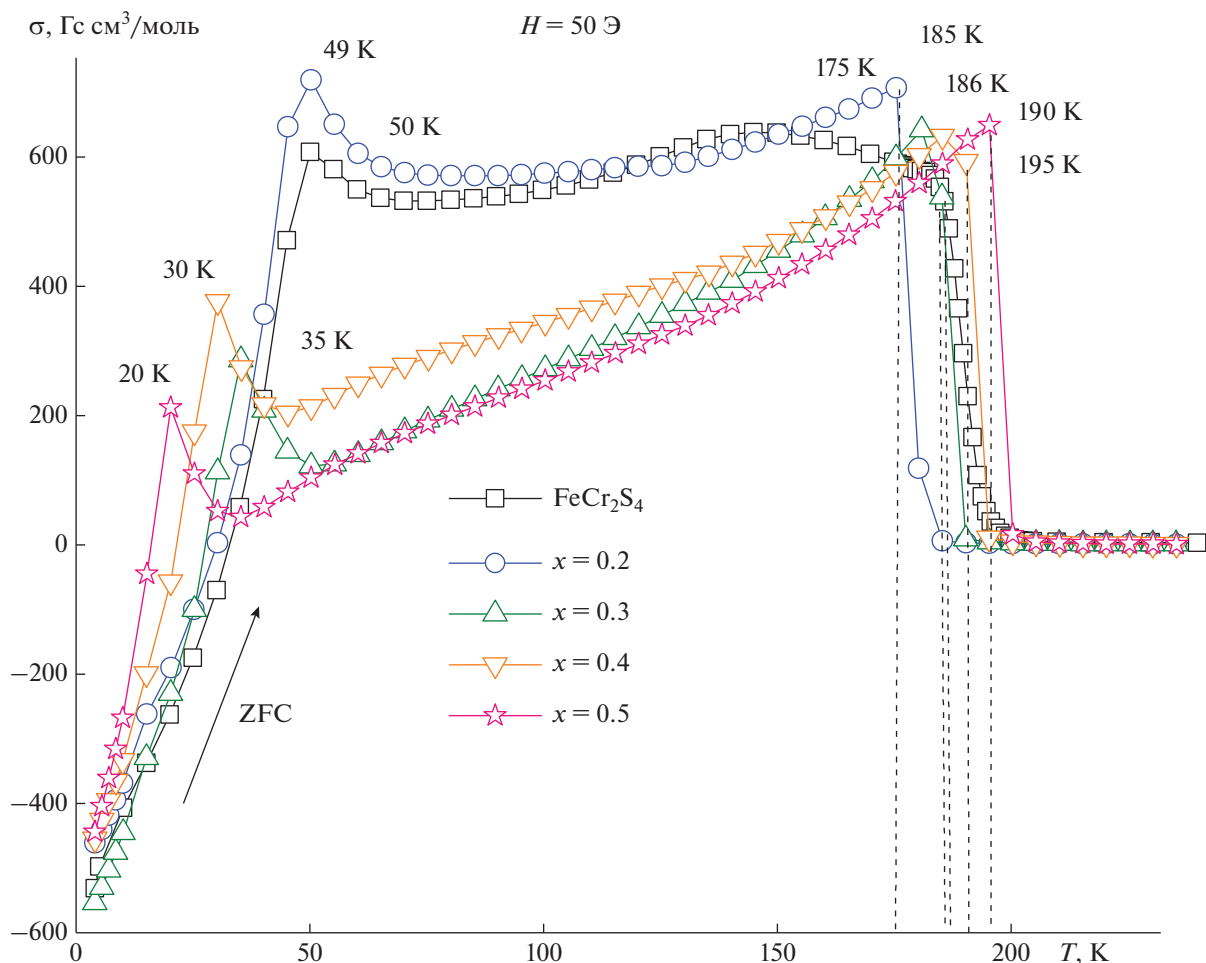


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) в магнитном поле $H = 50$ Э.

особенно учитывая введение не диамагнитных, а парамагнитных катионов. Выяснение природы низкотемпературных аномалий в твердых растворах $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ не входило в задачу нашего исследования. Поэтому полученные образцы, проявляющие частотную зависимость намагниченности, будут рассматриваться как условно спинстекольные.

Для $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ характерен немонотонный ход зависимости $\chi'(T)$: вначале кривая охлаждения начиная от T_C быстро падает почти по линейному закону до температуры порядка 90–100 К, а потом процесс замедляется вплоть до ~20–30 К, после чего ход зависимости $\chi'(T)$ уже мало меняется.

В то же время для образцов с $x = 0.2–0.5$ (рис. 4а–7а) на зависимостях $\chi'(T)$ вблизи ~60–80 К просматриваются слабо выраженные перегибы, которые могут свидетельствовать о присутствии следовых количеств магнитоактивной фазы, похожей на спиновое стекло. Для каждого из этих

образцов точка перегиба на $\chi'(T)$ с увеличением частоты немного сдвигается в сторону более высоких температур, как это можно наблюдать в случае кластерных спиновых стекол. Также температуры, полученные для этих перегибов путем пересечения прямых отрезков до и после места перегиба, хорошо коррелируют со значениями максимумов на температурной зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$: $T = 75$ К ($x = 0$), $T = 74$ К ($x = 0.2$), $T = 78$ К ($x = 0.3$), $T = 70$ К ($x = 0.4$), $T = 65$ К ($x = 0.5$) (вставки на рис. 4а–7а); температуры приведены для частоты 100 Гц.

Уменьшение наклона зависимости $\chi'(T)$ вплоть до $T \approx 30$ К связано с образованием спинстекольной фазы, которая в свою очередь явно проявляется на зависимости $\chi''(T)$ в виде максимума (рис. 3б–7б).

На рис. 3б–7б приведены температурные зависимости мнимой части магнитной восприимчивости $\chi''(T)$ для образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0–0.5$ при частотах 100–10000 Гц и амплитуде 1 Э.

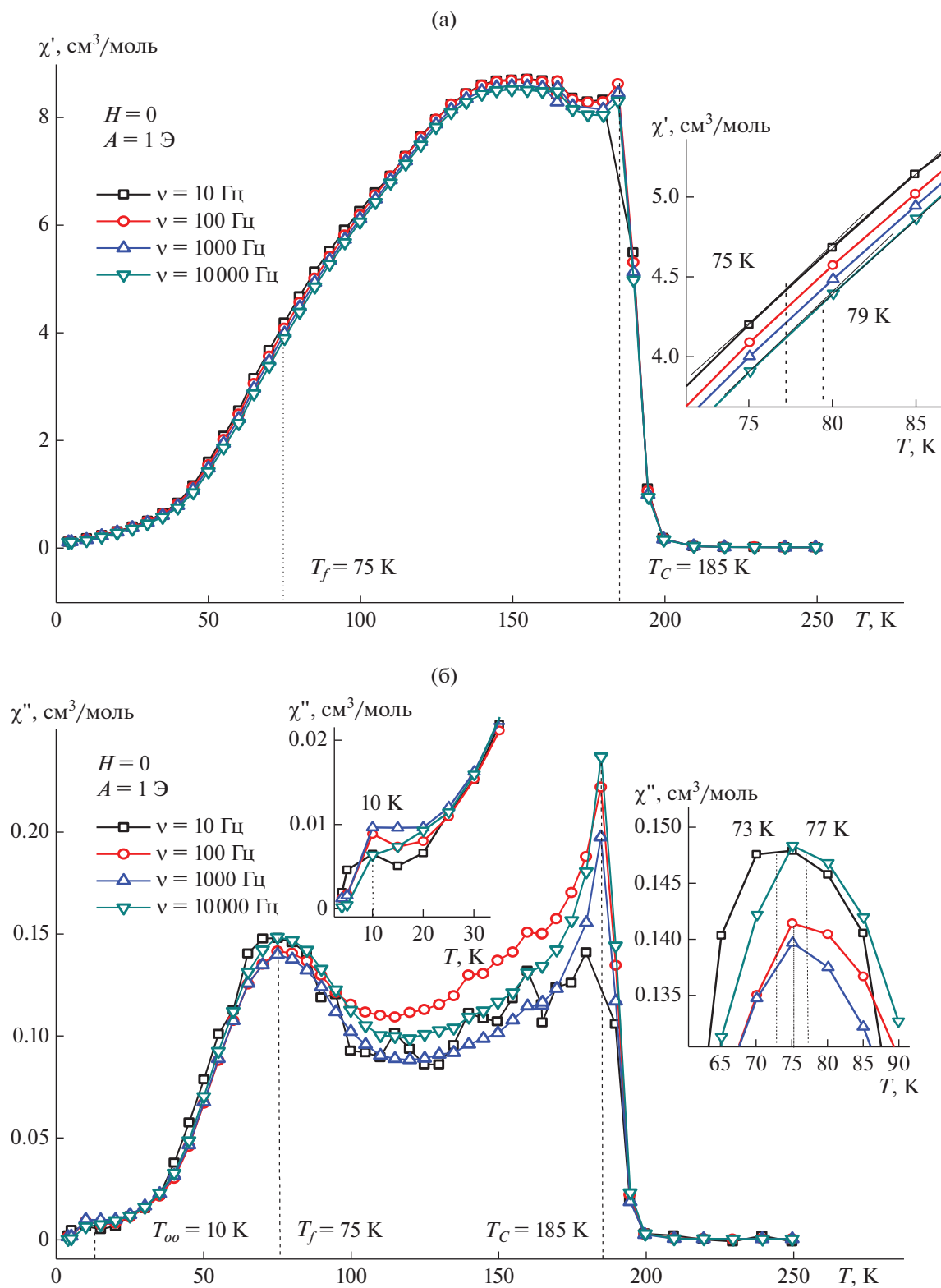


Рис. 3. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости для FeCr_2S_4 при частотах переменного магнитного поля 10, 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде $A = 1$ Э; на вставках – выделенные области возле T_f (а), возле T_{00} и T_f (б).

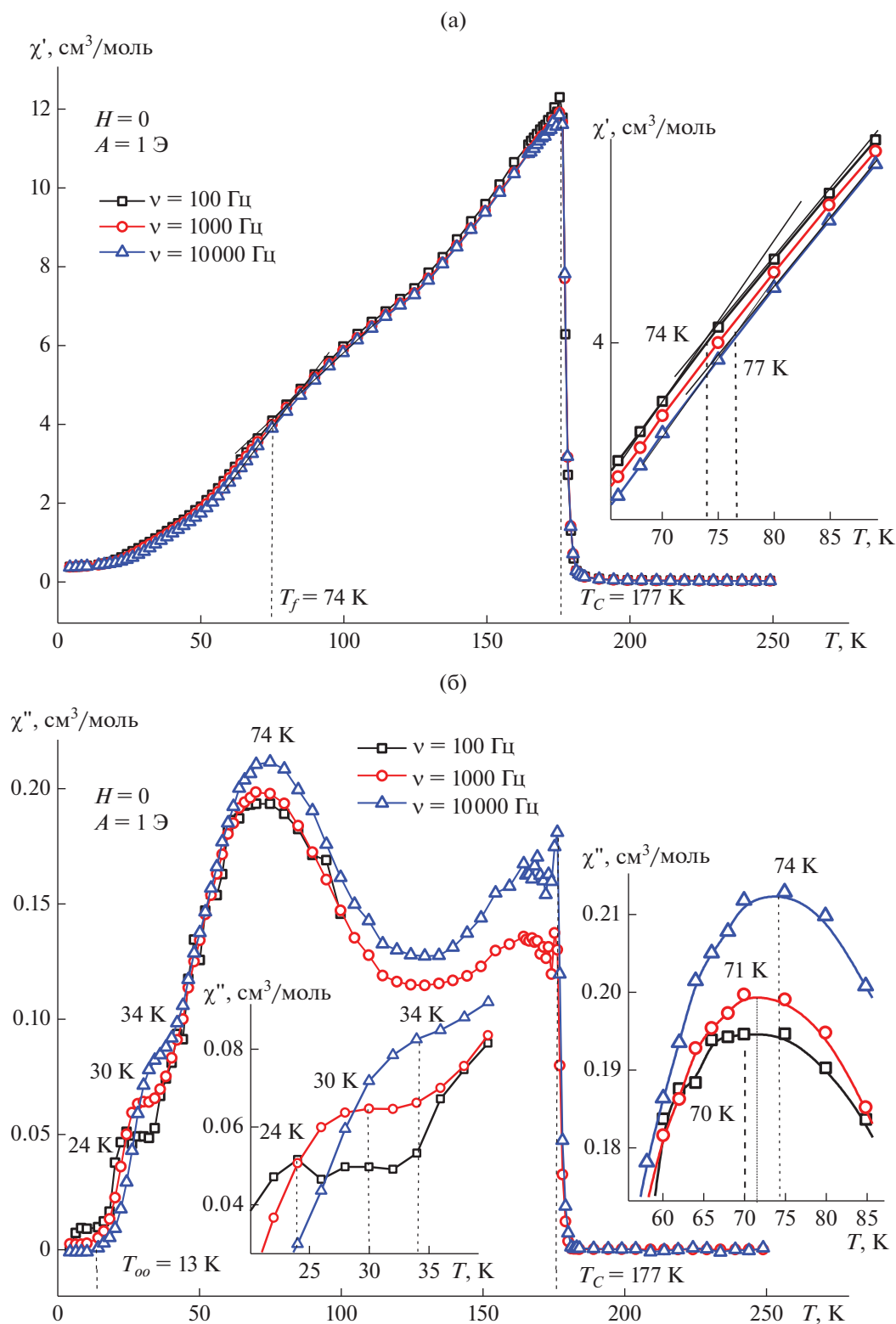


Рис. 4. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.2$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э; на вставках – выделенные области возле T_f (а), при низких температурах и возле T_f (б).

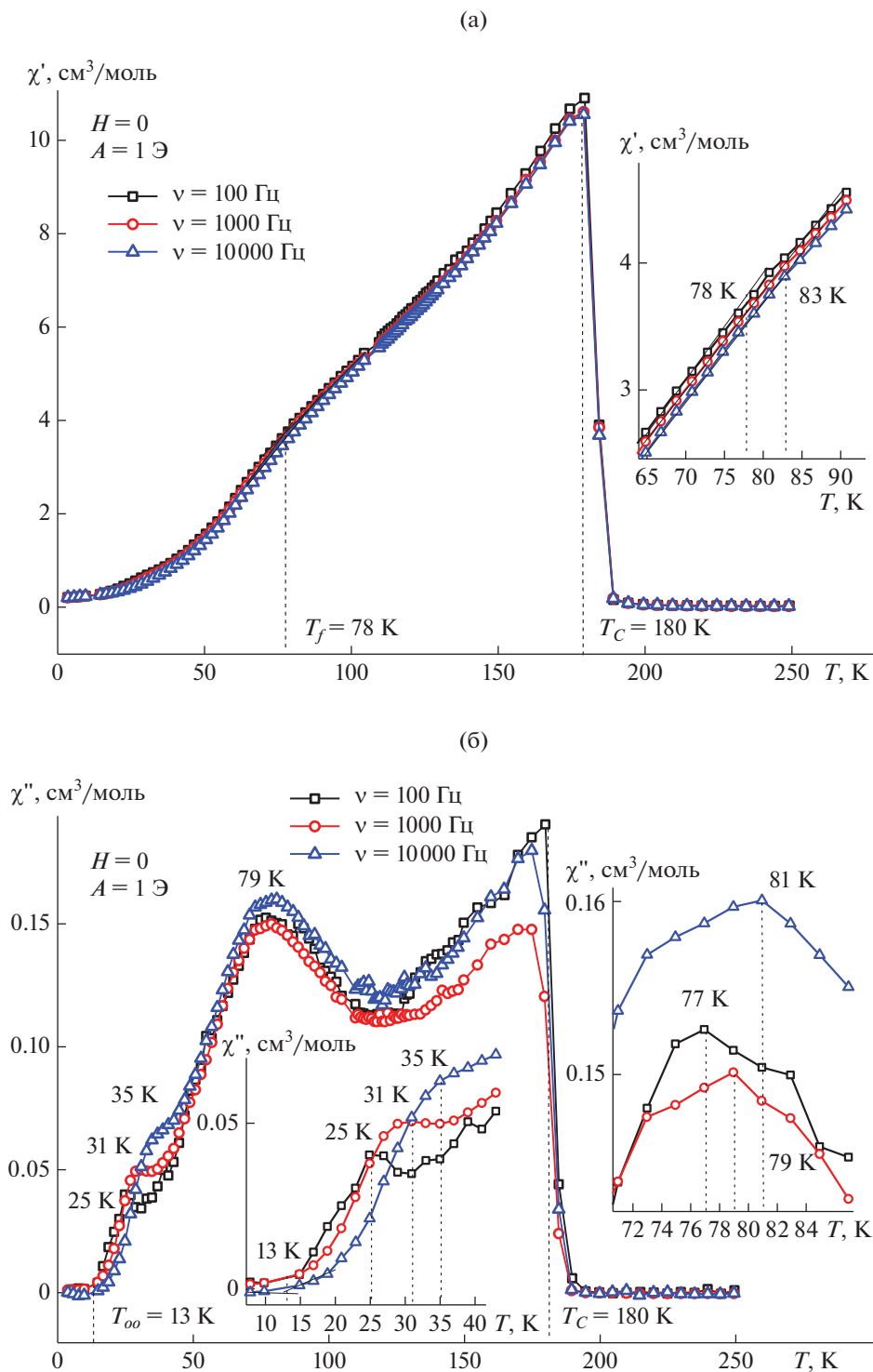


Рис. 5. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.3$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э; на вставках — выделенные области возле T_f (а), при низких температурах и возле T_f (б).

Для каждого образца, помимо перехода при T_C , наблюдался касп, отвечающий за спин-стекольный переход. Подтверждением существования спинового стекла может служить присутствие на темпе-

ратурных зависимостях мнимой части магнитной восприимчивости $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$, отвечающей за магнитные потери, широких максимумов в районе 50–75 К (вставки на рис. 36–76). На вставках к

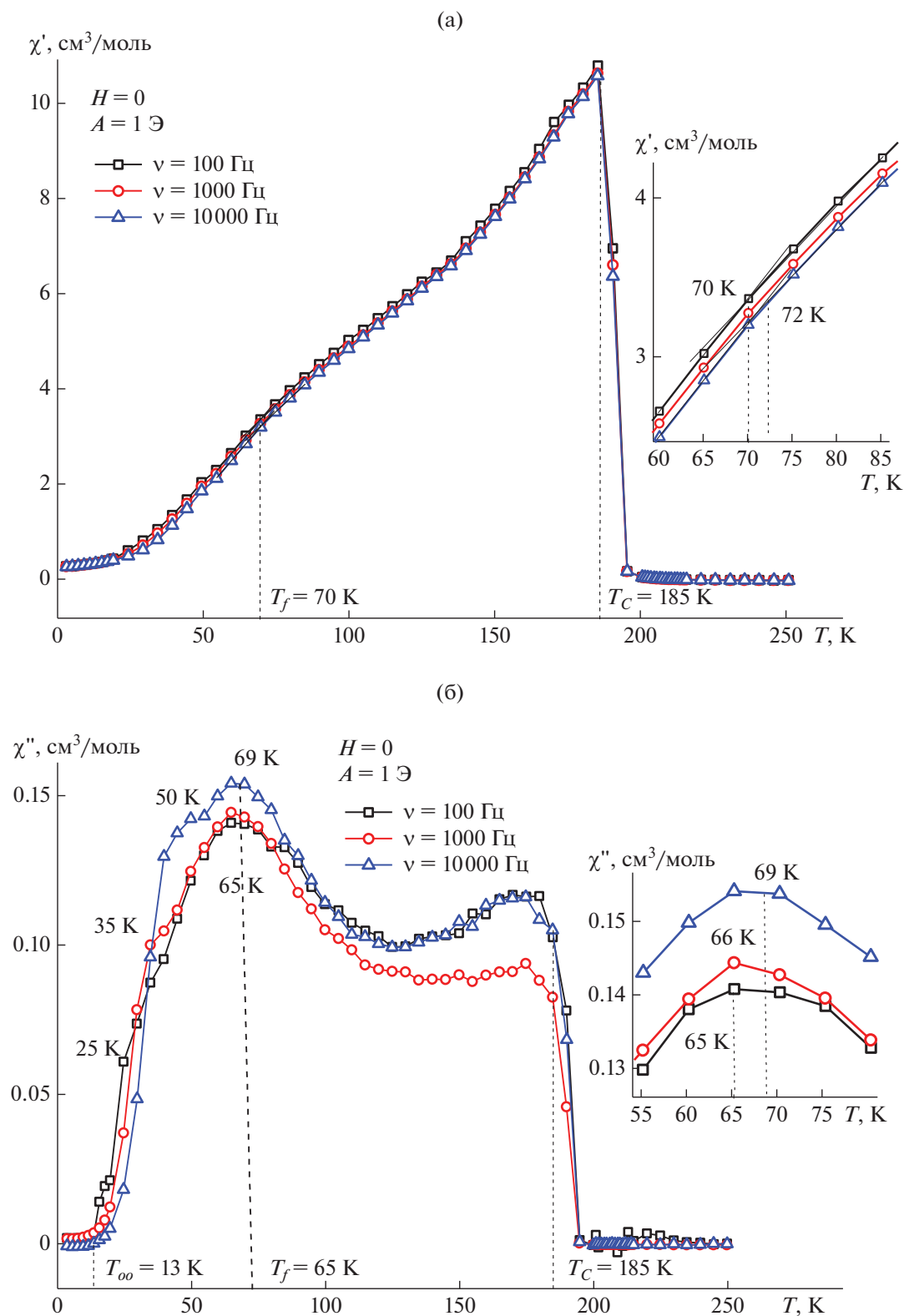


Рис. 6. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.4$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э; на вставках – выделенные области возле T_j .

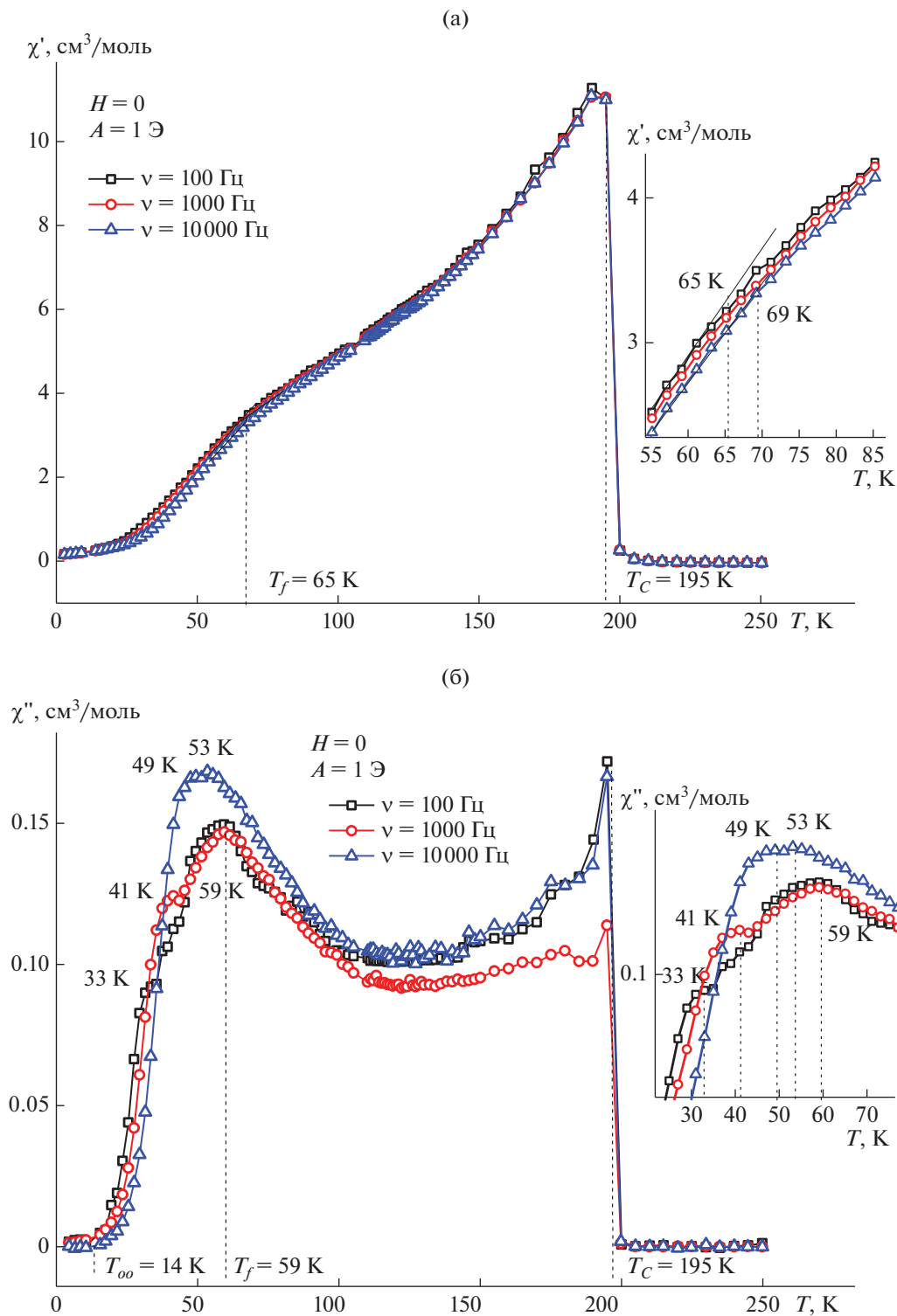


Рис. 7. Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной восприимчивости твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ с $x = 0.5$ при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц и амплитуде 1 Э; на вставках — выделенные области возле T_f (а), при низких температурах и возле T_f (б).

рис. 3б—7б в увеличенном виде показаны положения максимумов на $\chi''(T)$, снятые при частотах переменного магнитного поля 100, 1000 и 10000 Гц.

Как видно, максимумы обнаруживают сильную частотную зависимость, смещаясь с частотой в сторону более высоких температур, что является при-

знаком спиновых стекол. Такая частотная зависимость, характерная для всех приведенных образцов, может указывать на то, что спиновые стекла образуются не отдельными спинами, а кластерами ферромагнитного типа. Помимо этого, она может свидетельствовать об увеличении с частотой размеров ферромагнитных кластеров, которые в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ образуют спиновое стекло. Температуры максимумов на зависимостях $\chi''(T)$ находятся в том же самом температурном интервале, что и перегибы на кривых $\chi'(T)$, подтверждая реальность существования последних.

При этом температура каспа уменьшалась с увеличением концентрации введенного кобальта от $T_f = 73$ К ($x = 0$), 70 К ($x = 0.2$), 77 К ($x = 0.3$), 65 К ($x = 0.4$) до $T_f = 59$ К ($x = 0.5$). Оказалось, что T_f , полученная из $\chi''(T)$, больше, чем T_f , полученная из статических зависимостей $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$.

Такое отличие может быть объяснено тем, что величина и положение пика магнитных потерь подвержены влиянию не только внешнего постоянного, но и переменного модулирующего поля. Из-за этого пик на зависимости мнимой части динамической восприимчивости $\chi''(T)$, ранее располагавшийся при амплитуде $H_{AC} = 1$ Э, при определенном значении T_f может сместиться и, как показали исследования [3, 30], действительно смещается в сторону уменьшения T_f при увеличении амплитуды переменного поля до 15–20 Э, приближаясь к значениям, полученным из $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$. Измерения динамических свойств в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ при тех же частотах, но с увеличенной амплитудой, будут продолжены в следующей работе.

Анализ сдвига максимума на зависимостях $\chi''(T)$, соответствующего переходу, дает информацию о микроскопической природе поведения спинового стекла. Одним из методов, позволяющих проанализировать зависимость максимума χ'' от частоты является параметр Мидоша [31, 32]. Этот параметр является эмпирическим и рассчитывается по формуле

$$\phi = \left[\frac{T_g(f_{\text{high}})}{T_g(f_{\text{low}})} - 1 \right] \frac{1}{\ln \left(\frac{f_{\text{high}}}{f_{\text{low}}} \right)}.$$

Для наших образцов при измерении в переменном поле при частотах $f_{\text{low}} = 100$ Гц и $f_{\text{high}} = 10000$ Гц получены следующие значения параметра Мидоша: при $x = 0.2$ $\phi = 0.0124$, при $x = 0.3$ $\phi = 0.0113$, при $x = 0.4$ $\phi = 0.0134$, при $x = 0.5$ $\phi = 0.0328$.

Для истинных/каноничных спиновых стекол типичное значение параметра Мидоша меньше 0.01, для кластерных спиновых стекол больше 0.01 и меньше 0.1. При $\phi > 0.1$ наблюдается суперпарамагнитное состояние. По полученным значениям параметра Мидоша для исследуемых образцов можно сделать вывод о том, что обнаруженный пе-

реход в фрустрированную фазу является переходом из ферромагнитной фазы в фазу кластерного спинового стекла, поскольку все полученные значения находятся в интервале $0.01 < \phi < 0.1$.

Кроме того, при вхождении ионов кобальта в структуру железной хромхалькогенидной шпинели на температурных зависимостях $\chi''(T)$ наблюдаются изгибы при температурах порядка 25–50 К, имеющие явно выраженную зависимость от частоты. С увеличением частоты поля температура изгиба повышается, что свидетельствует в пользу спин-стекольной природы этих эффектов. Однако эти слабые эффекты проявляются при относительно невысоких концентрациях кобальта, постепенно нивелируются с увеличением концентрации кобальта и исчезают при $x > 0.5$. Мы предполагаем, что появление таких эффектов, вероятнее всего, связано с некоторой незначительной неоднородностью распределения легирующего компонента (кобальта) в матрице FeCr_2S_4 , что может происходить при введении небольших количеств легирующей добавки. Также, вследствие небольшой концентрации ионов кобальта, вероятно, еще окончательно не сформирована магнитная подрешетка, образованная ионами кобальта, и вследствие этого магнитная структура фрустрирована. Кроме того, и это будет показано в следующей работе, измерение $\chi''(T)$ при амплитуде 15 Э уже показало отсутствие этих эффектов для всех приведенных концентраций. Увеличение амплитуды в принципе действует как увеличение приложенного поля, и тогда вполне объяснимо исчезновение этих эффектов, отвечающих за локальное спиновое примесное состояние, под действием увеличенной амплитуды.

Также на зависимостях $\chi'(T)$ и $\chi''(T)$ исследуемых образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0-0.5$) наблюдался эффект при температурах около 13 К, присутствующий в нелегированном FeCr_2S_4 ($x = 0$) и распространившийся на все исследованные составы твердого раствора $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$. Низкотемпературный рентгеновский анализ в [5] показал, что для FeCr_2S_4 наблюдаются уширения всех брэгговских рефлексов. Причем максимум уширения практически совпадал с температурой около 10 К, отвечающей орбитальному переходу. Такая структурная аномалия при температуре орбитального упорядочения говорит о сжатии кристаллической решетки для FeCr_2S_4 в соответствии с антиферродисторсионным расположением FeS_4 -тетраэдров в основном состоянии. Таким образом, для синтезированных образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0-0.5$) обнаружен переход при температуре $T_{oo} = 10-14$ К, которая считается температурой дальнего орбитального упорядочения за счет ян-теллеровского перехода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статическим и, в основном, динамическим методами исследована магнитная восприимчивость $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ для составов $x = 0-0.5$, прилегающих к составу тioxромита железа. Определены температуры и природа магнитных превращений в системе. Показано, что с понижением температуры происходят переходы парамагнетик–ферри-магнетик и ферримагнетик–возвратное спиновое стекло. Существование возвратного кластерного спинового стекла подтверждается сдвигом максимумов на температурных зависимостях мнимой части динамической восприимчивости и расчетом параметра Мидоша, а также смещением точки перегиба для $\chi'(T)$ в сторону более высокой частоты.

Показано, что температуры T_C и T_f зависят от концентрации введенного кобальта. При этом T_C увеличивается, а T_f уменьшается с увеличением концентрации введенного кобальта.

Полученные результаты по магнитным (свойствам) аномалиям и особенностям указанной системы восполняют пробел, оставленный измерениями магнитных свойств только статическими методами, поскольку являются более полными из-за использования динамического метода измерения восприимчивости в переменном магнитном поле. Также для исследованных образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ обнаружен переход при $T_{oo} = 13-14$ К, которая считается температурой дальнего орбитального упорядочения, происходящего за счет ян-теллеровского перехода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramirez A.P., Cava R.J., Krajewski J. Colossal Magnetoresistance in Cr-based Chalcogenide Spinels // *Nature*. 1997. V. 386. P. 156–159. <https://doi.org/10.1038/386156a0>
2. Tokura Y., Tomioka Y. Colossal Magnetoresistive Magnetites // *J. Magn. Magn. Mater.* 1999. V. 200. P. 1–23. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00352-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00352-2)
3. Tsurkan V., Hemberger J., Klemm M., Klimm S., Loidl A., Horn S., Tidecks R. Ac Susceptibility Studies of Ferrimagnetic FeCr_2S_4 Single Crystals // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 90. № 9. P. 4636–4644. <https://doi.org/10.1063/1.1405827>
4. Tsurkan V., Baran M., Szymczak R., Szymczak H., Tidecks R. Spin-Glass Like States in the Ferrimagnet FeCr_2S_4 // *Physica B*. 2001. V. 296. P. 301–305. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00760-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00760-2)
5. Maurer D., Tsurkan V., Horn S., Tidecks R. Ultrasonic Study of Ferrimagnetic FeCr_2S_4 : Evidence for Low Temperature Structural Transformations // *J. Appl. Phys.* 2003. V. 93. P. 9173–9176. <https://doi.org/10.1063/1.1570930>
6. Tsurkan V., Zaharko O., Schrettle F., Kant C., Deisenhofer J., Krug Von Nidda H.A., Felea V., Lemmens P., Groza J.R., Quach D. V. et al. Structural Anomalies and the Orbital Ground State in FeCr_2S_4 // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2010. V. 81. P. 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184426>
7. Shen C., Yang Z., Tong R., Li G., Wang B., Sun Y., Zhang Y. Magnetic Anisotropy-Induced Spin-Reorientation in Spinel FeCr_2S_4 // *J. Magn. Magn. Mater.* 2009. V. 321. P. 3090–3092. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.05.009>
8. Shen C., Yang Z., Tong R., Li G., Wang B., Sun Y., Zhang Y., Zi Z., Song W., Pi L. Magnetic Anomaly around Orbital Ordering in FeCr_2S_4 // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. P. 07E144. <https://doi.org/10.1063/1.3562449>
9. Yang Z.R., Tan S., Zhang Y.H. Abnormal Temperature Dependence of Low-Field Magnetization of $\text{FeCr}_{2-x}\text{Al}_x\text{S}_4$ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. № 22. P. 3645–3647. <https://doi.org/10.1063/1.1419031>
10. Tsurkan V., Lochmann M., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Horn S., Tidecks R. Electron-Spin-Resonance Studies of the Ferrimagnetic Semiconductor FeCr_2S_4 // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. P. 125209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.125209>
11. Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Ефимов Н.Н., Бушева Е.В., Новоторцев В.М. Магнитные свойства твердых растворов на основе FeCr_2S_4 в системе $\text{FeCr}_2\text{S}_4-\text{CdCr}_2\text{S}_4$ // *Неорганические материалы*. 2019. Т. 55. № 3. С. 236–248. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19030035>
12. Shirane G., Cox D.E., Pickart S.J. Magnetic Structures in FeCr_2S_4 and FeCr_2O_4 // *J. Appl. Phys.* 1964. V. 35. P. 954–955. <https://doi.org/10.1063/1.1713556>
13. Lotgering F.K., Van Staple R.P., Van Der Steen G.H.A.M., Van Wieringen J.S. Magnetic Properties, Conductivity and Ionic Ordering in $\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Phys. Chem. Solids*. 1969. V. 30. P. 799–804. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90274-1](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90274-1)
14. Krupička S. Physik der Ferrite und der verwandten magnetischen Oxide. Prague: Vieweg+Teubner, 1973.
15. Gibart P., Dormann I.L., Pellerin Y. Magnetic Properties of FeCr_2S_4 and CoCr_2S_4 // *Phys. Status. Solid.* 1969. V. 36. № 2. P. 187–194. <https://doi.org/10.1002/pssb.19690360120>
16. Palmer H.M., Greaves C. Structural, Magnetic and Electronic Properties of $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Mater. Chem.* 1999. V. 9. P. 637–640. <https://doi.org/10.1039/A809032G>
17. Spender M.S., Morrish L.E. Mössbauer Study of the Ferrimagnetic Spinel FeCr_2S_4 // *Can. J. Phys.* 1972. V. 50. № 1. P. 1125–1138. <https://doi.org/10.1139/p72-155>

18. *Van Diepen A.M., Van Staple R.P.* Ordered Local Distortions in Cubic FeCr_2S_4 // *Solid. State Commun.* 1973. V. 13. № 10. P. 1651–1653.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90258-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90258-5)
19. *Ito M., Nagi Y., Kado N., Urakawa S. et al.* Magnetic Properties of Spinel FeCr_2S_4 in High Magnetic Field // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. P. 3290–3293.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.07.041>
20. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М.* Магнитная фазовая диаграмма твердых растворов в системе $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{—Cu}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 4. С. 487–494.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X18040141>
21. *Аминов Т.Г., Бушева Е.В., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М.* Магнитные свойства твердых растворов $(\text{Cu}_{0.5}\text{In}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ ($x = 0\text{--}0.3$) // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 10. С. 1055–1065.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X181100019>
22. *Delgado G.E., Sagredo V.* Structural Analysis of the Chalcogenide Spinel System $\text{CoIn}_{(2-2x)}\text{Cr}_{(2x)}\text{S}_4$ // *Chalcogen. Lett.* 2009. V. 6. № 12. P. 641–645.
https://chalcogen.ro/641_Delgado.pdf
23. *Ahrenkiel R.K., Lee T.H., Lyu S.L., Moser F.* Giant Magneto-Reflectance of CoCr_2S_4 // *Solid. State Commun.* 1973. V. 12. P. 1113–1115.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(73\)90124-5](https://doi.org/10.1016/0038-1098(73)90124-5)
24. *Ahrenkiel R.K., Coburn T.J.* Hot-pressed CoCr_2S_4 : a Magneto-Optical Memory Material // *Appl. Phys. Lett.* 1973. V. 22. № 7. P. 340.
<https://doi.org/10.1063/1.1654663>
25. *Feiner F.* Unified Description of the Cooperative Jahn-Teller Effect in FeCr_2S_4 and Impurity Jahn-Teller Effect in $\text{CoCr}_2\text{S}_4\text{—Fe}$ // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982. V. 15. № 7. P. 1515–1524.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/15/7/017>
26. *Marais A., Porte M., Goldstein I., Gibart P.* Magnetocrystalline Anisotropy of the Ferrimagnetic Semiconductor CoCr_2S_4 // *J. Magn. Magn. Mater.* 1980. V. 15–18. Part 3. P. 1287–1288.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(80\)90292-9](https://doi.org/10.1016/0304-8853(80)90292-9)
27. *Kim C.S., Ha M.Y., Ko H.M., Oh Y.J., Lee S.Y., Lee H.S., Sur J.C., Park J.Y.* Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 75. № 10. P. 6078–6080.
<https://doi.org/10.1063/1.355463>
28. *Noda R., Kamihara Y., Matoba M.* Magnetic Properties of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. P. 08F712.
<https://doi.org/10.1063/1.2177413>
29. *Tretinger L., Gobel H., Pink H.* Magnetic Semiconducting Spinel in the Mixed System $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Cr}_2\text{S}_4$ // *Mater. Res. Bull.* 1976. V. 11. P. 1375–1379.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90048-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90048-9)
30. *Аминов Т.Г., Шабунина Г.Г., Бушева Е.В.* Динамическая восприимчивость тioxромита FeCr_2S_4 // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 2. С. 197–203.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20020026>
31. *Mydosh J.A.* Spin Glasses: Redux: an Updated Experimental/Materials Survey // *Rep. Prog. Phys.* 2015. V. 78. P. 052501.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/5/052501>
32. *Benka G., Bauer A., Schmakat P., Säubert S., Seifert M., Jorba P. et al.* Interplay of Itinerant Magnetism and Spin-Glass Behavior in $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}$ // *Phys. Rev. Mater.* 2022. V. 6. P. 044407.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.6.044407>

УДК 546.28

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ПРАВИЛА РОСТА МОНОАНИОННЫХ КРЕМНИЙ-ТАНТАЛОВЫХ КЛАСТЕРОВ TaSi_n^- ($n = 12–17$)

© 2023 г. Н. А. Борщ^{1, *}, Н. С. Переславцева¹, С. И. Курганский²¹Воронежский государственный технический университет, ул. 20-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

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

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принята к публикации 03.10.2023 г.

Представлены результаты расчета атомной структуры и электронного спектра кластеров TaSi_n^- ($n = 12–17$) в рамках теории функционала плотности с использованием трех различных функционалов. Рассматривается влияние выбора функционала на результаты оптимизации структуры кластеров. Приводится сравнение рассчитанных электронных спектров наиболее стабильных изомеров кластеров с экспериментальными фотоэлектронными спектрами, что позволяет определить адекватность метода расчета и установить структуры кластеров.

Ключевые слова: атомные кластеры, теория функционала плотности, фотоэлектронная спектроскопия**DOI:** 10.31857/S0002337X23110027, **EDN:** CWZQHO

ВВЕДЕНИЕ

Для современных технологий необходимы качественно новые функциональные материалы. Эти материалы должны быть доступны технически и экономически и обладать легко варьируемыми свойствами. Кремний — это материал, который используется в электронной промышленности на протяжении десятилетий, поэтому очевидно, что многие экспериментальные и теоретические исследования по поиску новых материалов посвящены поиску неизвестных форм кремния. Одно из направлений такого поиска — получение и исследование нольмерных кремниевых структур, в т.ч. атомных кластеров на основе кремния. Особый интерес представляют кремниевые кластеры с замкнутой структурой, допированные атомами различных металлов. Свойства таких кластеров зависят как от числа атомов в них, так и от сорта атома металла [1–5]. Это позволяет рассматривать их как строительные блоки для формирования более крупных наноструктур: одномерных, двумерных или трехмерных [6].

Очевидно, что для этого необходимо знать структуры кремний-металлических кластеров и понимать основные закономерности их формирования. Экспериментальное исследование геометрии кластеров в настоящее время ограничено техническими возможностями, поэтому особое значение приобретают методы компьютерного

моделирования. Известно множество работ, в которых представлены результаты расчетов оптимальной структуры атомных кластеров [1–5], однако подтвердить адекватность этих результатов удается далеко не всегда. Практически существует единственный способ оценить, насколько вероятны рассчитанные структуры, — расчет их электронных спектров и сравнение с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [7–9]. Это позволяет не только подтвердить адекватность того или иного расчета, но и сравнить результаты, полученные различными методами, и выбрать оптимальный.

В данной работе представлены результаты расчета атомной структуры и электронного спектра кластеров TaSi_n^- ($n = 12–17$) в рамках теории функционала плотности с использованием трех функционалов — B3LYP [10–13], B3PW91 [14, 15] и PBE [16, 17] — с комбинированным базисом 6-311 + + g(2d) для Si [18–20] и Jorge-TZP [21–24] для Ta. Рассматривается влияние выбора функционала на результаты оптимизации структуры кластеров. Приводится сравнение рассчитанных электронных спектров наиболее стабильных изомеров кластеров с экспериментальными фотоэлектронными спектрами [25], что позволяет определить адекватность метода расчета.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Расчеты проводились с использованием пакета программ Gaussian 09 [26]. Для каждой оптимизированной структуры в результате расчета электронного спектра получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. Для построения электронных спектров кластеров каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.12 эВ и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались.

Средняя энергия связи E_b вычислялась по формуле

$$E_b = \frac{nE(\text{Si}) + E(\text{Ta}^-) - E(\text{TaSi}_n^-)}{n+1},$$

где $E(\text{Si})$ и $E(\text{Ta}^-)$ — полные энергии свободного атома кремния и аниона тантала соответственно, $E(\text{TaSi}_n^-)$ — полная энергия кластера, n — число атомов кремния в кластере.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закономерности формирования стабильных изомеров кластеров мы рассматривали в рамках $4n$ -модификации правила Уэйда–Мингоса [27, 28]. Моноанионные кластеры TaSi_n^- имеют $4n + 6$ валентных электронов, структуры их изомеров могут относиться к т.н. *arachno*-структурам, которые получаются удалением двух вершин из *closo*-многогранников [27, 28], являющихся стабильными изомерами кластеров с $4n + 2$ электронами, т.е. TaSi_{n+2}^{3+} . Расчеты по оптимизации пространственной структуры трикатионных кластеров показали, что стабильными изомерами являются не только структуры, аналогичные *closo*-структурам, описанным для боранов и карборанов [27, 28], но и другие типы структур, причем не всегда эндоедральных. Далее они обозначены как *closo*-изомеры, однако это условное обозначение.

На рис. 1–6 показаны атомные структуры наиболее стабильных изомеров кластеров TaSi_n^- ($n = 12–17$), схемы их формирования и сопоставление рассчитанных плотностей электронных состояний в каждом изомере с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]. Поскольку оказалось, что профиль плотности электронных состояний практически не зависит от метода расчета, то на рисунках приведены рассчитанные электронные спектры изомеров, полученные только методом B3PW91/6-311 + $g(2d)$ -TZP. В табл. 1 при-

ведены разницы средних энергий связи между основным изомером кластера и его остальными структурами.

TaSi_{14}^- . Для кластера TaSi_{12}^- получено четыре наиболее стабильных изомера. Изомеры 12A, 12B и 12C получаются удалением двух атомов кремния из вершин *closo*-многогранника 14-CLOSO-I (см. рис. 1), а изомер 12D — удалением двух атомов кремния из вершин многогранника 14-CLOSO-II. При этом изомер 12C имеет структуру правильной шестиугольной антипризмы, а изомер 12D — структуру правильной шестиугольной призмы с атомом тантала в центре. Изомер 12C стабилен только в случае оптимизации с использованием функционалов B3PW91 и PBE. При оптимизации с использованием B3LYP-функционала стартовая структура антипризмы трансформируется в призматический изомер 12D. Изомер 12A является основным по результатам всех расчетов, причем в B3PW91- и PBE-расчетах — с существенным энергетическим отрывом от остальных. В B3LYP-расчете средние энергии связи в изомере 12A и в призматическом изомере 12D близки.

Рассчитанный электронный спектр 12A-изомера достаточно хорошо совпадает с экспериментальным фотоэлектронным [25] (см. рис. 1). Кроме того, рассчитанный спектр призматического изомера 12D и суммарный спектр изомеров 12A и 12D тоже хорошо согласуются с экспериментальным. Это позволяет утверждать, что в эксперименте возможно наблюдение кластеров TaSi_{12}^- со структурой как 12A, так и 12D.

TaSi_{13}^- . Кластер TaSi_{13}^- имеет три стабильных изомера: 13A, 13B и 13C, которые получены удалением двух атомов кремния из *closo*-многогранника 15-CLOSO-I. Изомер 13C при этом имеет структуру искаженной шестиугольной антипризмы с дополнительным атомом кремния над одним из оснований. Еще один изомер, 13D, имеет структуру шестиугольной призмы с дополнительным атомом кремния над центром одного из оснований. Этот изомер был получен удалением двух вершин из *closo*-многогранника 15-CLOSO-II.

По результатам B3PW91- и PBE-расчетов наиболее стабильны изомеры 13A, 13B и 13C. Средние энергии связи в них имеют близкие значения. B3LYP-расчет показал, что основными можно считать изомеры 13B и 13C, а изомер со структурой антипризмы имеет значительно меньшую среднюю энергию связи. Как видно из рис. 2, наилучшее согласие с экспериментом [25] показывает рассчитанный спектр изомера 13C, а также суммарные спектры трех изомеров: 13A, 13B и 13C или 13B и 13C.

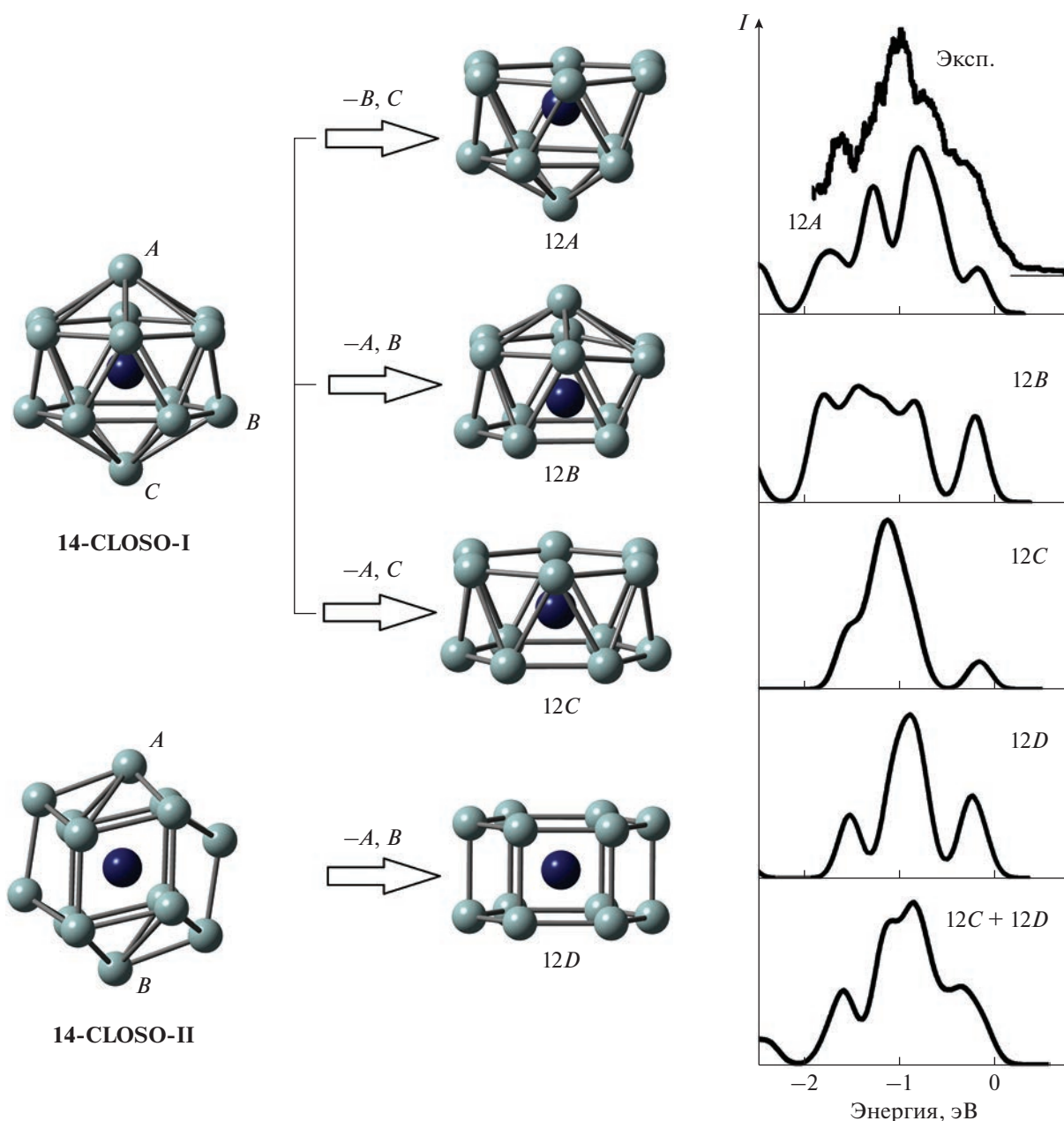


Рис. 1. Пространственные структуры и схема формирования стабильных изомеров кластера TaSi_{14}^- , сопоставление рассчитанных электронных спектров кластера с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]: серым цветом показаны атомы кремния, синим — атом тантала; связи Ta—Si в замкнутых структурах не показаны для упрощения рисунка.

TaSi_{14}^- . Изомеры 14A и 14B получаются удалением двух вершин из *closo*-многогранника 16-CLOSO-I. При формировании изомера 14A удалены две противоположные вершины на боковой поверхности многогранника, а при формировании изомера 14B — две противоположные вершины в одном из оснований. Изомер 14C можно назвать фуллереноподобным. Он формируется при удалении двух противоположных вершин из фуллереноподобного *closo*-многогранника 16-CLOSO-II.

По результатам всех расчетов основным является изомер 14A. Во всех расчетах, кроме расчета с использованием B3LYP-функционала, энергетический отрыв изомера 14A от остальных радикально велик, что снижает вероятность наблюдения других структур в эксперименте до незначительной. B3LYP-расчет показал, что средняя энергия связи в фуллереноподобном изомере 14C немного меньше, чем в основном, что не исключает его наблюдения в эксперименте.

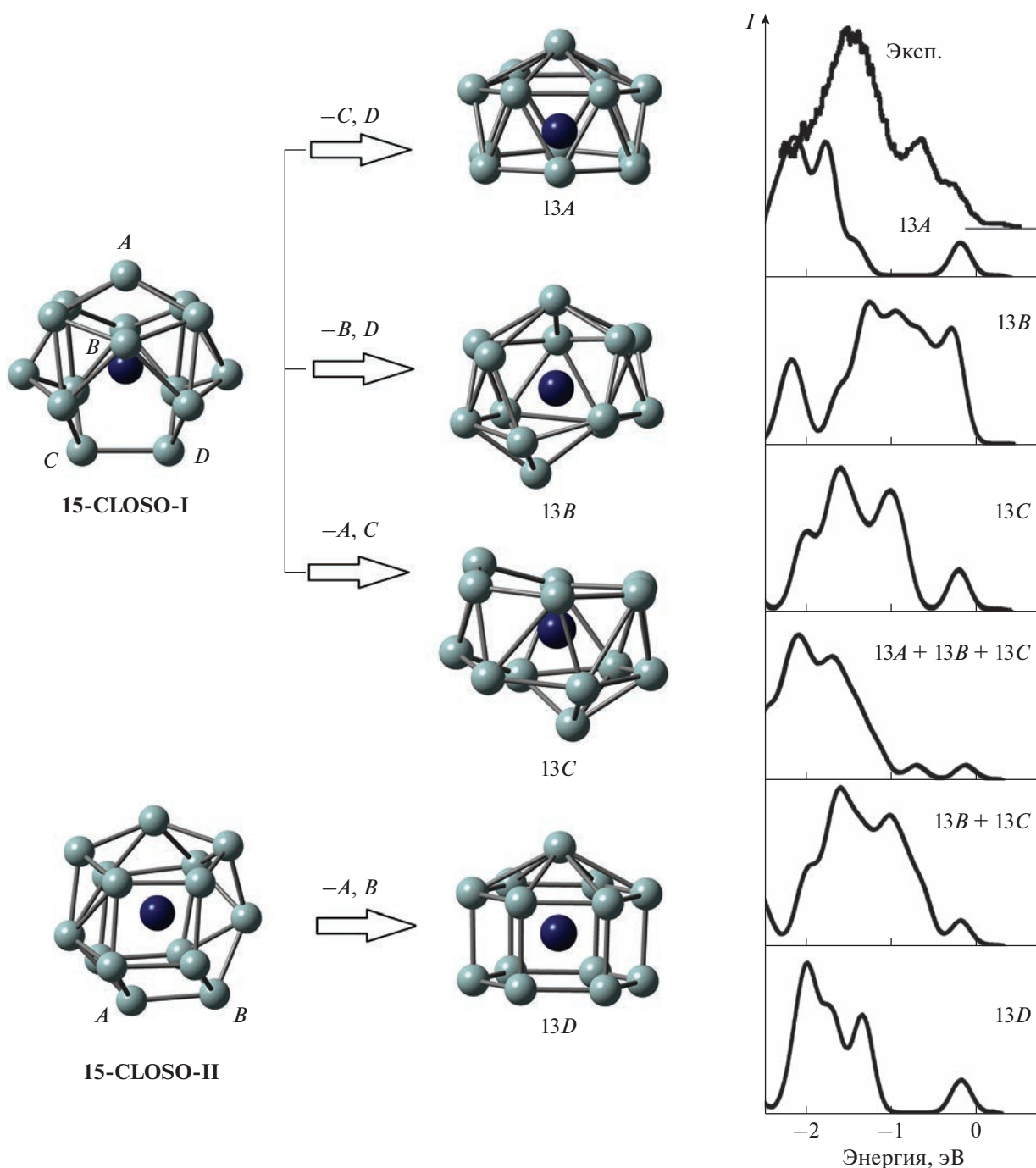


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{13} .

На рис. 3 показано сопоставление рассчитанных электронных спектров различных изомеров кластера TaSi_{14}^- с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]. Наилучшее согласие с экспериментальным наблюдается у рассчитанных спектров изомеров 14A и 14B, однако наблюдение изомера 14B в эксперименте все же следует считать маловероятным, поскольку средняя энер-

гия связи в нем существенно меньше, чем в изомере 14A. Суммарный спектр изомеров 14A и 14C плохо согласуется с экспериментальным, поэтому результаты B3LYP-расчета оказываются наименее адекватными.

TaSi_{15}^- . Для кластера TaSi_{15}^- получены шесть стабильных изомеров. Изомеры 15A, 15B и 15C по-

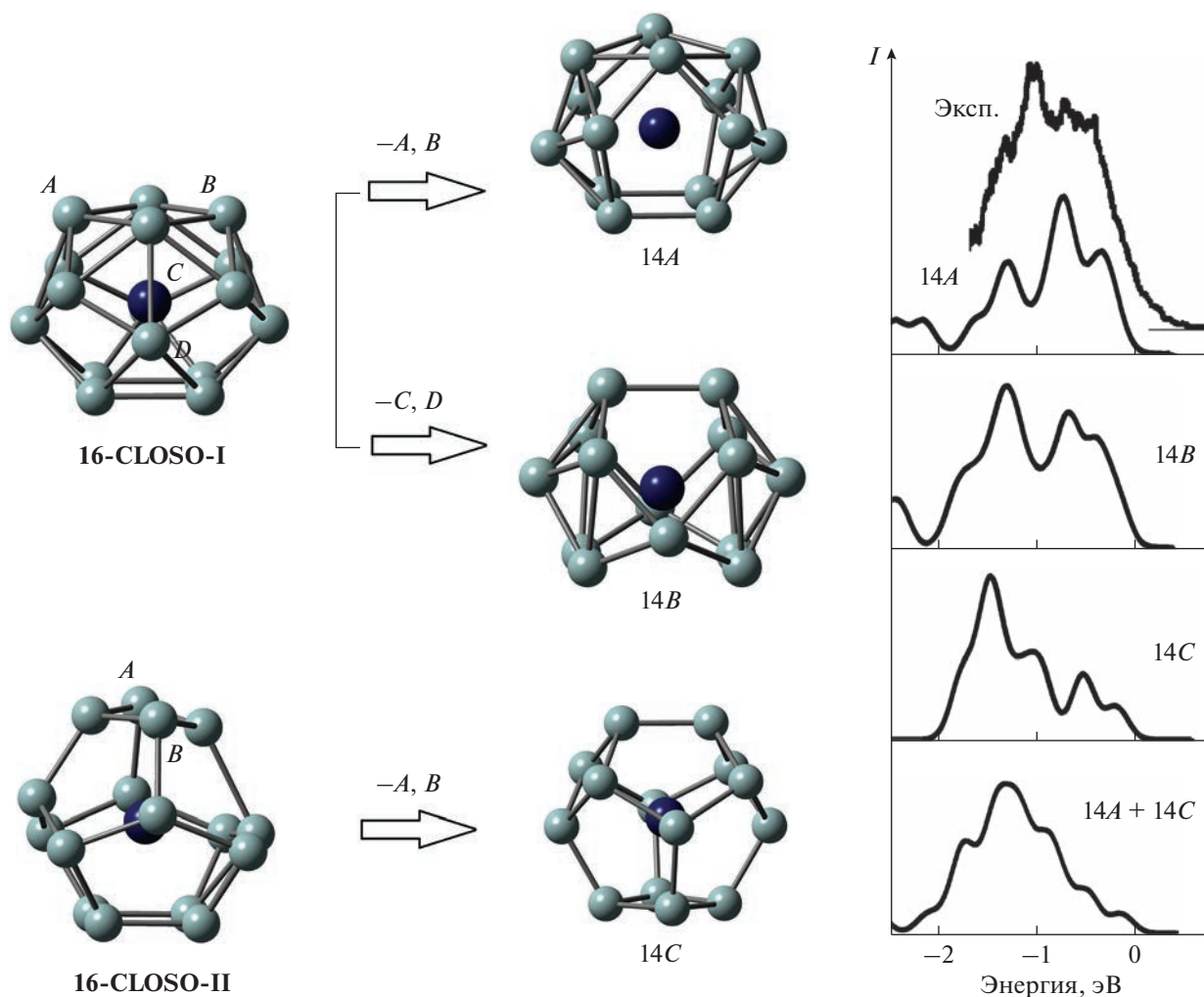


Рис. 3. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{14}^- .

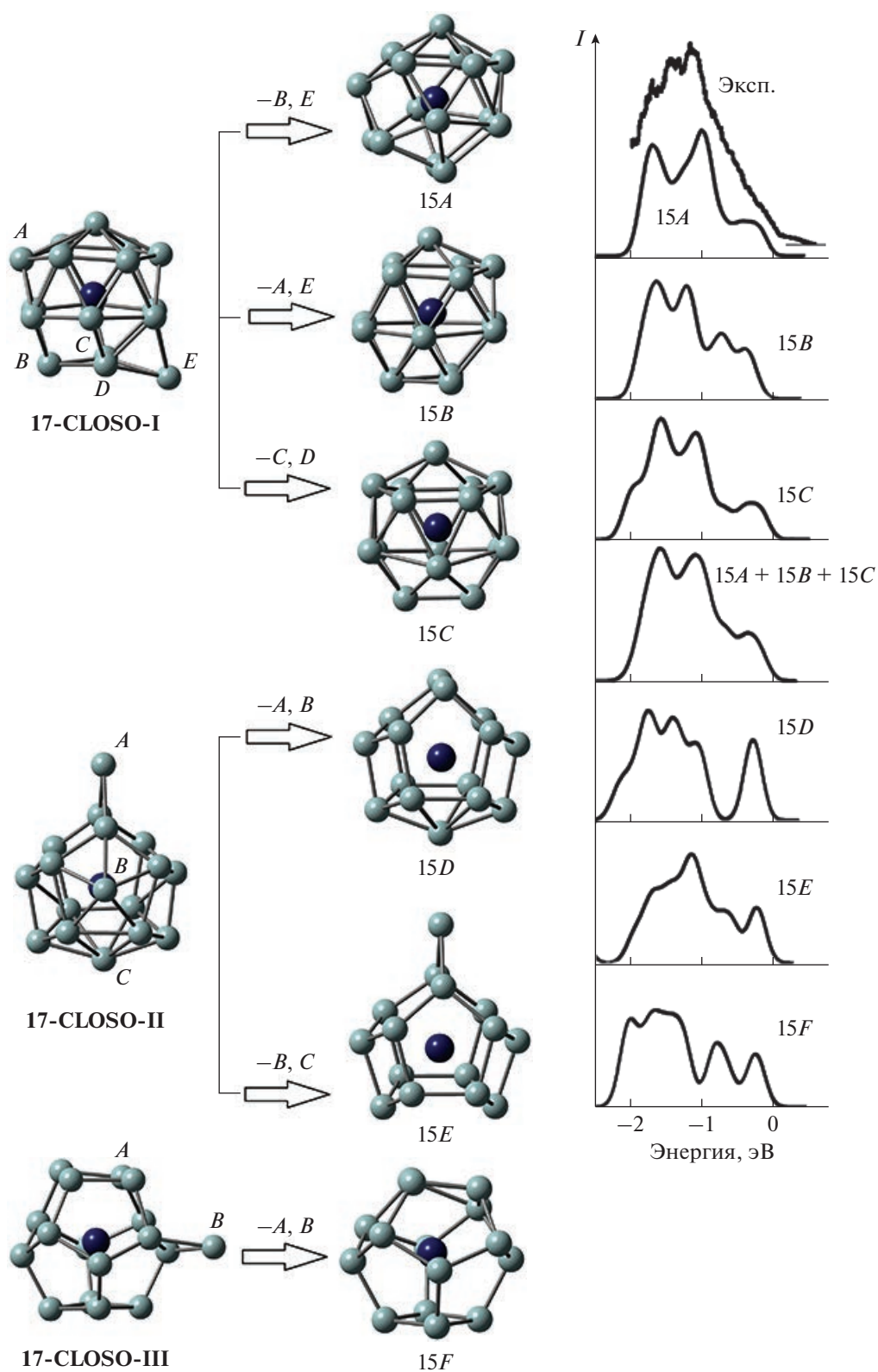
лучаются удалением двух атомов кремния из вершин *closo*-многогранника 17-CLOSO-I. Эти изомеры можно отнести к дельтаэдрическим структурам, поскольку большинство граней в многогранниках 15A, 15B и 15C являются треугольными. Большинство атомов кремния в такой структуре образует по пять связей Si–Si. Изомеры 15D и 15E формируются путем удаления двух атомов кремния из структуры 17-CLOSO-II. Изомер 15F имеет фуллереноподобную структуру, которая получена удалением двух атомов кремния из структуры 17-CLOSO-III. Изомеры 15D, 15E и 15F имеют трехсвязную структуру – большинство атомов кремния в них формируют по три связи Si–Si.

Согласно расчетам с использованием любого из трех потенциалов, основными можно считать изомеры 15A, 15B и 15C, поскольку средние энергии связи в них практически равны. Фуллереноподобная структура 15F оказалась стабильна только

по результатам B3LYP-расчета, а при оптимизации с использованием других функционалов она трансформировалась в структуру 15B.

Поскольку качественно структуры 15A, 15B и 15C схожи, то и их рассчитанные электронные спектры имеют схожие профили, которые хорошо согласуются с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25]. Кроме того, их суммарный спектр также совпадает с экспериментальным (рис. 4). Рассчитанные спектры трехсвязных структур 15D, 15E и 15F показывают значительно худшее согласие с экспериментальным спектром. Учитывая, что по результатам всех трех расчетов средние энергии связи в них значительно меньше, чем в изомерах 15A, 15B и 15C, можно утверждать, что формирование в эксперименте этих трехсвязных структур маловероятно.

TaSi_{16}^- . Изомер 16A получен добавлением дополнительного атома кремния к структуре, ана-

Рис. 4. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{15}^- .

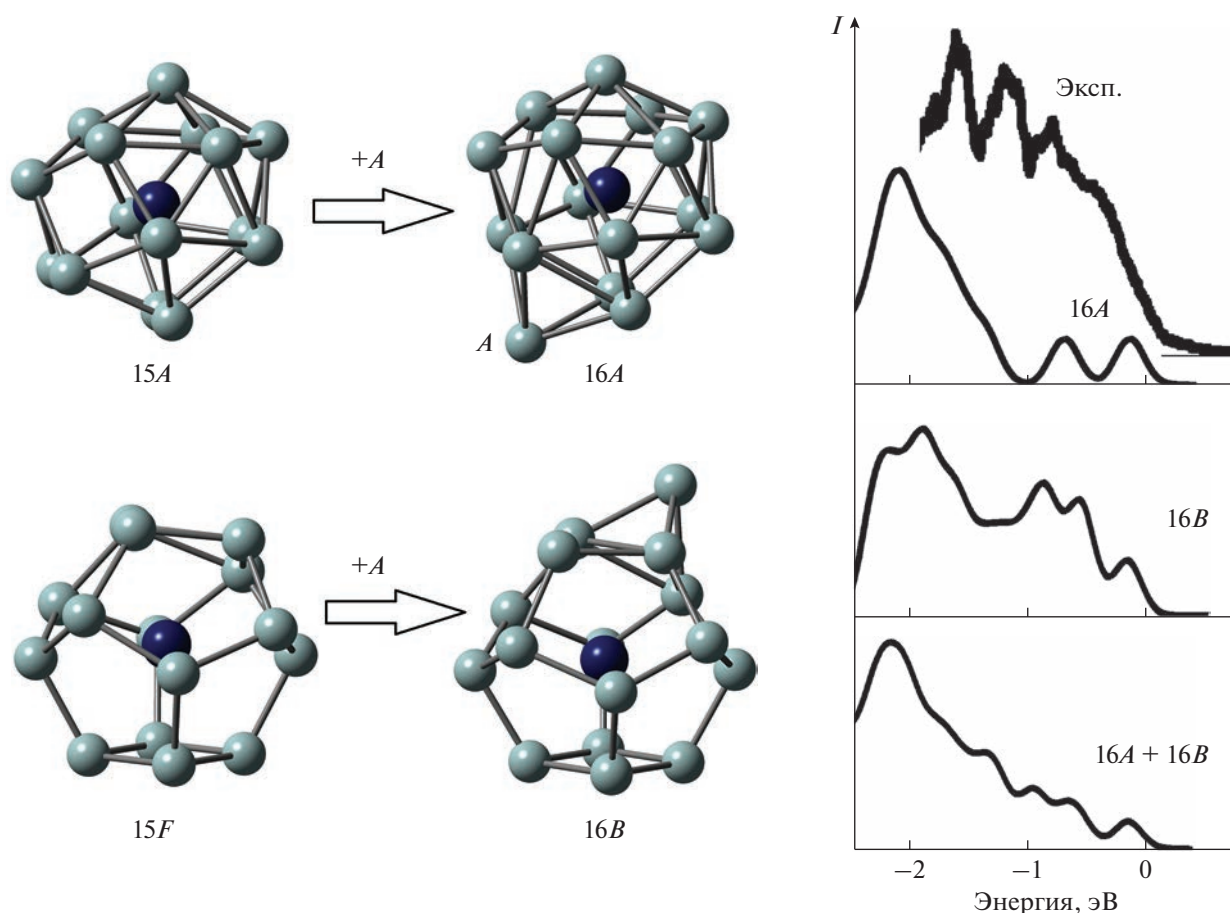


Рис. 5. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{16}^- .

логичной структуре изомера $15A$, а изомер $16B$ – к структуре, аналогичной структуре $15F$ (рис. 5). Таким образом, при $n = 16$ происходит переход от эндоэдральных структур к структурам, которые можно назвать квазиэндоэдральными. Они построены добавлением дополнительного атома кремния к замкнутой эндоструктуре одного из изомеров кластера TaSi_{15}^- .

В расчете с использованием B3LYP-функционала основным изомером является фуллереноподобный изомер $16B$, причем энергия связи в нем значительно выше, чем в изомере $16A$. По результатам PBE-расчета, напротив, основным является изомер $16A$, и его энергия связи намного выше, чем в изомере $16B$. По результатам B3PW91-расчета изомеры $16A$ и $16B$ имеют близкие энергии связи, что приводит к выводу об их равновозможном наблюдении в эксперименте.

Сопоставление рассчитанных электронных спектров с экспериментальным [25] показывает, что спектры изомеров $16A$ и $16B$ по отдельности плохо согласуются с фотоэлектронным спектром,

тогда как их суммарный спектр показывает значительно лучшее соответствие экспериментальному. Таким образом, использование B3PW91-функционала для оптимизационного расчета позволяет получить более адекватные результаты.

TaSi_{17}^- . Изомер $17A$ получается добавлением двух атомов кремния к многограннику, подобному изомеру $15B$. Изомер $17B$ можно назвать фуллереноподобным, поскольку он получается добавлением двух атомов кремния к фуллереноподобному изомеру $15H$.

В B3LYP-расчете основным изомером является фуллереноподобный изомер $17B$, причем с радикально большим энергетическим отрывом от изомера $17A$. В PBE-расчете основным является изомер $17A$, также с существенной разницей в энергиях связи с остальными изомерами. Таким образом, по результатам этих расчетов можно сделать вывод об однозначном преобладании в эксперименте одного из изомеров. Результаты расчета с использованием B3PW91-функционала показали, что средние энергии связи в изомерах $17A$ и $17B$

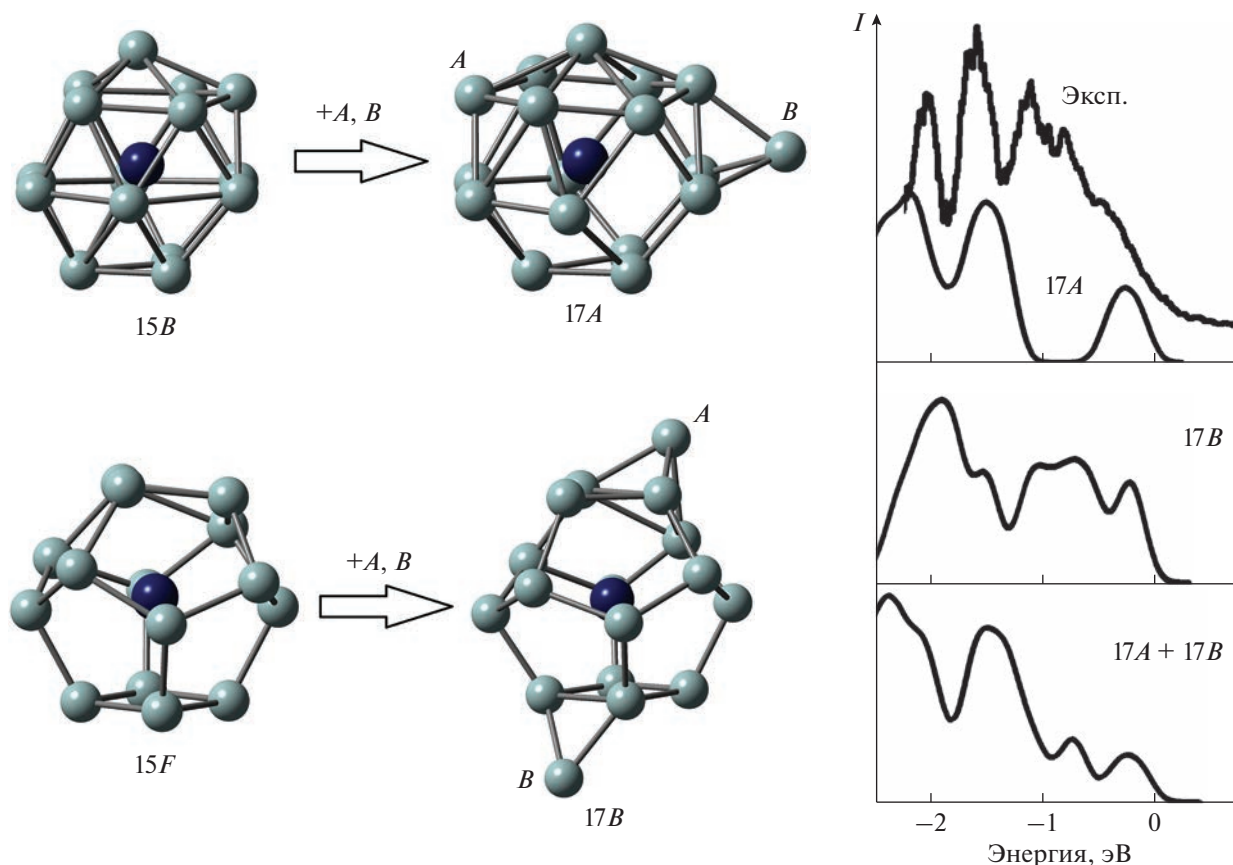


Рис. 6. То же, что на рис. 1, для кластера TaSi_{17}^- .

практически одинаковы, т.е. они оба могут с примерно равными вероятностями наблюдаться экспериментально.

Профили рассчитанной плотности электронных состояний как в изомере $17A$, так и в изомере $17B$ плохо согласуются с экспериментальным фотоэлектронным спектром [25], поэтому вероятность того, что экспериментально был детектирован только один из этих изомеров, невысока. Наилучшее соответствие профилю экспериментального фотоэлектронного спектра показывает суммарный электронный спектр изомеров $17A$ и $17B$. Это может означать, что экспериментально были детектированы оба этих изомера, т.е. наилучшее согласие с экспериментальными данными показывают результаты расчета с использованием ВЗРW91-функционала.

Представленные результаты расчета структуры основных изомеров кластеров TaSi_n^- значительно отличаются от опубликованных в [29]. Принципиальным отличием можно считать то, что основные изомеры в [29] имеют преимущественно трехсвязные структуры. Так, основной изомер кла-

стера TaSi_{12}^- имеет структуру шестиугольной призмы, а основные изомеры кластеров с $n = 13–15$ получаются добавлением дополнительных атомов к ней. Дельтаэдрические изомеры кластеров TaSi_n^- с $n = 12–15$, согласно результатам [29], либо не представлены в числе стабильных изомеров, либо являются значительно менее стабильными, чем трехсвязные. Авторы [29] также приводят сопоставление рассчитанных электронных спектров стабильных изомеров с экспериментальными, но полученные в [29] фотоэлектронные спектры измерены в очень узком энергетическом интервале (шириной около 1.2 эВ) и не содержат каких-либо характерных особенностей, тогда как спектры, представленные в [25], измерены в значительно более широком энергетическом интервале и содержат специфические особенности тонкой структуры. Идентификация реальных структур и оценка адекватности метода расчета путем сравнения с такими малоинформативными спектрами [29] представляются затруднительными и неубедительными. Для оптимизации геометрии кластеров в [29] используется ВЗLYP-функцио-

Таблица 1. Разницы в средних энергиях связи между основным изомером и остальными в расчетах с использованием трех различных функционалов

n	Изомер	$E_{\text{св}}, \text{эВ/атом}$		
		B3LYP	B3PW91	PBE
12	<i>A</i>	0.0000	0.0000	0.0000
	<i>B</i>	0.0248	0.0222	0.0187
	<i>C</i>	—	0.0669	0.0688
	<i>D</i>	0.0060	0.0314	0.0480
13	<i>A</i>	0.0005	0.0002	0.0062
	<i>B</i>	0.0000	0.0000	0.0020
	<i>C</i>	0.0230	0.0058	0.0000
	<i>D</i>	0.0179	0.0253	0.0352
14	<i>A</i>	0.0000	0.0000	0.0000
	<i>B</i>	0.0398	0.0450	0.0472
	<i>C</i>	0.0155	0.0496	0.0697
15	<i>A</i>	0.0000	0.0000	0.0000
	<i>B</i>	0.0069	0.0113	0.0112
	<i>C</i>	0.0030	0.0042	0.0056
	<i>D</i>	0.0239	0.0570	—
	<i>E</i>	0.0523	0.1091	0.1361
	<i>F</i>	0.0505	—	—
16	<i>A</i>	0.0608	0.0124	0.0000
	<i>B</i>	0.0000	0.0000	0.0236
17	<i>A</i>	0.0503	0.0026	0.0000
	<i>B</i>	0.0000	0.0000	0.0326

нал, который, как было показано выше, может давать результаты с завышенными средними энергиями связи трехсвязных структур относительно дельтаэдрических. Очевидно, именно это и привело к превалированию среди наиболее стабильных изомеров призматических структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование стабильных изомеров кластеров TaSi_n^- ($n = 12-17$) может быть описано в рамках модификации правила Уэйда–Мингоса. Кластеры TaSi_n^{3+} с числом валентных электронов $4n + 2$ являются аналогом *closo*-многогранников в правиле Уэйда–Мингоса и могут иметь несколько стабильных изомеров, в т.ч. со структурами, идентичными *closo*-многогранникам Уэйда–Мингоса. Моноанионные кластеры TaSi_n^- ($n = 12-15$) с числом валентных электронов $4n + 6$ имеют по не-

сколько стабильных изомеров, структуры которых формируются удалением двух атомов кремния из изомеров кластеров TaSi_{n+2}^{3+} . Все наиболее стабильные изомеры этих кластеров имеют эндоэдральную структуру. Стабильные изомеры кластеров TaSi_n^- ($n = 16, 17$) получаются добавлением одного или двух дополнительных атомов кремния к стабильным изомерам кластера TaSi_{15}^- . Эти изомеры имеют квазиэндоэдральную структуру, в которой один или два атома кремния слабо связаны с атомом тантала.

Результаты расчетов по оптимизации пространственной структуры кластеров могут радикальным образом зависеть от выбора функционала. Так, использование B3LYP-функционала для оптимизации геометрии может приводить к завышению средней энергии связи в трехсвязных структурах относительно дельтаэдрических, т.е. тех, в которых атомы кремния имеют большее число

ближайших соседей. В свою очередь, использование РВЕ-функционала может приводить к завышению средней энергии связи в дельтаэдрических структурах. Сопоставление рассчитанных электронных спектров стабильных изомеров с экспериментальными фотоэлектронными спектрами показывает, что оптимальным выбором потенциала является ВЗРW91-функционал, однако для уточнения данных оптимизации следует проводить ее несколькими методами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Для представленных расчетов были использованы вычислительные ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dong C., Yang J., Lu J. Structural and Electronic Properties of Nanosize Semiconductor $\text{HfSi}_n^{0/-/2-}$ ($n=6-16$) Material: a Double-Hybrid Density Functional Theory Investigation // J. Mol. Model. 2020. V. 26. P. 85-1-85-9. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04352-1>
2. Yang J., Wang J., Hao Y. Europium-Doped Silicon Clusters EuSi_n ($n=3-11$) and Their Anions: Structures, Thermochemistry, Electron Affinities, and Magnetic Moments // Theor. Chem. Acc. 2015. V. 134. P. 81-1-81-11. <https://doi.org/10.1007/s00214-015-1684-9>
3. Liu Y., Yang J., Cheng L. Structural Stability and Evolution of Scandium-Doped Silicon Clusters: Evolution of Linked to Encapsulated Structures and Its Influence on the Prediction of Electron Affinities for ScSi_n ($n=4-16$) Clusters // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 20. P. 12934-12940. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02159>
4. Xie X., Hao D., Yang J. Ytterbium Doped Silicon Clusters YbSi_n ($n=4-10$) and Their Anions: Structures, Thermochemistry, and Electron Affinities // Chem. Phys. 2015. V. 461. P. 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.08.024>
5. Dong X., Yang Z., Yang J. Study on the Growth Behavior and Photoelectron Spectroscopy of Neodymium-Doped Silicon Nanoclusters $\text{NdSi}_n^{0/-}$ ($n=8-20$) with a Double-Hybrid Density Functional Theory // J. Mol. Model. 2021. V. 27. P. 27-1-27-11. <https://doi.org/10.1007/s00894-020-04637-5>
6. Jena P., Sun Q. Super Atomic Clusters: Design Rules and Potential for Building Blocks of Materials // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 11. P. 5755-5870. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00524>
7. Borshch N., Kurganskii S. Geometric Structure, Electron-energy Spectrum, and Growth of Anionic Scandium-Silicon Clusters ScSi_n^- ($n=6-20$) // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. № 12 P. 124302. <https://doi.org/10.1063/1.4896528>
8. Борщ Н.А., Курганский С.И. Анионные германий-ниобиевые кластеры: атомная структура, механизмы кластерообразования, электронные спектры // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 9. С. 1431-1438. <https://doi.org/10.1134/S0044453718090078>
9. Борщ Н.А., Курганский С.И. Пространственная структура, электронно-энергетический спектр и рост кластеров HfSi_n^- ($n=6-20$) // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 1028-1035. <https://doi.org/10.1134/S00444537X18080032>
10. Becke A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
11. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785-789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
12. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200-1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>
13. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F., Frisch M.J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11623-11627. <https://doi.org/10.1021/j100096a001>
14. Becke A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652. <https://doi.org/10.1063/1.464913>
15. Perdew J.P., Wang Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13244-13249. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
16. Perdew J.P., Ernzenhof M., Burke K. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 9982-9985. <https://doi.org/10.1063/1.472933>
17. Adamo C., Barone V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model // J. Chem. Phys. 1996. V. 110. P. 6158-6170. <https://doi.org/10.1063/1.478522>
18. Dobbs K.D., Hehre W.J. Molecular Orbital Theory of the Properties of Inorganic and Organometallic Compounds 5. Extended Basis Sets for First-Row Transition Metals // J. Comput. Chem. 1987. V. 8. P. 861-879. <https://doi.org/10.1002/jcc.540080614>
19. Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J., Hehre W.J. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. 22. Small Split-Valence Basis Sets for Second-Row Elements // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 2797-2803. <https://doi.org/10.1021/ja00374a017>
20. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M.A., Windus T.L. 6-31G* Basis Set for Atoms K Through Zn //

- J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 1223–1229.
<https://doi.org/10.1063/1.476673>
21. *Martins L.S.C., Jorge F.E., Machado S.F.* All-Electron Segmented Contraction Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for the Fifth-Row Elements // *Mol. Phys.* 2015. V. 113. P. 3578–3586.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1040095>
 22. *Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L.* New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. V. 59. P. 4814–4820.
<https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00725>
 23. *Feller D.* The Role of Databases in Support of Computational Chemistry Calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. V. 17. P. 1571–1586.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199610\)17:13%3C1571::AID-JCC9%3E3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199610)17:13%3C1571::AID-JCC9%3E3.0.CO;2-P)
 24. *Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurnumoorathi V., Chase J., Li J., Windus T.L.* Basis Set Exchange: a Community Database for Computational Sciences // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. V. 47. P. 1045–1052.
<https://doi.org/10.1021/ci600510j>
 25. *Koyasu K., Atobe J., Furuse S., Nakajima A.* Anion Photoelectron Spectroscopy of Transition Metal- and Lanthanide Metal-Silicon Clusters: MSi_n^- ($n = 6–20$) // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 214301-1–214301-7.
<https://doi.org/10.1063/1.3023080>
 26. *Frisch M.J. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
 27. *Wade K.* The Structural Significance of the Number of Skeletal Bonding Electron-Pairs in Carboranes, the Higher Boranes and Borane Anions, and Various Transition-Metal Carbonyl Cluster Compounds // *J. Chem. Soc. D.* 1971. P. 792–793.
<https://doi.org/10.1039/C29710000792>
 28. *Mingos D.A.* A General Theory for Cluster and Ring Compounds of the Main Group and Transition Elements // *Nature Phys. Sci.* 1972. V. 236. P. 99–102.
<https://doi.org/10.1038/physci236099a0>
 29. *Lu S.-J., Xu H.-G., Xu X.-L., Zheng W.-J.* Structural Evolution and Electronic Properties of $\text{TaSi}_n^{-/0}$ ($n = 2–15$) Clusters: Size-Selected Anion Photoelectron Spectroscopy and Theoretical Calculations // *J. Chem. Phys. A.* 2020. V. 124. № 47. P. 9818–9831.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.0c09209>

УДК (546.93+666.792.32):544.016.5+54-143

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИРИДИЯ С КАРБИДОКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКОЙ С УЧАСТИЕМ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

© 2023 г. М. А. Голосов¹*, А. В. Уткин¹, В. В. Лозанов¹, А. Т. Титов², Н. И. Бакланова¹

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

²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО Российской академии наук,
пр. Академика Колтуя, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: golosov@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 07.09.2023 г.

Принята к публикации 08.09.2023 г.

Исследовано взаимодействие в диффузионных парах иридий–карбид кремния при температурах 1500–1800°C с различным временем выдержки в условиях образования жидкости. Изучены микроструктура, фазовый и элементный составы диффузионной зоны, формирующейся при температурах выше образования эвтектик и/или плавления отдельных продуктов реакции — силицидов иридия. Показано, что микроструктура диффузионной зоны, формирующейся в условиях образования жидкости, отличается от той, которая формируется в условиях твердофазного взаимодействия между иридием и карбидом кремния. При температуре выше 1700°C содержание Si в расплаве Ir–Si становится больше 50 мол. %, что приводит к кристаллизации фаз Ir₃Si₄ и Ir₃Si₅ при охлаждении. Углерод, выделяющийся в ходе взаимодействия иридия с SiC, графитизируется с ростом температуры и времени выдержки.

Ключевые слова: карбид кремния, иридий, силициды иридия, углерод, жидкая фаза, плавление

DOI: 10.31857/S0002337X23110040, **EDN:** WQUTKK

ВВЕДЕНИЕ

Карбид кремния является конструкционным материалом, способным работать в условиях агрессивной окислительной среды, высоких температур (~1600°C) и механических нагрузок [1, 2]. Для функционирования при более высоких температурах карбид кремния нуждается в защите от окисления. Поиск подходящих комбинаций веществ для разработки антиокислительных покрытий привел к концепции, связанной с использованием иридия и его соединений [3, 4]. Действительно, иридий обладает рядом необходимых свойств, среди которых высокая температура плавления (2446°C), низкая скорость убыли массы в кислороде, низкая проницаемость по кислороду (1×10^{-14} г/(см с)) [5–8]. Другими перспективными областями применения системы карбид кремния–иридий являются высокотемпературная электроника и ядерная энергетика [9–12].

Несмотря на возросший в последнее время интерес к этой системе, сведения о ней весьма малоисчисленны. Исследование поведения смесей порошков SiC и Ir в температурном интервале 1000–1900°C показало, что тройная система Ir–Si–C ведет себя как псевдобинарная [13–15]. В ходе ре-

акции образуются силициды иридия с атомным соотношением Ir : Si ≥ 1 и углерод. Изучение поведения системы Ir–SiC в диффузионных парах при температурах 1300–1400°C в области твердофазного взаимодействия показало, что скорость диффузии атомов иридия намного выше скорости встречной диффузии атомов кремния и реакция осуществляется в кинетическом режиме [16]. При этом в сечении диффузионной пары Ir/SiC формируется микроструктура, состоящая из периодически чередующихся слоев силицида IrSi без углерода и слоев силицида IrSi с равномерно распределенным углеродом. В работе [17] было исследовано взаимодействие Ir с SiC в диффузионных парах в ограниченном температурном интервале 1375–1450°C. Отметим, что этот температурный интервал включает температуры эвтектик Ir₂Si + Ir₃Si₂ (1417°C) и Ir₃Si₂ + IrSi (1425°C) [18].

В литературе отсутствует детальное исследование поведения диффузионной пары Ir/SiC в более широком температурном интервале 1500–1800°C, в котором большая часть или все силициды иридия находятся в жидком состоянии. Между тем, именно высокотемпературное взаимодействие в этой системе представляет особый инте-

рес, учитывая предназначение материалов на основе карбида кремния и иридия.

Целью данной работы является исследование особенностей взаимодействия диффузионной пары иридий–карбид кремния в температурном интервале 1500–1800°C в условиях образования жидкой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве компонентов диффузионной пары Ir/SiC использовались иридиевая фольга (чистота $\geq 99.9737\%$, ГОСТ 55084-2012, АО “ЕЗ ОЦМ”, Россия) размером $0.5 \times 0.5 \times 0.01$ см и пластина поликристаллического плотноспеченного SiC (чистота 99%, Lianyungang Baibo New Material, Китай) размером $1 \times 1 \times 0.5$ см. Пластина SiC была отполирована с помощью набора алмазных шлифовальных дисков с различным размером зерен алмазов (100–15 мкм) и суспензий поликристаллических алмазов с размерами частиц от 6 до 1 мкм (Kemet, Великобритания) для обеспечения лучшего контакта с пластиной иридия. Приведенные в контакт диффузионные пары Ir/SiC прошли термообработку при температурах 1500, 1600, 1700 и 1800°C в течение 1 ч, а также при 1600°C в течение 1, 15 мин, 4, 8 и 16 ч.

Кроме того, был синтезирован наиболее тугоплавкий силицид иридия IrSi для исследования его взаимодействия с SiC при 1800°C. IrSi был получен путем термообработки порошковой смеси Ir + SiC, взятой в эквимолярном соотношении, при 1800°C в течение 1 ч. С помощью многократной обработки порошковых продуктов ультразвуком в этаноле с последующим декантированием полученной суспензии проводилось разделение IrSi и C.

Все образцы диффузионных пар, включая IrSi/SiC, нагревали в установке горячего прессования (ИАиЭ СО РАН, Новосибирск, Россия), снабженной программируемыми системами контроля давления газа в рабочей камере и температуры, в графитовых тиглях в атмосфере аргона ($p \sim 120$ кПа). Скорость нагрева составляла 50°C/мин, скорость охлаждения $\sim 75^\circ\text{C}/\text{мин}$. Температура измерялась высокотемпературным ИК-пирометром (KM2-ТермиксК, Тимол, Россия) с точностью $\pm 1\%$.

Фазовый состав регистрировали на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker Corporation, Германия). Микроструктуру поверхности и элементный анализ образцов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi TM 1000 (Hitachi, Япония), оборудованного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) SwiftED TM (Oxford Instruments Analytical Ltd., Великобритания), а также с использованием СЭМ Mira 3 LMU (TESCAN, Чехия), оснащенного детектором

INCA Energy 450 XMax 80 EDS с ускоряющим напряжением 20 кВ. Для анализа микроструктуры и элементного состава слоев продуктов реакции были приготовлены поперечные сечения образцов с последующим шлифованием с помощью набора суспензий поликристаллических алмазов с размерами частиц от 6 до 1 мкм (Kemet, Великобритания).

Выделяющийся в ходе реакции углерод исследовали методом спектроскопии КР с помощью спектрометра LabRam HR Evolution (Horiba Scientific, Япония), совмещенного с оптическим микроскопом. Длина волны лазерного возбуждения – 633 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-снимки образца, термообработанного при 1500°C в течение 1 ч, представлены на рис. 1. Видно, что слой продуктов, расположенный над исходной пластиной SiC, имеет каплевидную форму, что может свидетельствовать об образовании жидкой фазы в ходе взаимодействия (рис. 1а). Заметим, что при 1500°C силициды Ir_2Si и Ir_3Si_2 являются жидкими, а IrSi образует эвтектику с Ir_3Si_2 ($t = 1425^\circ\text{C}$). Каплевидный слой состоит из фазы IrSi, которая, судя по СЭМ-снимкам, является основной, и дополнительных фаз – Ir_3Si_2 и Ir_2Si (рис. 1б). Согласно фазовой диаграмме Ir–Si [18], силицид Ir_2Si существует в температурной области 1267–1452°C. Причиной стабилизации данной фазы и ее появления в продуктах реакции может быть быстрая скорость охлаждения ($\sim 75^\circ\text{C}/\text{мин}$). Отметим, что в работе [14] также сообщалось о присутствии фазы Ir_2Si в продуктах реакции иридия с карбидом кремния после охлаждения реакционной смеси. Под каплевидным слоем располагается слой с произвольным распределением зерен углерода, а также силицидов Ir_3Si_2 и Ir_2Si (основные фазы) с небольшими включениями фазы IrSi (рис. 1в). У границы наблюдается тонкий слой (~ 15 мкм), содержащий зерна IrSi и углерода. Другими словами, слой с основными продуктами в виде промежуточных силицидов (Ir_3Si_2 , Ir_2Si) располагается между двумя слоями с основной фазой IrSi. Механизм формирования такой микроструктуры может быть следующий: фаза твердого IrSi постоянно образуется на границе с SiC в ходе реакции и в это же время частично растворяется в жидкости ввиду существования эвтектики при 1425°C с фазой Ir_3Si_2 . Продолжение этих процессов приводит к тому, что жидкость обедняется по Ir и обогащается по Si до тех пор, пока не становится возможной кристаллизация твердого IrSi. Кристаллизация IrSi в жидкости является стоком для атомов Si, напротив, образование этой же фазы на границе с SiC в ходе реакции является стоком для атомов Ir. Кристаллизация IrSi в слое, содержащем углерод, может быть затруднена ввиду стерического фактора: об-

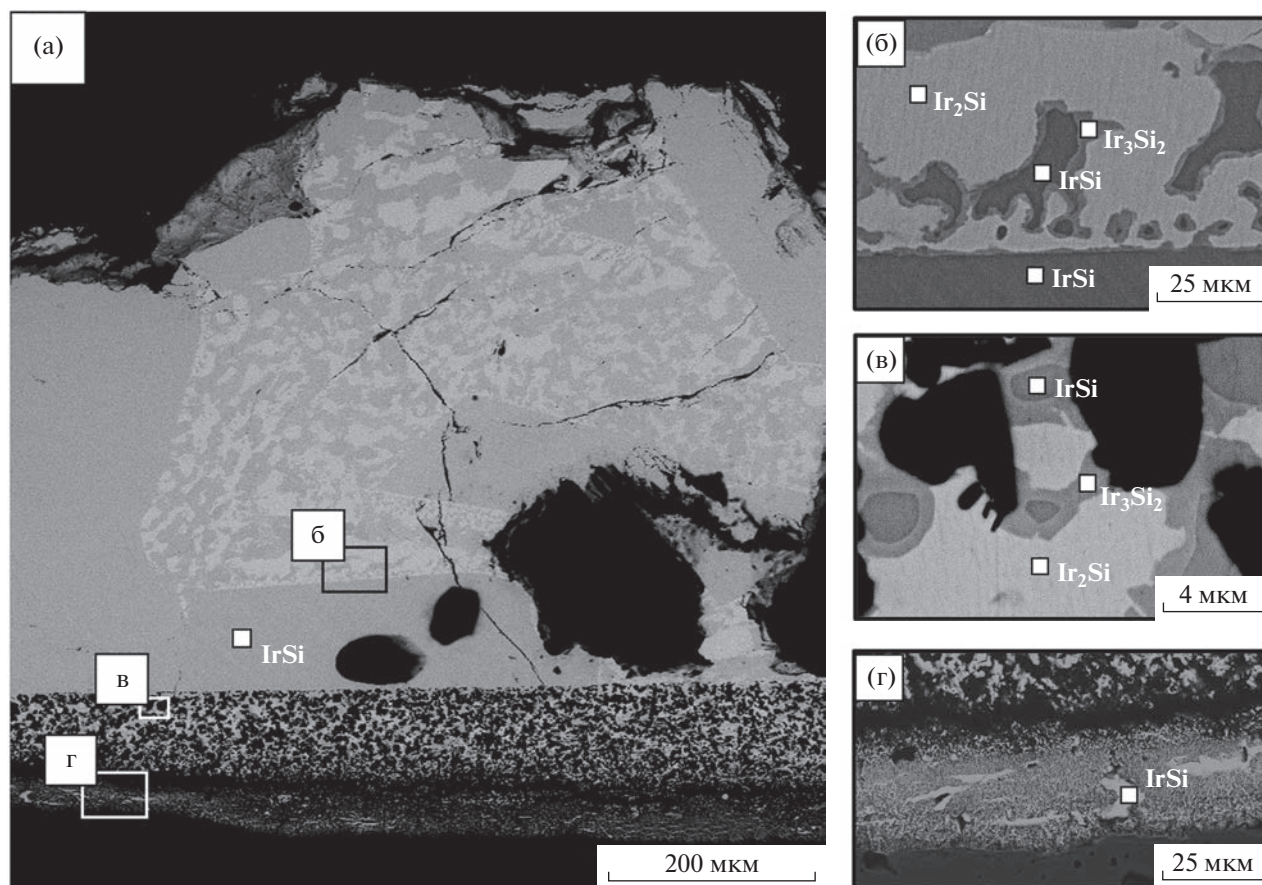


Рис. 1. СЭМ-снимки поперечного сечения диффузионной пары Ir/SiC, обработанной при 1500°C в течение 1 ч: общий вид сечения диффузионной пары (а), включения в каплевидном слое (б), промежуточный слой (в), приграничный к SiC слой (г).

разованный углеродный каркас затрудняет рост больших кристаллов IrSi, а малые быстро растворяются в расплаве Ir–Si.

Дальнейший нагрев до температуры 1600°C приводит к плавлению всех силицидов иридия, образующихся в системе Ir–SiC, кроме IrSi. Согласно данным [17], при достижении температуры образования жидкости плавление происходит довольно быстро. При 1425°C краевой угол смачивания каплевидного слоя с подложкой SiC достигает своего постоянного значения в 115° уже при ~1000 с выдержки, а при 1450°C — после ~100 с выдержки. Действительно, уже после 1 мин выдержки при 1600°C наблюдается каплевидный слой, который состоит в основном из фазы IrSi с включениями Ir₂Si и Ir₃Si₂, образованного в результате разложения фазы Ir₂Si (рис. 2). Слой под каплевидным также состоит в основном из зерен IrSi и углерода с небольшими включениями фаз промежуточных силицидов (Ir₃Si₂ и Ir₂Si). Согласно данным СЭМ/ЭДС, увеличение времени выдержки приводит к уменьшению содержания включений промежуточных силицидов во всех слоях и спустя

4 ч в продуктах наблюдаются только IrSi и C. Наличие больших сферических полостей в каплевидном слое может быть следствием выделения газов из пор SiC при инфильтрации расплава Ir_xSi_y в глубь подложки.

Интересным фактом является формирование плотной полосы IrSi в приграничном к SiC слое. После 4-часовой выдержки ее ширина достигает значения ~25 мкм. Вероятно, механизм ее образования схож с механизмом образования подобных полос при твердофазном взаимодействии Ir [16] или других некарбидобразующих металлов (Ni, Pd [19], Pt [20]) с SiC. Единое мнение относительно механизма образования чередующихся слоев в настоящее время отсутствует. Предполагается, что образование плотных полос силицида объясняется спеканием его частиц, в результате которого углерод выталкивается из полос силицида [16].

Исследование морфологии выделяющейся углеродной фазы показывает, что увеличение времени выдержки до 8 ч и более способствует изменению формы зерен. Так, зерна углерода поменя-

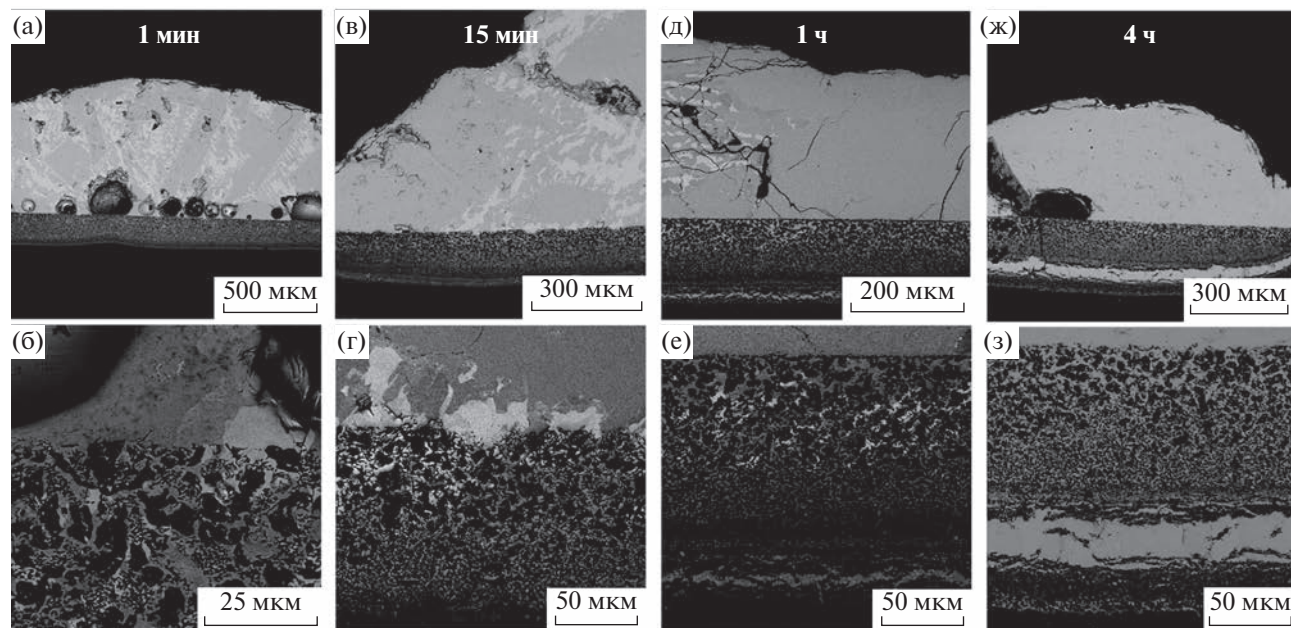


Рис. 2. СЭМ-снимки поперечных сечений диффузионных пар Ir/SiC, термообработанных при 1600°C.

ли свою форму с неправильной и близкой к сферической (8-часовая выдержка) на пластинчатую в приграничной к каплевидному слою IrSi зоне (рис. 3а), а при 16-часовой выдержке большая часть зерен углерода приняла пластинчатую форму (рис. 3б). Наличие углеродной фазы подтверждают данные спектроскопии КР образца, прогретого при 1600°C в течение 1 ч (рис. 4). Из анализа спектров КР видно, что значение отношения I_D/I_G , характеризующее степень графитизации углерода, уменьшается по мере удаления от фронта реакции, что свидетельствует о совершенствовании структуры углерода со временем выдержки при данной температуре. Значения I_D/I_G в точках 3 и 4 (0.60 для т. 3 и 0.56 для т. 4) не сильно отличаются, вероятно, из-за того, что разница во времени образования частиц углерода в этих областях довольно мала ввиду быстрого протекания реакции на начальном этапе. Сравнительно большее различие в степени графитизации между первой и второй областью (т. 1 и 2 соответственно) говорит о том, что разница во времени образования углерода в этих областях значительна ввиду медленного протекания реакции из-за образования большого слоя твердых продуктов и отсутствия жидкости.

При термообработке диффузионной пары Ir/SiC при 1700°C в сечении образца наблюдаются слой силицида IrSi с углеродом и расположенный над ним каплевидный слой, состоящий преимущественно из IrSi с включениями силицидов с содержанием Si > 50 ат. %, а именно, Ir₃Si₄ и Ir₄Si₅ (рис. 5а). В работе по исследованию взаимодей-

ствия иридия с карбидом кремния в порошковых смесях в широком температурном диапазоне (1000–1900°C) силициды с содержанием кремния > 50 ат. % не обнаружены во всем температурном диапазоне, даже в условиях избытка SiC [14]. Также в работе [21] показано, что в присутствии углерода силициды иридия Ir₄Si₅, Ir₃Si₄, Ir₃Si₅ и IrSi₃ неустойчивы и реагируют с ним с образованием IrSi и SiC. Следует отметить, что температура эксперимента (1700°C) достаточно близка к температуре плавления самого тугоплавкого силицида иридия ($t_{пл}(\text{IrSi}) = 1707^\circ\text{C}$). Учитывая экзотермический характер реакции [22], а также ошибку измерения температуры с помощью пирометра в ходе термообработки, нельзя исключать перегрева реакционной смеси. Это могло привести к плавлению всех силицидов, в т.ч. IrSi. Ввиду полного плавления всех силицидов сток для атомов кремния в виде фазы IrSi отсутствует, что приводит к пересыщению расплава Ir–Si по кремнию. Верхний каплевидный слой не содержит углерод, что делает термодинамически возможным кристаллизацию из расплава при охлаждении вышних силицидов иридия (Ir₃Si₄ и Ir₃Si₅).

При термообработке при 1800°C весь каплевидный слой состоит из равномерно распределенных зерен IrSi и зерен силицидов Ir₃Si₄ и Ir₃Si₅ (рис. 5б–5г). Наличие Ir₃Si₄ в продуктах реакции также подтверждают данные РФА застывшего каплевидного слоя (рис. 6). Фазу Ir₃Si₅ не удалось обнаружить с помощью РФА, по-видимому, из-за малого содержания. Наличие фазы SiO₂, соглас-

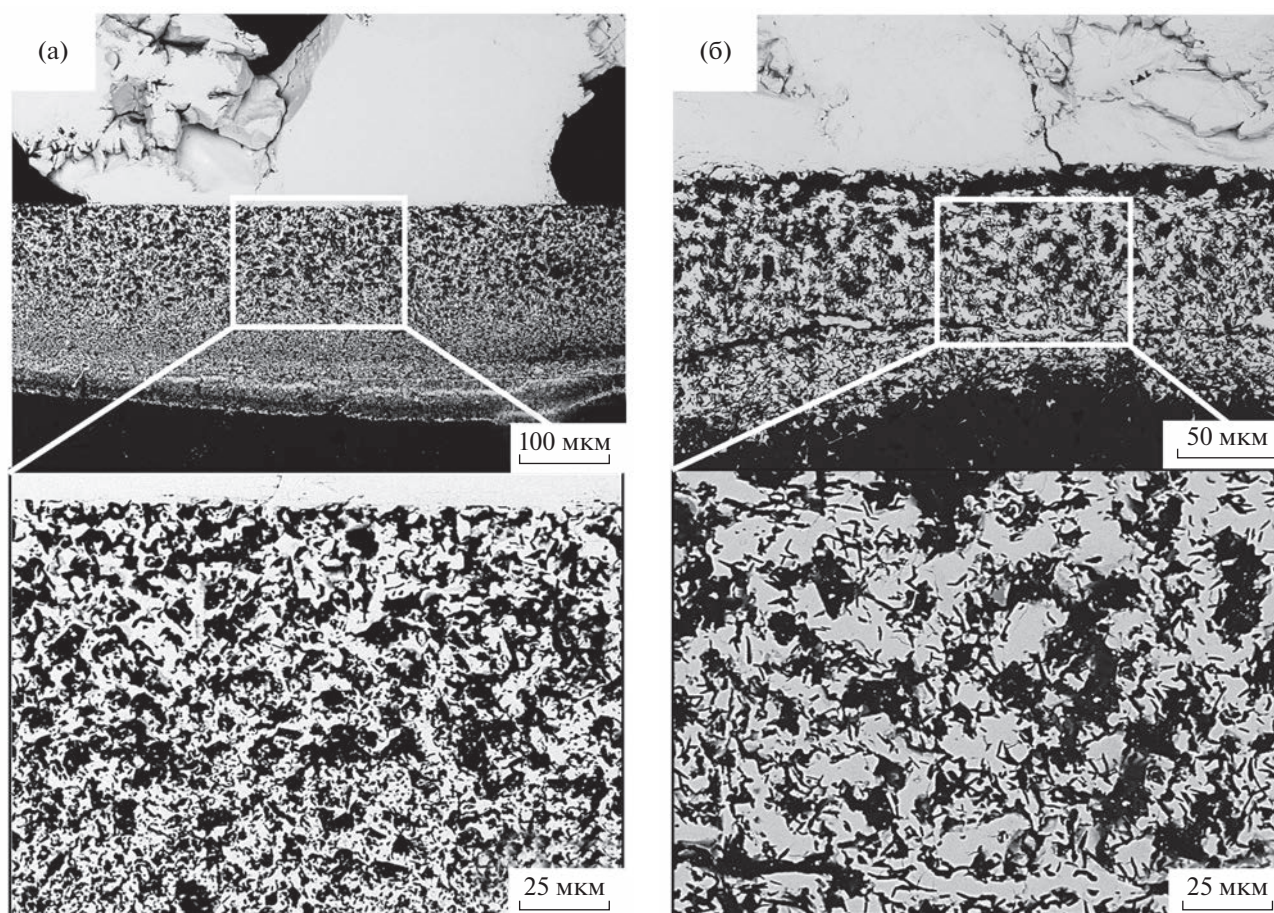


Рис. 3. СЭМ-снимки поперечных сечений диффузионных пар Ir/SiC, термообработанных при 1600°C в течение 8 (а), 16 ч (б).

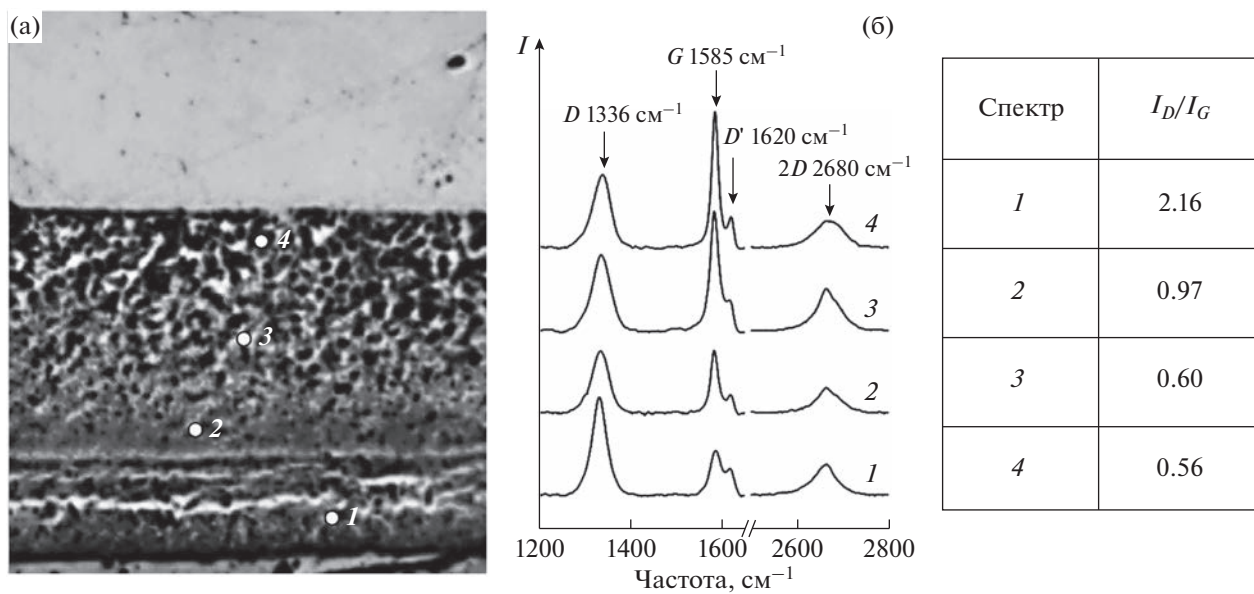


Рис. 4. СЭМ-изображение (а) и спектры КР (б), измеренные в различных областях сечения диффузионной пары Ir/SiC (1600°C, 1 ч).

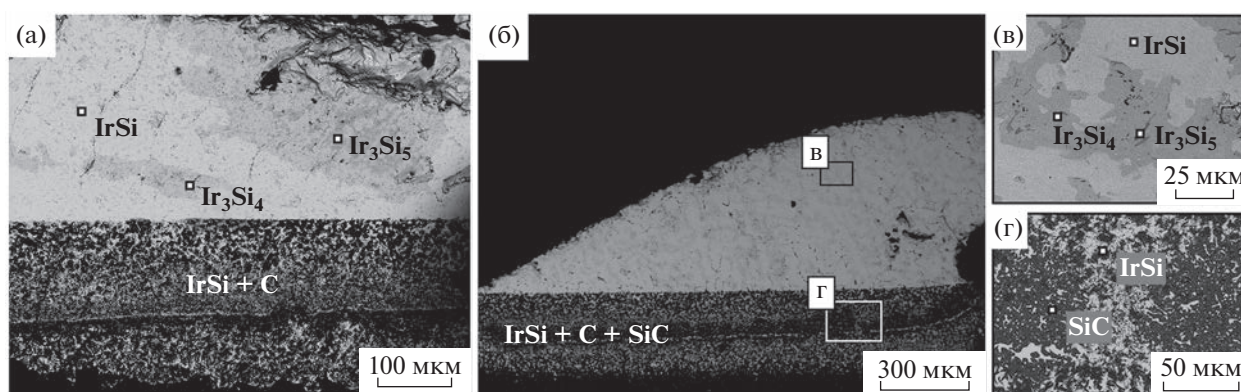


Рис. 5. СЭМ-снимки поперечных сечений диффузионных пар Ir/SiC, термообработанных в течение 1 ч при 1700 (а), 1800°C (б–г).

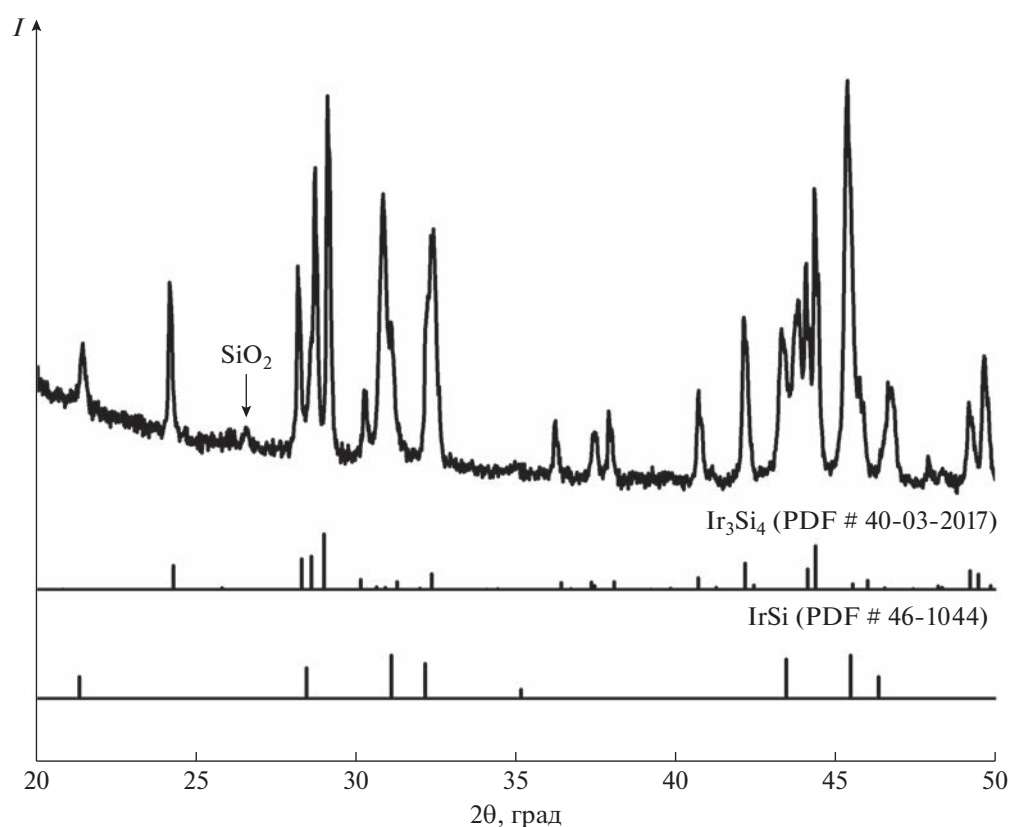
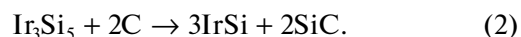
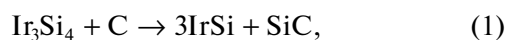


Рис. 6. Порошковая рентгенограмма каплевидного слоя диффузионной пары Ir/SiC, термообработанной в течение 1 ч при 1800°C.

но РФА, связано с измельчением твердых продуктов в агатовой ступке.

Особенностью образца, термообработанного при 1800°C, является присутствие в слое IrSi + C также зерен карбида кремния, имеющих форму, отличающуюся от формы зерен SiC в исходной пластине (рис. 5б–5г). Их образование, по-видимому, можно описать следующими реакциями:



Ранее сообщалось, что образование силицидов Ir_xSi_y , где $x < y$, в системе Ir–Si–C невозможно по термодинамическим причинам [14, 21]. Для проверки этого утверждения нами были проведены дополнительные эксперименты с диффузионной парой IrSi/SiC, которая была прогрета при 1800°C

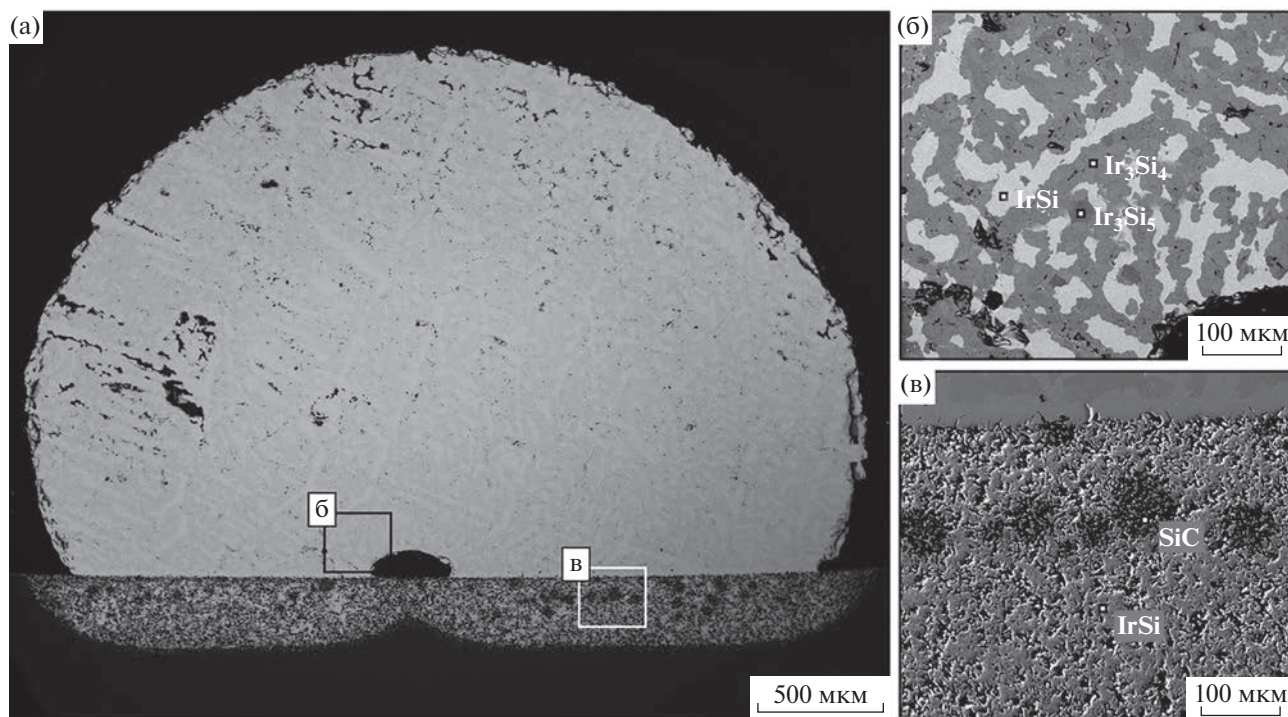


Рис. 7. СЭМ-снимки поперечного сечения диффузионной пары IrSi/SiC, термообработанной в течение 1 ч при 1800°C.

в течение 1 ч. Согласно данным СЭМ/ЭДС-анализа (рис. 7), состав продуктов представлен фазами IrSi, Ir₃Si₄ и Ir₃Si₅, C и вторично образованного SiC. Можно предположить, что механизм образования силицидов с содержанием кремния более 50 ат. % и вторичного SiC аналогичен тому, который был предложен для описания взаимодействия Ir с SiC при температуре выше 1700°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы процессы, происходящие в диффузионных парах Ir/SiC с участием жидкой фазы, в температурном интервале 1500–1800°C. Показано, что состав и морфология продуктов взаимодействия в значительной степени зависят от температуры и времени выдержки. Установлено, что при 1500–1600°C образование конечных продуктов IrSi и C происходит через промежуточную жидкую фазу, формирующуюся в результате плавления силицидов иридия разного состава. Образование жидкой фазы способствует быстрому протеканию реакции между иридием и SiC, так что уже после 1 мин выдержки при 1600°C основными продуктами в системе являются IrSi и C. При температурах выше 1707°C ($t_{пл}$ IrSi) образуются силициды с содержанием кремния более 50 мол. % – Ir₃Si₄ и Ir₃Si₅. Показано, что структура выделяющегося в ходе реакции углерода упорядочивается с ростом как температуры, так и времени выдержки.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят А.В. Ухину, Т.А. Борисенко за запись порошковых рентгенограмм, Ю.С. Мясникову за запись спектров КР.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00212).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim Y.-W., Malik R. SiC Ceramics, Structure, Processing and Properties // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses / Ed. Pomeroy M. Oxford: Elsevier, 2021. P. 150–164.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00022-9>
2. DiCarlo J.A., Yun H., Morscher G.N., Bhatt R.T. SiC/SiC Composites for 1200°C and Above // Handbook of Ceramic Composites / Ed. Bansal N.P. N. Y.: Springer, 2005. P. 77–98.
https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_4
3. Wu W., Chen Z. Iridium Coating: Processes, Properties and Application. Part I // Johnson Matthey Technol. Rev. 2017. V. 61. № 1. P. 16–28.
<https://doi.org/10.1595/205651317X693606>
4. Jin X., Fan X., Lu C., Wang T. Advances in Oxidation and Ablation Resistance of High and Ultra-High Temperature Ceramics Modified or Coated Carbon/Carbon Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 1. P. 1–28.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.013>

5. *Jehn H., Volker R., Ismail M.I.* Iridium Losses During Oxidation // *Platinum Met. Rev.* 1978. V. 22. № 3. P. 92–97.
6. *Wimber R.T., Hills S.W., Wahl N.K., Tempero C.R.* Kinetics of Evaporation/Oxidation of Iridium // *Metall. Trans. A.* 1977. V. 8. № 1. P. 193–199.
<https://doi.org/10.1007/BF02677281>
7. *Wimber R.T., Kraus H.G.* Oxidation of Iridium // *Metall. Trans.* 1974. V. 5. № 7. P. 1565–1571.
<https://doi.org/10.1007/BF02646327>
8. *Criscione J.M., Volk H.F., Smith A.W.* Protection of Graphite from Oxidation at 2100 deg C // *AIAA J.* 1966. V. 4. № 10. P. 1791–1797.
<https://doi.org/10.2514/3.3779>
9. *Sun L., Wang B., Wang Y.* A Schottky-Junction-Based Platinum Nanoclusters@silicon Carbide Nanosheet as Long-Term Stable Hydrogen Sensors // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 473. P. 641–648.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.193>
10. *Kerimov E.A.* Study of Photodetectors with Schottky Barriers Based on the IrSi–Si Contact // *Russ. Microelectron.* 2023. V. 52. № 1. P. 32–34.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722030040>
11. *Hill P.J., Cornish L.A., Witcomb M.J.* Constitution and Hardnesses of the Al–Ir System // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 280. № 1–2. P. 240–250.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00748-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00748-8)
12. *Katoh Y., Snead L.L.* Silicon Carbide and Its Composites for Nuclear Applications – Historical Overview // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 526. P. 151849.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.151849>
13. *Yunfeng H., Zhengxian L., Jihong D., Chunliang H.* Solid State Reaction of Ir with SiC and Ir with Y_2O_3 // *Rare Met. Mater. Eng.* 2012. V. 41. № 7. P. 1149–1152.
[https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(12\)60059-9](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(12)60059-9)
14. *Golosov M.A., Lozanov V.V., Titov A.T., Baklanova N.I.* Toward Understanding the Reaction between Silicon Carbide and Iridium in A Broad Temperature Range // *J. Am. Ceram. Soc.* 2021. V. 104. № 12. P. 6653–6669.
<https://doi.org/10.1111/jace.17978>
15. *Golosov M., Lozanov V., Baklanova N.* The Study of the Iridium – Silicon Carbide Reaction by Raman and IR Spectroscopy // *Mater. Today: Proc.* 2020. V. 25. P. 352–355.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.088>
16. *Golosov M.A., Utkin A.V., Lozanov V.V., Titov A.T., Baklanova N.I.* Microstructural Patterning of the Reaction Zone Formed by Solid-State Interaction between Iridium and SiC Ceramics // *Materials.* 2023. V. 27. P. 101647.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101647>
17. *Camarano A., Narciso J., Giuranno D.* Solid State Reactions between SiC and Ir // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 14. P. 3959–3970.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.06.009>
18. *Okamoto H.* Ir–Si (Iridium–Silicon) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2007. V. 28. № 5. P. 495–495.
<https://doi.org/10.1007/s11669-007-9151-5>
19. *Bhanumurthy K., Schmid-Fetzer R.* Interface Reactions between Silicon Carbide and Metals (Ni, Cr, Pd, Zr) // *Composites, Part A.* 2001. V. 32. № 3–4. P. 569–574.
[https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(00\)00049-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(00)00049-X)
20. *Chou T.C.* High Temperature Reactions between SiC and Platinum // *J. Mater. Sci.* 1991. V. 26. № 5. P. 1412–1420.
<https://doi.org/10.1007/BF00544487>
21. *Searcy A.W., Finnie L.N.* Stability of Solid Phases in the Ternary Systems of Silicon and Carbon with Rhenium and the Six Platinum Metals // *J. Am. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. № 6. P. 268–273.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11142.x>
22. *Novakovic R., Delsante S., Giuranno D.* Design of Composites by Infiltration Process: A Case Study of Liquid Ir–Si Alloy/SiC Systems // *Materials.* 2021. V. 14. № 20. P. 6024.
<https://doi.org/10.3390/ma14206024>

УДК 666.762.92+666.762.852

ВЛИЯНИЕ ИТТРИЯ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ZrB_2 –SiC, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ

© 2023 г. Р. А. Орбант^{1, 2}, А. В. Уткин^{1, 2, *}, Д. А. Банных¹, М. А. Голосов¹, Н. И. Бакланова¹

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

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

*e-mail: utkin@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 01.09.2023 г.

Принята к публикации 01.09.2023 г.

Предложен способ, позволяющий снизить температуру проведения жидкофазного силицирования при формировании керамических композитов с матрицей на основе карбида кремния и диборида циркония с помощью формирования легкоплавкой эвтектики кремния и иттрия. С помощью термодинамических расчетов проведено обоснование и показана целесообразность введения иттрия в силицирующий агент. Впервые проведено жидкофазное силицирование композитов при температуре ниже температуры плавления кремния, что привело к снижению степени деградации углеродного волокна и при этом позволило сохранить высокую плотность и однородность получаемой матрицы.

Ключевые слова: диборид циркония, карбид кремния, иттрий, углеродное волокно, силицирование

DOI: 10.31857/S0002337X2311009X, **EDN:** IQHXBD

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты с карбидокремниевой матрицей, армированные углеродными волокнами (C/SiC-композиты), представляют интерес благодаря особому сочетанию физико-химических и механических свойств: низкой плотности, квазипластичного характера разрушения, устойчивости к окислению и тепловым ударам, а также структурной стабильности при длительных термических нагрузках [1]. Они демонстрируют высокую окислительную устойчивость на воздухе вплоть до температур 1600–1700°C [2]. Однако в наиболее теплонагруженных применениях рабочие температуры материалов значительно превышают 1800°C, что требует введения в керамическую матрицу дополнительных компонентов, повышающих ее окислительную стойкость. В связи с этим в последние годы растет интерес к разработке и применению керамики на основе диборида циркония и его сочетаний с карбидом кремния. Благодаря высокой температуре плавления (3246°C), теплопроводности (более 60 Вт/(м К)), химической стабильности и относительно невысокому удельному весу (6.1 г/см³) керамика на основе ZrB_2 интенсивно исследуется для разработки изделий, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

Монолитная керамика ZrB_2 –SiC, несмотря на свои преимущества, обладает достаточно высо-

кой хрупкостью. Повысить трещиностойкость такой керамики и изменить характер ее разрушения на квазипластичный можно путем введения армирующих компонентов, например таких, как вискеры, дискретные или непрерывные волокна [3]. В настоящее время существует несколько основных методов получения армированных керамических композитов с матрицей на основе карбида кремния. Они включают в себя такие дорогостоящие и длительные процессы, как химическое осаждение из газовой фазы (CVI) и пиролиз кремнийорганических полимеров (PIR) [4]. Более дешевым и распространенным является метод инфильтрации паров или расплава кремния в предварительно сформированную углеродсодержащую преформу, также называемый парофазным или жидкофазным силицированием.

Ранее нами был предложен новый метод формирования композитов с карбидокремниевой матрицей, армированных непрерывным волокном, включающий этап получения промежуточных предкерамических лент-препрегов [5]. Одной из ключевых стадий данного метода также является жидкофазное силицирование углеродсодержащих заготовок, проводимое при температурах не менее 1500°C (температура плавления кремния составляет 1414°C). При использовании в качестве армирующего наполнителя углеродного волокна в процессе жидкофазного силицирования

Таблица 1. Равновесный состав газовой и твердых фаз в системе C–Si–Zr–B

Температура, °C	Количество вещества, моли			
	β -SiC	C (графит)	ZrB ₂	Si* (газ)
1250	0.988	7.501	2.69	0.011
1300	0.956	7.533	2.69	0.043
1350	0.833	7.654	2.69	0.163
1400	0.175	8.293	2.69	0.800
1450	0	8.460	2.69	0.976
1500	0	8.453	2.69	0.977

* Парциальное давление других газообразных компонентов менее 10^{-6} мм рт. ст.

во взаимодействие с кремнием вступает не только углерод, содержащийся в матрице, но и само углеродное волокно, что приводит к постепенной деградации физико-механических свойств как волокна, так и композита в целом [6].

Существуют два принципиальных подхода к минимизации воздействия расплава кремния на углеродное волокно при силицировании: защита волокна от контакта с расплавом кремния путем предварительного нанесения на него барьерных покрытий [7] или снижение температуры силицирования с помощью введения дополнительных компонентов в силицирующий агент (кремний), снижающих его температуру плавления. Одним из перспективных компонентов, снижающих температуру формирования расплава кремния, можно считать иттрий. Так, в соответствии с фазовой диаграммой системы Si–Y, при содержании иттрия 18 ат. % образуется смесь эвтектического состава, которая имеет температуру плавления 1242°C [8].

Целью настоящей работы являлась разработка нового подхода к снижению температуры проведения жидкофазного силицирования при формировании композитов C/ZrB₂–SiC методом предкерамических лент-препрегов посредством введения иттрия в силицирующий агент.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для предсказания процессов, протекающих при введении иттрия в силицирующий агент, и определения фазового состава получаемой матрицы был проведен термодинамический расчет фазовых равновесий в системах C–Si–Zr–B и C–Si–Zr–B–Y при условиях, близких к экспериментальным. Термодинамическое моделирование систем осуществлялось с использованием прикладной программы расчета равновесий термодинамического раздела Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БнД СМЭТ) [9]. Расчет равновесного состава был основан на принципе минимума значения функции свободной энергии Гиббса. Соотношение исходных элементов было

рассчитано исходя из литературных данных, в соответствии с которыми наилучшие прочностные характеристики C/SiC-композитов достигаются при содержании углеродного волокна 40 об. % [10], а наилучшая окислительная стойкость матрицы достигается при объемном соотношении ZrB₂ : SiC = 4 : 1 [11]. В расчетах не рассматривали образование тройных соединений, при этом принимали, что все соединения имеют стехиометрический состав. Расчеты были проведены в температурном интервале 1250–1500°C с шагом в 50°C и при общем давлении в системе 10^{-5} мм рт. ст., что близко к экспериментальным условиям.

Результаты проведенных расчетов в системе C–Si–Zr–B (табл. 1) показывают, что термодинамически устойчивыми при заданных условиях являются три фазы: β -карбид кремния, графит и дикарбид циркония, а в газовой фазе преобладает кремний с содержанием более 98%.

Исходя из проведенных термодинамических расчетов можно сделать вывод, что при общем давлении в системе 10^{-5} мм рт. ст. карбид кремния становится неустойчивым уже при 1405°C и разлагается на газообразный кремний и твердый графит. Таким образом, в условиях глубокого вакуума карбид кремния не должен образовываться, углеродсодержащая преформа будет пропитываться расплавом кремния, а взаимодействие углерода с расплавом кремния с образованием SiC будет происходить на стадии охлаждения реакционной смеси.

Как показали расчеты (табл. 2), введение иттрия в систему приводит к образованию нового продукта, дикарида иттрия YC₂, который является стабильным тугоплавким соединением. Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что иттрий не оказывает влияния на количество основного продукта силицирования — карбида кремния. Таким образом, результаты термодинамических расчетов подтверждают целесообразность использования иттрия в качестве компонента, снижающего температуру силицирования при формировании композитов с матрицей ZrB₂–SiC.

Таблица 2. Равновесный состав газовой и твердых фаз в системе C–Si–Zr–B–Y

Температура, °C	Количество вещества, моли				
	β -SiC	C (графит)	ZrB_2	YC_2	Si* (газ)
1250	0.988	7.062	2.69	0.220	0.011
1300	0.956	7.094	2.69	0.220	0.043
1350	0.833	7.215	2.69	0.220	0.163
1400	0.175	7.854	2.69	0.220	0.800
1450	0	8.021	2.69	0.220	0.976
1500	0	8.014	2.69	0.220	0.977

* Парциальное давление других газообразных компонентов менее 10^{-6} мм рт. ст.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения предкерамических суспензий в качестве исходных веществ были использованы порошок ZrB_2 ($D_{90} < 0.9$ мкм, Hunan Huawei Jingcheng Material Technology Co., Китай), смола фенолформальдегидная СФ-010 (ГОСТ 18694-80, Уралхимпласт, Россия), ацетон технический (ГОСТ 2768-84), уротропин технический (ГОСТ 1381-73). В качестве армирующего наполнителя использовали непрерывное высокомодульное графитизированное углеродное волокно УМТ430 (ЮМАТЕКС, Россия). Для проведения жидкофазного силицирования использовали кремний технический Кр00 (ТУ 1711-5072130-01-2005, СУАЛ-Кремний-Урал, Россия) и порошок металлического иттрия ИтМ1 (ТУ 48-4-208-726, ИПК “Юмекс”, Россия).

Навески твердой фенолформальдегидной смолы, сшивающего агента (уротропин) и необходимое количество растворителя помещались в герметичный контейнер, после чего на протяжении суток проводилось интенсивное перемешивание смеси с помощью верхнеприводного перемешивающего устройства ПЭ-8300. Предкерамические суспензии готовили смешением порошка диборида циркония с раствором фенолформальдегидной смолы в барабане планетарной шаровой мельницы РМ 100 (Retsch, Германия) в течение 3 ч. Полученные суспензии не проявляли видимой седиментации по меньшей мере в течение суток.

Пропитка углеродного волокна и выкладка керамических лент-препрегов проводились в соответствии с методом, описанным в работе [5]. Процесс отверждения органического связующего осуществляли в лабораторном автоклаве АВВ-1 (Призма, Россия) при температуре 250°C, карбонизацию органического связующего – в лабораторном кварцевом реакторе при температуре 1000°C, жидкофазное силицирование – в высоковакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (Призма, Россия), при этом образец композита помещали в засыпку кремния или смеси кремния с металлическим иттрием.

Для проведения микроскопических и рентгенофазовых исследований были подготовлены ме-

таллографические шлифы образцов. Для этого композиты разрезались с помощью алмазных отрезных дисков на станке SYJ-150 (МТИ, Китай), помещались в эпоксидную смолу и полировались на шлифовально-полировальном станке П-12М (Полилаб, Россия) с использованием алмазных шлифовальных дисков и поликристаллических алмазных суспензий (Kemet, Великобритания) с финишной зернистостью 1 мкм.

Морфологию, микроструктуру и элементный состав образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа ТМ-1000 (Hitachi, Япония), совмещенного с энергодисперсионным спектрометром Swifted-TM (Oxford Instruments, Великобритания).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристическим излучением K_α медного анода. Качественный и количественный РФА проводили при помощи программного комплекса DIFFRAC^{plus} TOPAS (Bruker, США) с использованием баз данных ICDD PDF [12] и ICSD [13].

Плотность и открытую пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания в 95%-ном этаноле с помощью лабораторных весов HR-200 (AND, Корея) с точностью 0.1 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния иттрия на процесс жидкофазного силицирования и на свойства изучаемых материалов были получены композиты сравнения, для которых в качестве силицирующего агента использовался поликристаллический кремний, а жидкофазное силицирование проводилось при температуре 1500°C в течение 1 ч. Использование в качестве керамического наполнителя субмикронного порошка ZrB_2 ($D_{90} < 1$ мкм), по сравнению с композитами, полученными ранее [5], позволило добиться лучшей пропитывающей способности суспензии и, в результате, получить композиты с кажущейся плотностью 3.2 г/см³, от-

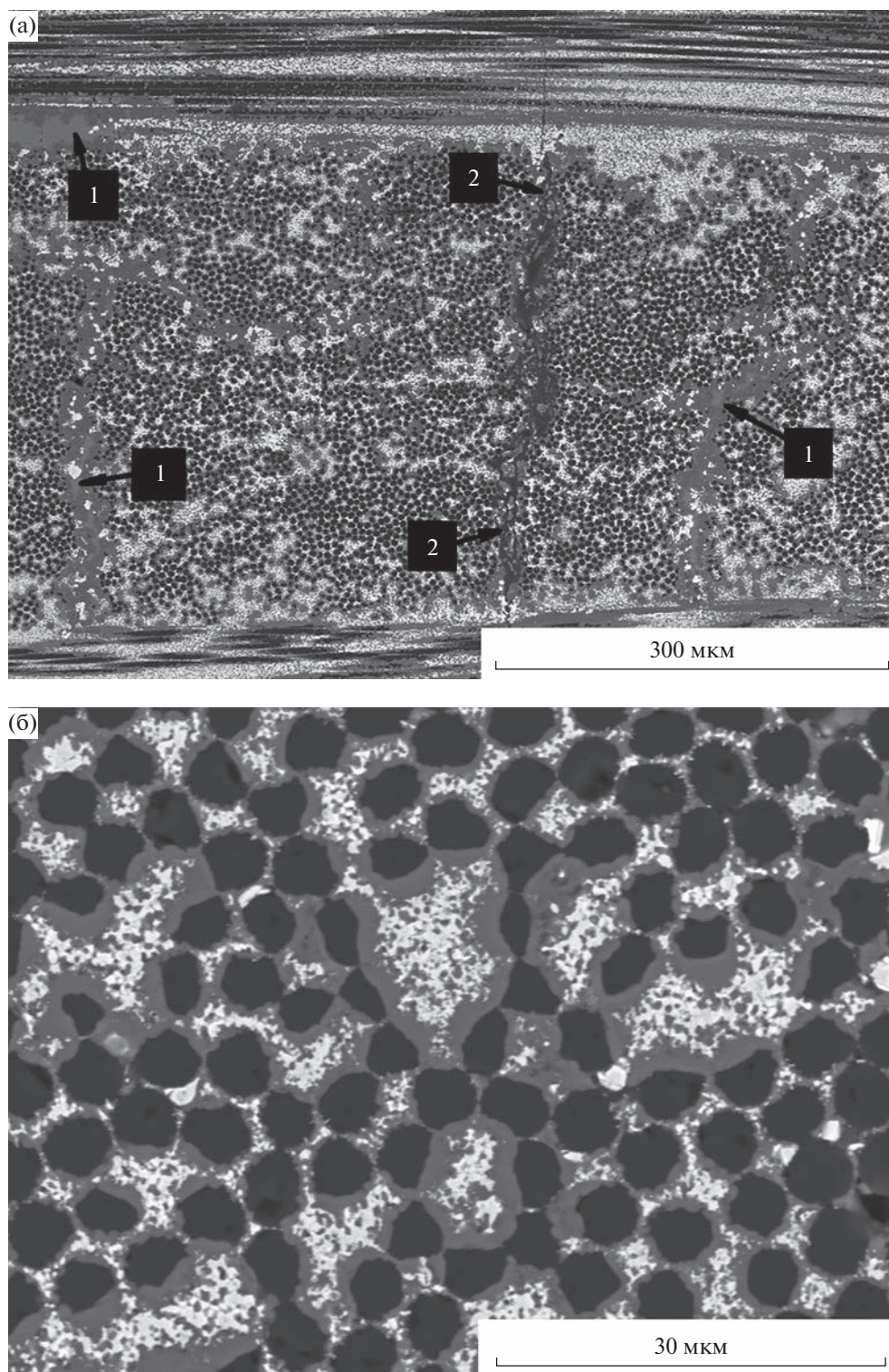


Рис. 1. СЭМ-снимки шлифов композитов, полученных силицированием при 1500°C (1 – трещины, заполненные кремнием; 2 – усадочные трещины).

крытой пористостью ~3% и долей армирующего наполнителя более 30% (рис. 1а).

По данным СЭМ и элементного анализа, диборид циркония и карбид кремния равномерно рас-

пределены между филаментами углеродного волокна (рис. 1б). Присутствует незначительное количество микротрещин, которые можно разделить на две категории: трещины, заполненные кремнием

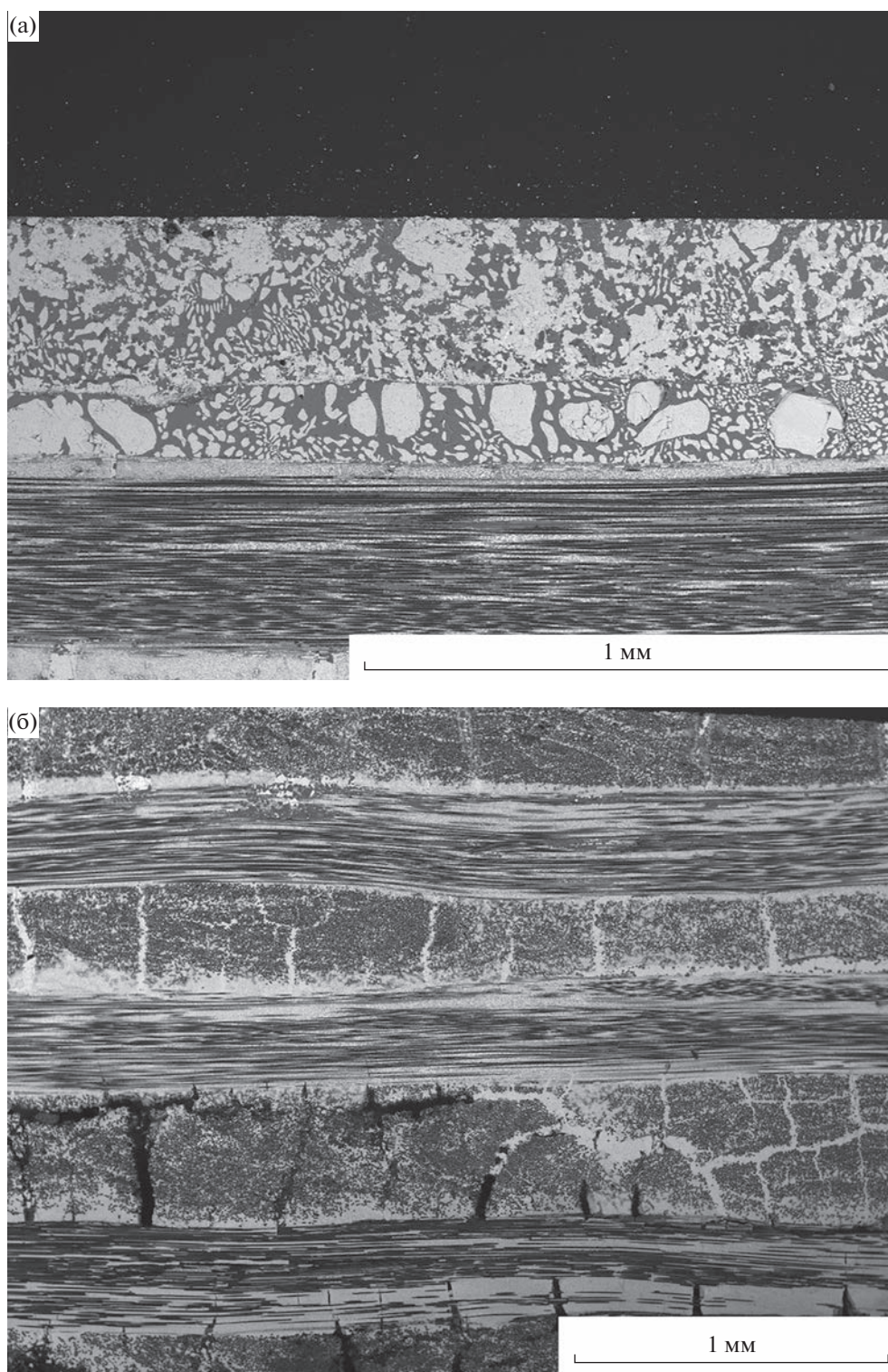


Рис. 2. СЭМ-снимки приповерхностного слоя (а) и объема (б) композитов, полученных силицированием эвтектическим расплавом Si--Y при 1300°C .

и образовавшиеся в процессе карбонизации органического связующего, и трещины, которые образовались при охлаждении образца после силицирования из-за разницы КТР компонентов (рис. 1а).

Отметим, что усадочные трещины являются основным источником открытой пористости.

При более детальном рассмотрении снимков поперечных шлифов композитов можно обнаружить,

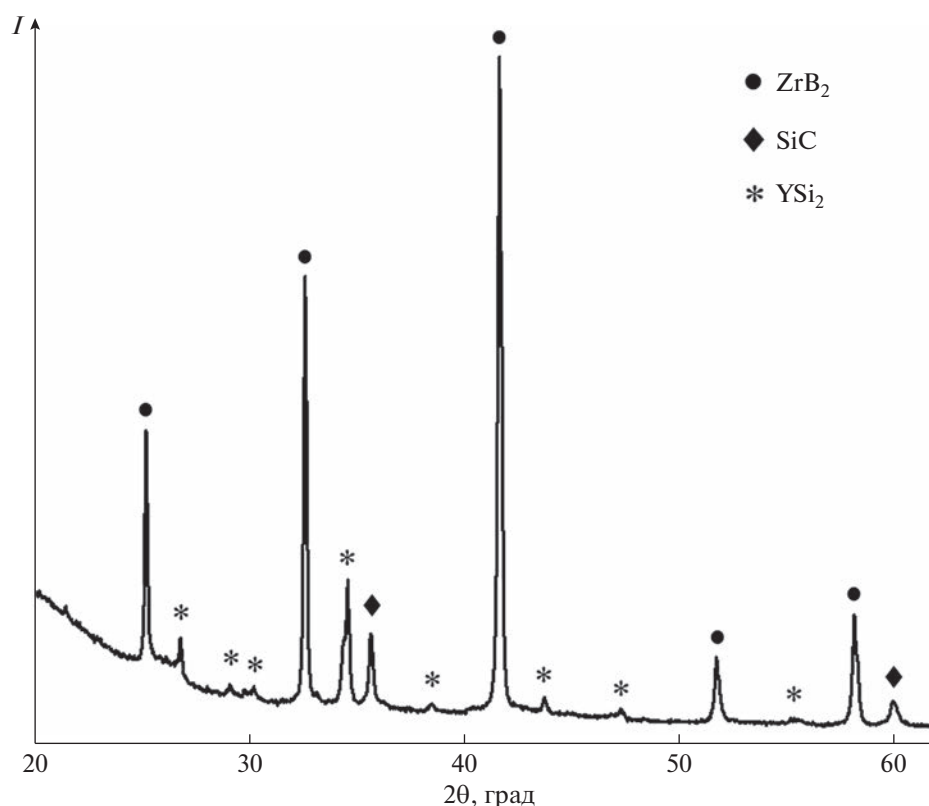


Рис. 3. Рентгенограмма поперечного сечения композита, полученного силицированием эвтектическим расплавом Si–Y при 1300°C.

что большая часть углеродных филаментов окружена слоем фазы, состав которой, по данным рентгеноспектрального микроанализа, отвечает карбиду кремния (рис. 1б). Толщина этого карбидного слоя составляет около 1 мкм. Можно предположить, что карбид кремния образуется в результате взаимодействия расплава кремния с углеродным волокном, что приводит к уменьшению объемной доли волокна в композите. С помощью программного анализа большого числа полученных СЭМ-снимков (более 600 отдельных волокон) был оценен средний диаметр углеродного волокна до и после силицирования, который составил 4.86 и 3.96 мкм соответственно, что соответствует уменьшению среднего диаметра углеродного волокна на 18.5%.

Для проведения жидкофазного силицирования при более низкой температуре в качестве силицирующего агента была использована смесь порошков кремния и иттрия эвтектического состава (18 ат. % Y). Жидкофазное силицирование смесью Si + Y проводилось в течение 3 ч при температуре 1300°C, что ниже температуры плавления кремния более чем на 100°C.

Силицирующий агент, взятый в двукратном избытке, сформировал на поверхности композита плотный слой. Согласно данным количественного РФА, состав этого слоя представлен кремнием

и дисилицидом иттрия YSi_2 . СЭМ-снимки поперечного шлифа этого слоя демонстрируют типичную эвтектическую микроструктуру (рис. 2а). Таким образом, совокупность данных РФА и СЭМ свидетельствует об успешном формировании эвтектического расплава при 1300°C.

В соответствии с данными электронно-микроскопических исследований композитов, полученных при 1300°C с использованием эвтектического расплава, толщина силицированного слоя составила примерно по 2 мм сверху и снизу при общей толщине образца 5 мм. В средней части образца присутствует непротиснувшаяся область. Можно предположить, что при температуре 1300°C расплав Si–Y имеет высокую вязкость, что затрудняет его инфильтрацию внутрь композита (рис. 2б). Кроме того, нельзя исключить того, что скорость взаимодействия кремния и иттрия с углеродом может различаться. Это в свою очередь может привести к изменению состава расплава и, как следствие, к увеличению его вязкости.

По данным РФА поперечного сечения композита, помимо основной фазы диборида циркония, в образцах обнаруживаются продукты силицирования: карбид кремния SiC и смесь полиморфных модификаций дисилицида иттрия YSi_2 (рис. 3). По данным СЭМ (рис. 4) и элементного

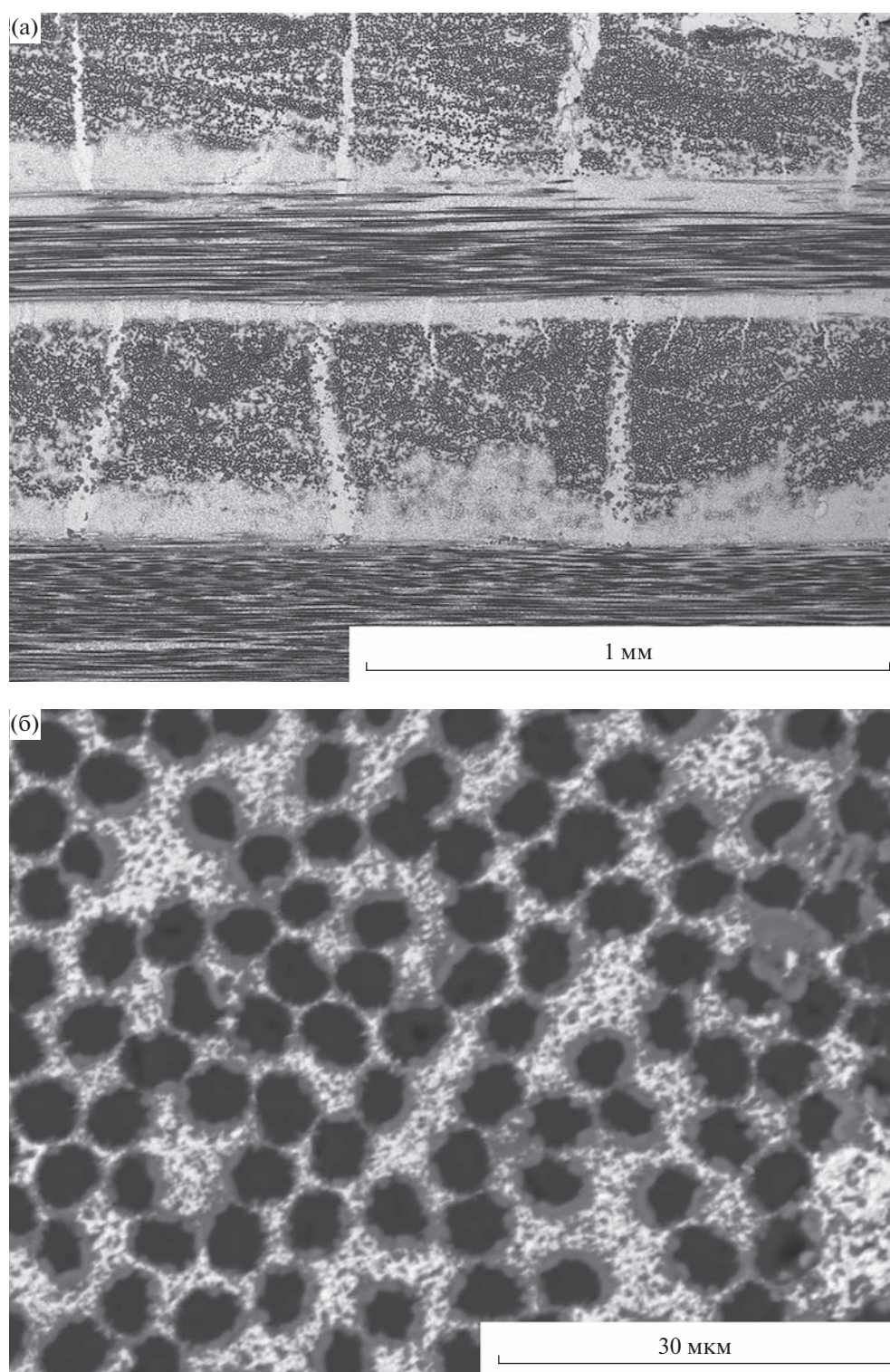


Рис. 4. СЭМ-снимки шлифов композитов, демонстрирующие распределение фаз между слоями (а) и внутри отдельного слоя (б).

анализа, наблюдается равномерное распределение частиц ZrB_2 между отдельными углеродными волокнами. Микротрещины, образовавшиеся после

карбонизации, также локализуются внутри слоев и заполнены силицидом иттрия, а микротрещины, образовавшиеся при охлаждении после силициро-

вания, по-прежнему локализуются в межслоевом пространстве.

Следует отметить, что термодинамические расчеты системы $\text{Si}-\text{C}-\text{Zr}-\text{B}-\text{Y}$ предсказывали образование дикарида иттрия YSi_2 . Однако экспериментальные результаты указывают на то, что как на поверхности, так и в объеме композита иттрий обнаруживается в виде дисилицида YSi_2 . Это может быть обусловлено несколькими факторами: например, ограниченным доступом иттрия к углероду, разной скоростью взаимодействия иттрия и кремния с углеродом, а также недостаточным временем для установления полного равновесия в системе.

По данным программного анализа большого числа полученных СЭМ-снимков (более 800 отдельных волокон), в условиях силицирования эвтектическим расплавом толщина слоя SiC , образовавшегося на поверхности углеродного волокна из-за его взаимодействия с кремнием, значительно уменьшилась. Так, средний диаметр углеродного волокна составил 4.19 мкм, а степень деградации углеродного волокна в данном случае снизилась до 13.8%. Таким образом, снижение температуры силицирования на 200°C , несмотря на трехкратное увеличение времени термообработки, позволило уменьшить деградацию углеродного волокна на треть по сравнению с образцами, силицированными при 1500°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к снижению температуры проведения жидкофазного силицирования при формировании керамических композитов с матрицей на основе карбида кремния посредством введения иттрия в силицирующий агент и формирования легкоплавкой эвтектики. Проведено термодинамическое моделирование равновесного фазового состава в системах $\text{Si}-\text{C}-\text{Zr}-\text{B}$ и $\text{Si}-\text{C}-\text{Zr}-\text{B}-\text{Y}$ и показано, что введение в силицирующий агент иттрия приводит к образованию в результате силицирования тугоплавкой и термически стабильной фазы YSi_2 .

В результате проделанной работы был адаптирован метод керамических лент-препрегов для получения композитов со сверхвысокотемпературной матрицей на основе диборида циркония и карбида кремния, армированных непрерывным углеродным волокном. В отличие от результатов термодинамического моделирования в реальном процессе силицирования иттрий преимущественно образует дисилицид YSi_2 , что может быть обусловлено разной скоростью взаимодействия иттрия и кремния с углеродом, ограниченностью доступа иттрия к углероду и неполнотой протекания процесса.

С помощью введения иттрия в силицирующий агент впервые проведено жидкофазное силицирование композитов при температуре ниже температуры плавления кремния. Снижение температуры силицирования позволило снизить степень деградации углеродного волокна более чем на треть и при этом сохранить высокую плотность и однородность получаемой матрицы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят сотрудников ИХТТМ СО РАН: В.В. Лозанова, А.В. Ухину, Т.А. Борисенко, И.Б. Орехова, О.Б. Винокурову.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-19-00212).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao J., Cai R., Ma Z., Zhang K., Liang H., Qiu H., Liu S., Xie W. Preparation and Properties of C/SiC Composites Reinforced by High Thermal Conductivity Graphite Films // *Diamond Relat. Mater.* 2021. V. 116. P. 108376. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108376>
2. Cheng L., Xu Y., Zhang L., Luan X. Oxidation and Defect Control of CVD SiC Coating on Three-Dimensional C/SiC Composites // *Carbon*. 2002. V. 40. № 12. P. 2229–2234. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00103-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00103-3)
3. Asl M.S., Nayebe B., Ahmadi Z., Zamharir M.J., Shokouhimehr M. Effect of Carbon Additives on the Properties of ZrB_2 -based Composites: A Review // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 7334–7348. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.214>
4. Bansal N.P., Lamon J., Narottam P. Ceramic Matrix Composites: Materials, Modeling and Technology. Hoboken: Wiley, 2014. 725 p.
5. Уткин А.В., Прокип В.Э., Банных Д.А., Голосов М.А., Бакланова Н.И. Микроструктура и механические свойства композитов $\text{C}/(\text{ZrB}_2-\text{SiC})$, полученных из керамических лент // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 2. С. 192–199. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22020142>
6. Xiao Y., Che J., Ji F. Study on Oxidation Resistance of Tyranno/C Composite Fiber // *Mater. Chem. Phys.* 2004. V. 83. № 1. P. 104–106. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.007>
7. Yang D., Dong S., Hong C., Zhang X. Preparation, Modification, and Coating for Carbon-Bonded Carbon Fiber Composites: A Review // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 11. P. 14935–14958. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.055>
8. Shukla A., Kang Y.-B., Pelton A.D. Thermodynamic Assessment of the $\text{Ce}-\text{Si}$, $\text{Y}-\text{Si}$, $\text{Mg}-\text{Ce}-\text{Si}$ and $\text{Mg}-\text{Y}-\text{Si}$

- Systems // Int. J. Mater. Res. 2009. V. 100. № 2. P. 208–217.
<https://doi.org/10.3139/146.110003>
9. Кузнецов Ф.А. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. 176 с.
10. Matthews F.L., Rawlings R.D. Composite Materials: Engineering and Science. Cambridge: Woodhead, 1999. 486 p.
11. Williams P.A., Sakidja R., Perepezko J.H., Ritt P. Oxidation of $\text{ZrB}_2\text{--SiC}$ Ultra-High Temperature Composites Over a Wide Range of SiC Content // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 14. P. 3875–3883.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.021>
12. Blanton T., Gates-Rector S. The Powder Diffraction File: A Quality Materials Characterization Database // Powder Diffr. 2019. V. 34. № 4. P. 352–360.
<https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
13. Levin I. NIST Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). National Institute of Standards and Technology. 2018.
<https://doi.org/10.18434/M32147>

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ АЛЮМИНИЕМ НА СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИТТРИЕВОГО ФЕРРИТА-ГРАНАТА

© 2023 г. Т. Ю. Киселева^{1, *}, Е. В. Лазарева¹, Э. Уянгаа², В. Энхменд²,
А. С. Комлев¹, П. Ю. Тяпкин³, М. В. Ильин¹, И. П. Иваненко^{1, 4},
Г. П. Марков⁵, Н. Жаргалан², Т. Ф. Григорьева³, Д. Сангаа²

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

²Институт физики и технологии Монгольской Академии наук,
ул. Мира, 54В, Улан-Батор, 13330 Монголия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии
наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090 Россия

⁴АО ГНЦ “Центр Келдыша”, ул. Онежская, 8, Москва, 125438 Россия

⁵Институт физики земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук,
ул. Б. Грузинская, 10, стр. 1, Москва, 123242 Россия

*e-mail: Kiseleva.tyu@gmail.com

Поступила в редакцию 28.06.2023 г.

После доработки 17.08.2023 г.

Принята к публикации 20.08.2023 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, Рамановской и Мессбауэровской спектроскопии, измерением полевых и температурных зависимостей намагниченности насыщения и магнитокалорического эффекта в переменном магнитном поле исследованы образцы $Y_3Fe_5-xAl_xO_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$), синтезированные золь–гель-методом. Изучено влияние увеличения концентрации алюминия на кристаллическую и магнитную структуру, магнитотермические свойства частиц феррита-граната.

Ключевые слова: иттриевый феррит, гранат, мессбауэровская спектроскопия, магнитотермический эффект

DOI: 10.31857/S0002337X23110064, **EDN:** FUJWRG

ВВЕДЕНИЕ

Ферриты в качестве самостоятельного материала и в виде компонентов композиционных материалов являются одними из самых привлекательных смешанных оксидов благодаря их многочисленным функциональным свойствам и большому спектру областей использования, в т.ч. в новейших технологиях [1, 2]. Возросший в настоящее время интерес к исследованию ферритов в виде субмикронных и наноразмерных частиц связан с перспективой их применения в сфере биотехнологий, например, в качестве рабочих компонентов композиционных систем для биосенсоров, контрастных агентов, компонентов для магнитокоагуляционной терапии [3–5].

К факторам, влияющим на функциональные свойства частиц оксидов железа, относят их состав и структурно-морфологические особенности (размер, ширина распределения по размерам, фор-

ма, плотность и энергетическое состояние дефектов кристаллической решетки, стехиометричность по кислороду). Сравнительный анализ разных составов ферритов с частицами субмикронных размеров, приведенный в работах [6, 7], показывает, что иттриевый феррит со структурой граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) по сравнению со шпинельными составами обладает большей мощностью тепловыделения в переменном магнитном поле, что делает его весьма перспективным. Однако следует отметить, что среди публикаций, посвященных изучению свойств иттриевого феррита со структурой граната для возможного применения в области магнитотермии, данные о цитотоксичности противоречивы [5, 8, 9]. Применение YIG в биотехнологиях скорее всего будет связано с уменьшением его токсичности за счет формирования на частицах органических оболочек [10]. При этом формирование сложных композитных структур повлечет за собой изменение магнитных характеристик частиц

вследствие появления локально-неоднородных магнитных состояний.

Известно, что одной из главных особенностей ферритов является сложное магнитное упорядочение. Оно возникает за счет наличия нескольких магнитных подрешеток в кристалле. Ферриты являются магнитными диэлектриками и как правило представляют собой фазы переменного состава. На магнитные свойства ферритов-гранатов можно влиять путем замещения катионов железа ионами других элементов, что приведет к изменению катионного распределения в магнитных подрешетках и характера обменного взаимодействия [11].

Элементарная ячейка железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$ состоит из восьми формульных единиц и 160 атомов [12]. Катионы занимают три кристаллографически различных положения, при этом ответственные за магнетизм ионы железа находятся внутри кислородных октаэдров (O_h , 16a) и тетраэдров (T_d , 24d). Известно, что YIG является коллинеарным ферримагнетиком, у которого магнитные подрешетки сформированы тетраэдрическими и октаэдрическими кислородными окружениями ионов железа. Ионы иттрия, обладая большим радиусом, располагаются в додекаэдрических пустотах (или *c*-узлах) в окружении восьми атомов кислорода. Наличие этих координаций приводит к нарушению плотной упаковки ионов кислорода в элементарной ячейке ферритов-гранатов. Сильнейшее магнитное взаимодействие в структуре YIG определяется межрешеточным суперобменным взаимодействием между ионами трехвалентного железа в октаэдрических и тетраэдрических положениях через ионы кислорода. Результирующая намагниченность насыщения в структуре феррита обусловлена разницей в подрешеточных намагниченностях.

Исследованию влияния замещения ионов железа ионами Al, Ga и др. на катионное распределение посвящены работы [13–16], данные которых противоречивы. Результаты этих исследований показывают, что селективность ионов алюминия к замещению железа в одном из двух возможных кислородных окружений может определяться как методом приготовления, термической обработкой, так и концентрацией легирующего элемента.

Целью настоящей работы было исследование влияния легирования алюминием на кристаллическую структуру, магнитные и магнитотепловые свойства частиц железо-иттриевого граната, синтезированного золь–гель-методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика приготовления образцов. Образцы частиц феррита-граната состава $Y_3Al_xFe_{5-x}O_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$) синтезировали методом золь–гель: в смешанный водный раствор нитратов железа, ит-

трия и алюминия — $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98.5%), $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99%) и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ — добавляли лимонную кислоту, затем этиленгликоль, выпаривали до образования геля при температуре 100°C, потом высушивали при температуре 400°C и проводили отжиг при 1000°C на воздухе в течение 2 ч.

Методы исследования. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Panalytical Empyrean с использованием медного анода ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, рабочие режимы: $I = 40 \text{ мА}$, $U = 40 \text{ кВ}$). Дифрактограммы порошковых образцов регистрировали в геометрии Брэгга–Брентано с шагом 0.026° в диапазоне углов от 5° до 140° с использованием Ni-фильтра на дифрагированном пучке и двухкоординатного детектора Pixel3D. Анализ фазового состава проводили с помощью программного обеспечения HighScorePlus (PANalytical) с применением кристаллографической базы данных ICSD. Параметр решетки уточняли методом Ритвельда [17]. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) D оценивали методом Шерера.

Изображения частиц были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 3D FEG FEI в режиме вторичных электронов (SE) с напылением золотого защитного проводящего слоя толщиной 8 нм, рабочее расстояние 7 мм, ускоряющее напряжение 5 кВ.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) снимали на спектрометре Raman Flex400 (Perkin-Elmer) с оптоволоконным зондом в геометрии отражения, длина волны возбуждения диодного лазера 785 нм (ширина линии 0.03 нм), размер пятна 3 мм. Спектры регистрировали в диапазоне $200\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ при мощности лазера 25 мВт, время набора спектра составляло 80 с при 20 сканированиях. Базовая линия корректировалась автоматически по внутреннему стандарту. Обработку спектров, определение положения, интенсивности, формы и ширины линии осуществляли с помощью программы SPECTRUM.

Мессбауэровские спектры снимали на спектрометре MS1104Em с использованием $Co(Rh)$ -источника при комнатной температуре. Калибровку спектрометра проводили по эталону $\alpha\text{-Fe}$. Математическую обработку спектров осуществляли в программе SpectrRelax [18].

Магнитные свойства (полевые зависимости намагниченности и их параметры) измеряли при комнатной температуре на вибрационном магнитометре VSM-7407 (LakeShore, США) в полях до 1.6 Тл. Температуру Кюри определяли по температурным зависимостям магнитной восприимчивости $\chi(T)$. Зависимость $\chi(T)$ при температурах выше комнатной регистрировалась с помощью измерителя температурных изменений магнитной восприимчивости (multi-function kappa-bridge — MFK1-FA, производство AGICO, Чехия) с высо-

котемпературной приставкой CS-3. Скорость изменения температуры при нагреве и охлаждении образца равнялась $13^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Начальная восприимчивость измерялась на частной петле магнитного гистерезиса с максимальной амплитудой магнитного поля $H = 200 \text{ А/м}$ на частоте 976 Гц. Магнитокалорические свойства измеряли на лабораторном приборе по методике [6] во внешнем магнитном поле 1.77 кА/м с частотой 370 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным СЭМ, синтезированные наноразмерные частицы образуют агломераты. Типичное изображение частиц представлено на рис. 1 на примере образца с $x = 0.5$. Основной кристаллической фазой во всех образцах, по данным рентгendifракционного анализа (рис. 2), является кубический гранат $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ с пр. гр. $Ia\bar{3}d$. Из всей серии только образец с $x = 0$ содержал признаки фазовой неоднородности, а именно: структурные рефлексы ортоферрита YFeO_3 помимо основной фазы граната. С увеличением концентрации алюминия наблюдалось постепенное уменьшение параметра решетки a фазы граната с $12.3759 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ ($x = 0$) до $12.2612 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ ($x = 2.0$), а также ОКР D (табл. 1). Уменьшение параметра решетки может быть обусловлено меньшим ионным радиусом алюминия по сравнению с железом.

Представленные на рис. 3 спектры КР образцов, полученные в широком диапазоне частот рамановского сдвига $15\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$, имели как общие черты, так и отличия. Исходя из кристаллической структуры граната теоретически рассчитанное в рамках теории групп распределение фононных мод колебаний решетки граната должно содержать 25 мод, обозначаемых как ${}^3A_{1g} + {}^8E_g + {}^{14}T_{2g}$, активных в рамановском спектре. Эти моды связаны с колебаниями ионов железа, иттрия и алюминия в различных кислородных окружениях, а также их смешанных состояний [19, 20].

Максимумы мод колебаний в области $>500 \text{ см}^{-1}$ характеризуют набор внутренних мод колебаний в кислородных тетраэдрах (FeO_4) и октаэдрах (FeO_6) — основных составляющих структуры граната. Максимумы в области $<300 \text{ см}^{-1}$ соответствуют модам колебаний, связанным с Y^{3+} . Промежуточная область ($300\text{--}500 \text{ см}^{-1}$) характеризует внутренние и внешние смешанные вибрационные моды тетраэдрических субструктур.

Наиболее сильные максимумы T_{2g} , E_g , A_{1g} , появляющиеся в области $650\text{--}750 \text{ см}^{-1}$, связаны с внутренними модами свободных тетраэдров FeO_4 . Наибольшее волновое число фононов A_{1g} на $\sim 740 \text{ см}^{-1}$ соответствует симметричной растягивающей моде в тетраэдре FeO_4 , антифазно связанной с растягивающей модой колебаний в октаэдре FeO_6 . Мак-

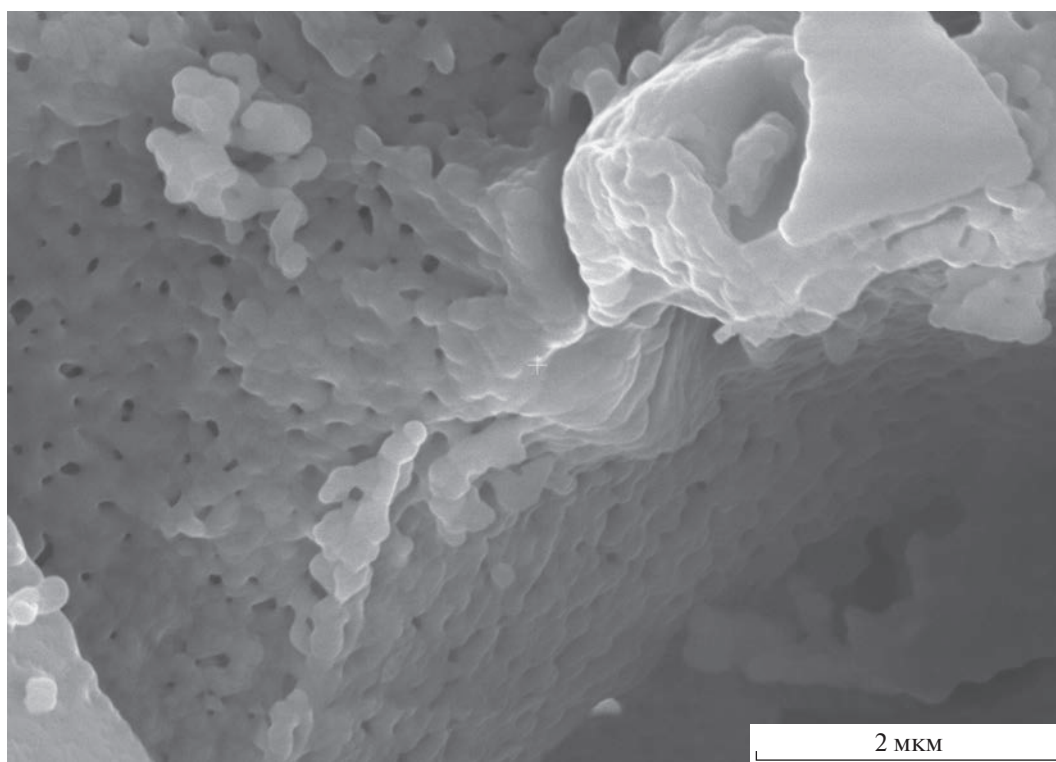


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц состава $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{12}$.

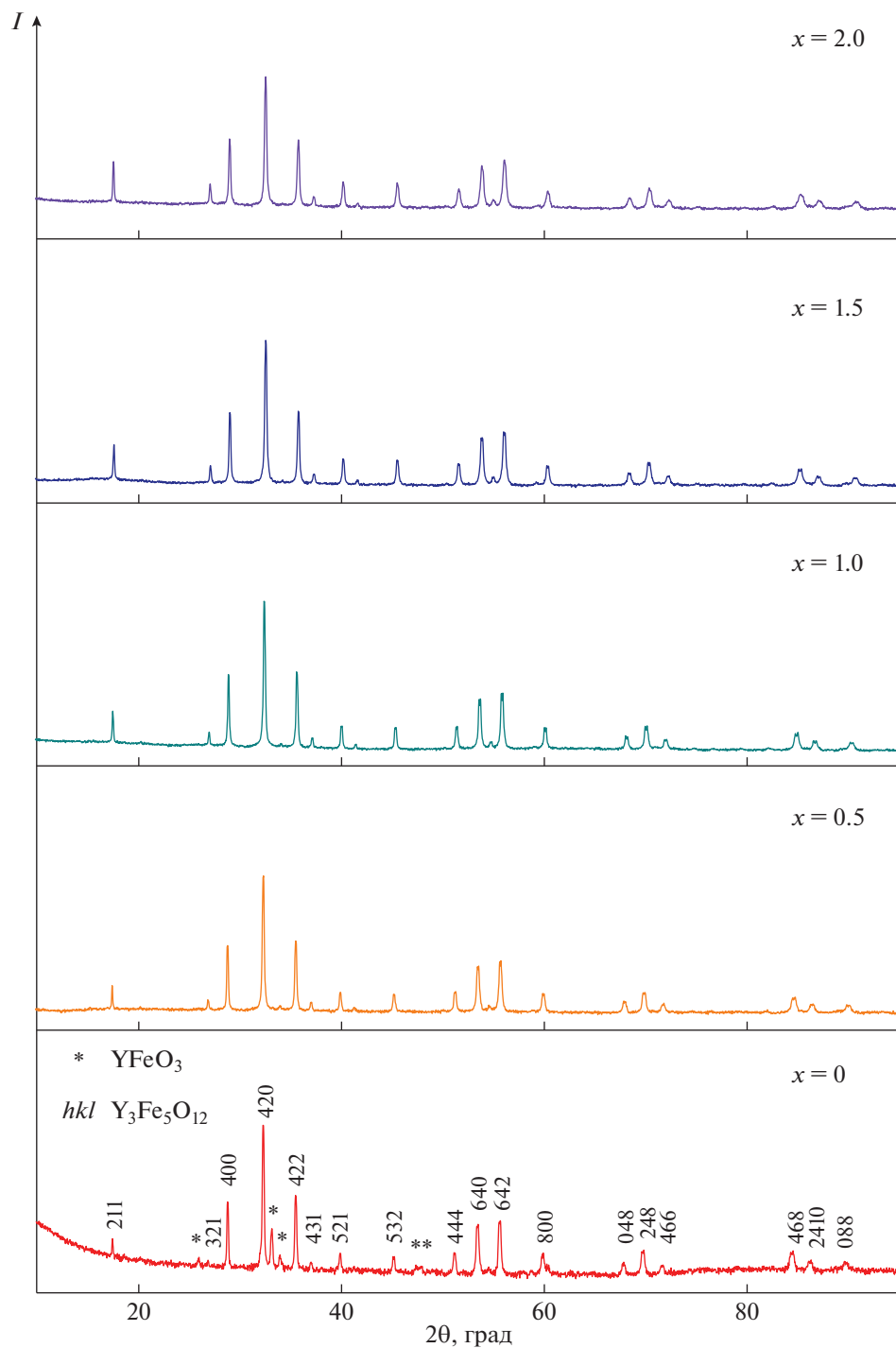


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных частиц $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$.

симумы 276 и 326 см^{-1} соответствуют октаэдрическому кислородному окружению магнитных ионов Fe^{3+} . Следует отметить, что моды колебаний в рамановском спектре граната в целом нельзя рассматривать только как моды колебаний тетраэдров, октаэдров и додекаэдров (FeO_4 , FeO_6 и YO_8). Вклад каждой моды является не совсем прямым,

т.к. колебания различных полиэдров сильно связаны друг с другом. Однако учет смешанных колебаний связан с необходимостью дополнительного трудоемкого расчета плотности электронных состояний.

Анализ спектров КР (рис. 3) показывает, что они содержат особенности, хорошо заметные в

Таблица 1. Структурные и магнитные параметры образцов $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$

x	0	0.5	1.0	1.5	2.0
a , Å	12.3759	12.3660	12.3282	12.2789	12.2612
D , нм	50	43	45	44	42
T_C , К	553	489	419	341	273
M_s , эме/г	22.15	19.1	8.9	2.0	0.45
H_c , Э	48.5	23	20	16	24
SAR, Вт/г	8.7	6.9	2.5	0.5	0.2

Примечание. a — параметр решетки, D — размер ОКР, T_C — температура Кюри, M_s — намагниченность насыщения, H_c — коэрцитивная сила, SAR — способность к разогреву.

профилях основных максимумов, например в областях 200–300 и 600–700 cm^{-1} . С увеличением концентрации алюминия происходят сдвиг, уширение и уменьшение интенсивности некоторых мод колебаний (в области 230–450 cm^{-1}), что связано с изменением катионного распределения и размерными эффектами. Эти результаты согласуются с данными рентгенографического анализа.

Модельная расшифровка спектров КР образца с $x = 0$ с учетом табличных значений мод колебаний для разных оксидов показывает, что асимметрия максимумов при 200 и 600 cm^{-1} обусловлена примесной фазой $YFeO_3$ [20].

Для количественного анализа особенностей катионного распределения в фазе граната был применен метод мессбауэровской спектроскопии. Профиль мессбауэровских спектров, измеренных при комнатной температуре (рис. 4), типичен для иттрий-железистого граната при малых концентрациях алюминия и имеет особенности, связанные с кристаллической и магнитной структурой синтезированных частиц [21, 22]. Основной фазой в исследованных образцах была фаза граната. По данным мессбауэровской спектроскопии, только образцы с $x = 0$ и $x = 2$ содержали следы примесной фазы (<4%), чему соответствовал парциальный спектр с мессбауэровскими параметрами фазы ортоферрита $YFeO_3$ ($x = 0$) и гематита $\alpha-Fe_2O_3$ ($x = 2$).

Количество парциальных спектров для каждой позиции в основной фазе граната определяется заселенностью позиций и особенностями формирования сверхтонкого взаимодействия. Для модельной расшифровки на основании структурных данных предполагалось, что в результате синтеза образуются поликристаллические частицы с некоторыми искажениями кристаллической и магнитной структуры, что может объяснить наблюдаемое количество и уширение парциальных спектров. Модель расшифровки спектров включала три парциальных спектра для октаэдрического окружения Fe^{3+} и четыре парциальных спектра для тетраэдрического окружения Fe^{3+} [23]. Сверх-

тонкие параметры парциальных спектров, полученные в результате модельной расшифровки, приведены на рис. 5 в зависимости от концентрации алюминия в образце. Модельная расшифровка показывает, что в образцах наблюдаются признаки большего разупорядочения в d -подрешетке для всех образцов, чему соответствует также увеличенная ширина линий парциальных спектров. Обнаружено, что легирование алюминием приводит к уменьшению сверхтонкого поля для каждого из положений, что связано с появлением алюминия как в октаэдрическом окружении, так и в тетраэдрическом. Это уменьшение значений сверхтонкого поля свидетельствует об ухудшении магнитных свойств образца при легировании парамагнитным алюминием. В то же время измеренные изомерные сдвиги существенно не менялись при изменении концентрации Al в образце, свидетельствуя о том, что замещение алюминием не приводит к существенному изменению валентности ионов Fe.

По относительной площади парциальных спектров ионов Fe^{3+} в тетраэдрических и октаэдрических позициях, имеющих антипараллельное расположение спинов по отношению друг к другу за счет суперобменного взаимодействия, можно выявить формирующиеся магнитные свойства. С увеличением концентрации Al относительная площадь под секстетами октаэдрической позиции уменьшается и одновременно увеличивается относительная площадь под секстетами тетраэдрической позиции. Это означает, что по мере увеличения содержания Al в образце заселенность Al в октаэдрической позиции увеличивается, а в тетраэдрической — уменьшается.

При большем содержании Al ($x = 1.5$) широкий мессбауэровский спектр, характеризующий катионное распределение, содержит также пару дублетов. Эти дублеты связаны с началом переходной кристаллографической фазы в парамагнитное состояние. Дальнейшее легирование алюминием ($x = 2.0$) приводит к переходу образца в парамагнитное состояние при комнатной температуре с

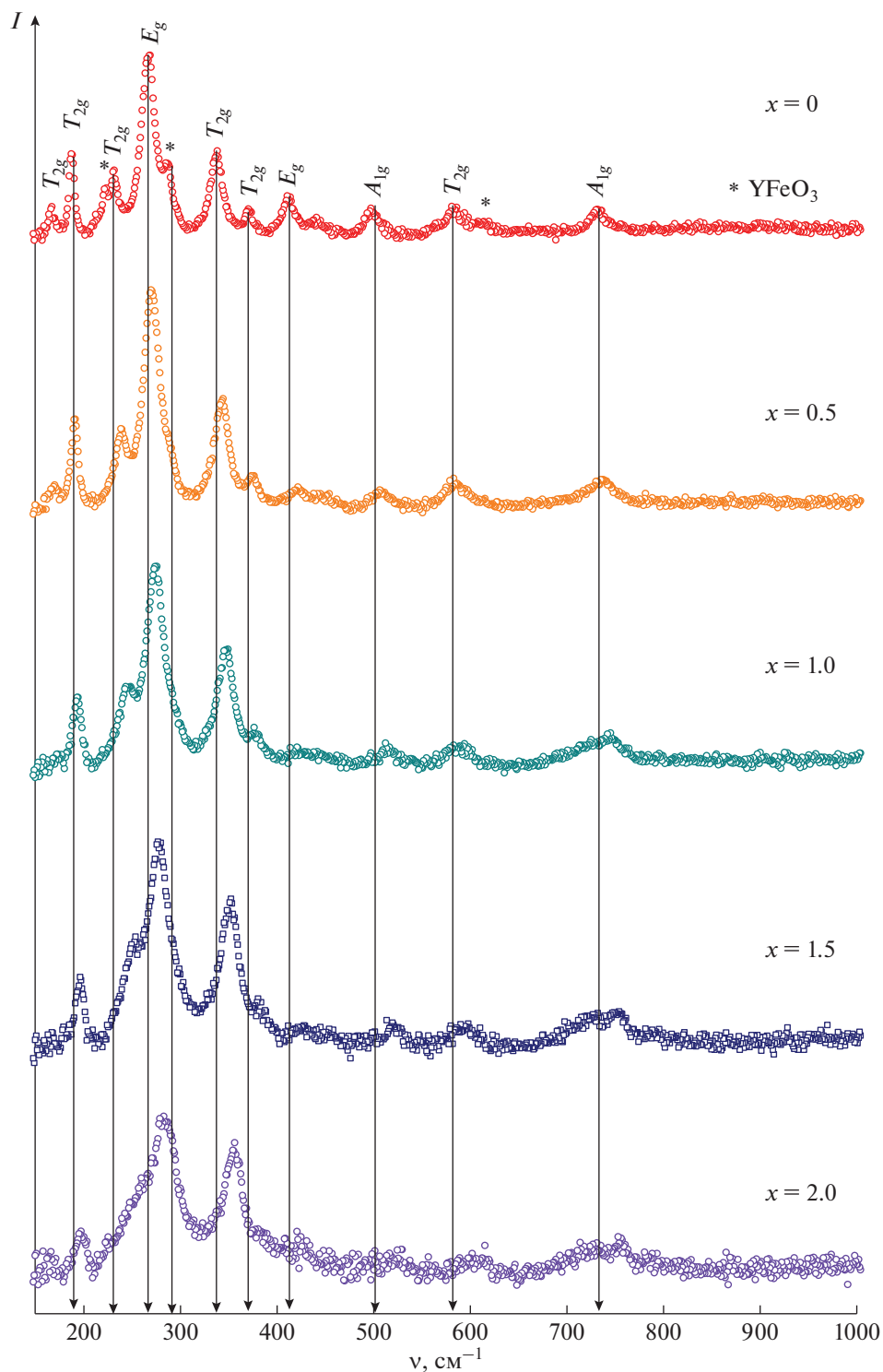


Рис. 3. Рамановские спектры синтезированных частиц $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$.

двумя дублетами в мессбауэровском спектре, соответствующими окта- и тетрапозиции в решетке.

Структурно-морфологические различия частиц, полученных в результате синтеза, приводят к изменению их магнитного поведения. Магнит-

ные характеристики образцов, полученные из температурных и полевых зависимостей намагниченности, приведены в табл. 1.

Температура Кюри T_C основной фазы граната (табл. 1) для всех образцов была значительно ни-

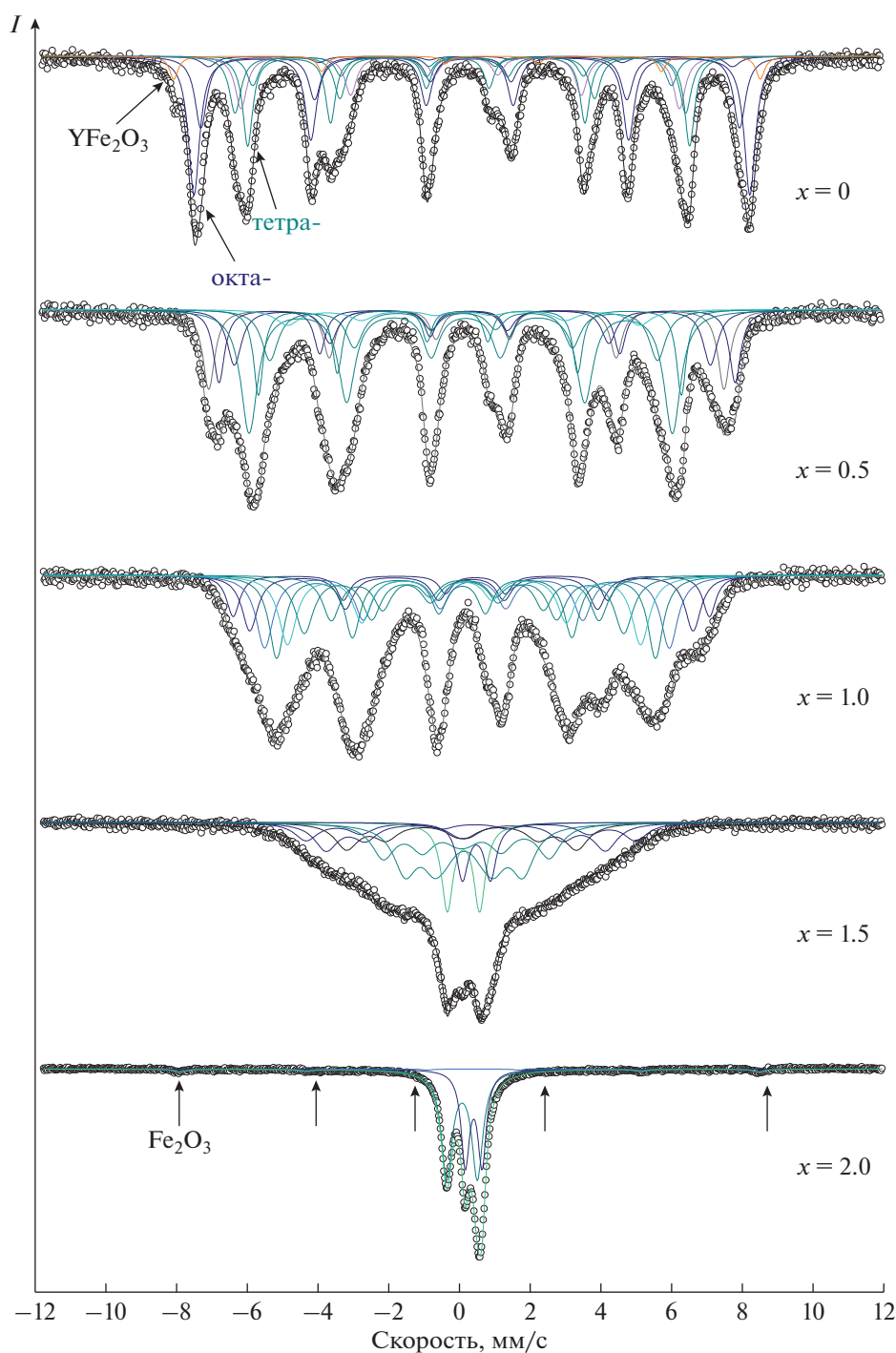


Рис. 4. Мессбауэровские спектры синтезированных частиц $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ и их модельная расшифровка.

же температуры $T_C = 560$ К, характерной для крупнокристаллического граната [24], и коррелировала с изменением параметра решетки (табл. 1). Известно, что T_C зависит от обменного взаимодействия между двумя подрешетками, содержащими железо, а следовательно, от распределения катионов в подрешетках и распределения углов

ориентации магнитного момента относительно решетки, определяющего общий магнитный момент. Наблюдающаяся для этих образцов корреляция изменения T_C , параметра решетки граната и соотношения распределения Fe^{3+} по a - и d -подрешеткам связана с изменением локальной структуры, влияющим на величину межподрешеточных

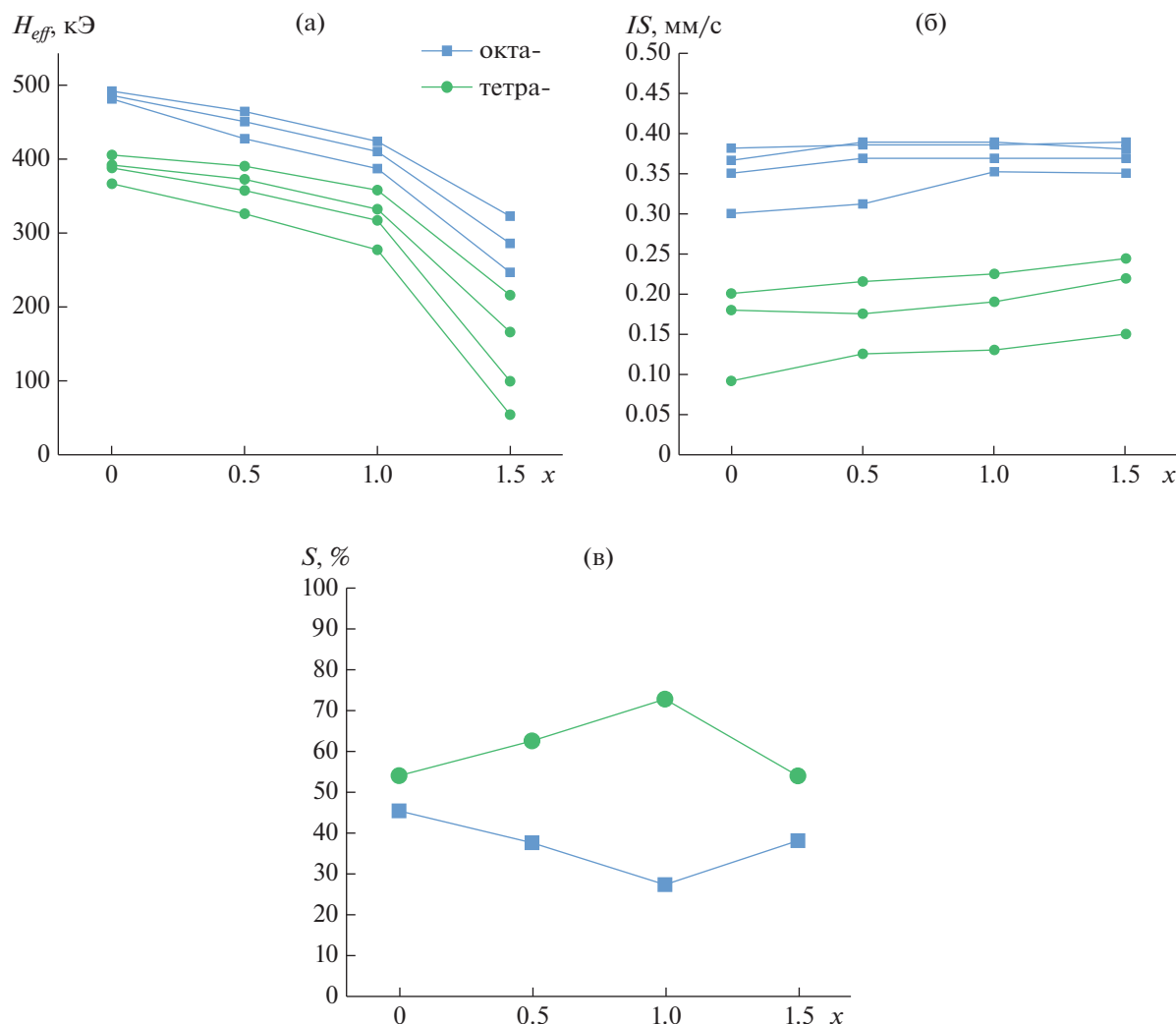


Рис. 5. Концентрационные зависимости сверхтонких магнитных полей (а), изомерного сдвига (б) и площадей (в) для тетраэдрической и октаэдрической подрешеток.

обменных взаимодействий и определяющим общий магнитный момент и T_C .

Величины коэрцитивной силы частиц H_c и намагниченности насыщения M_s для ферритов с различной степенью замещения были измерены, чтобы дополнить информацию по магнитным свойствам. Полученные экспериментальные данные (рис. 6а) показывают, что величины намагниченности насыщения M_s , коэрцитивной силы H_c монотонно уменьшаются при увеличении концентрации алюминия. Синтезированные образцы показали уменьшение намагниченности насыщения с 23 до 0.38 эме/г и коэрцитивной силы с 48 до 15 Эс повышением концентрации алюминия. Для всех частиц величины M_s ниже характерных для объемного состояния фазы граната $\sim 27 \text{ А м}^2/\text{кг}$ (300 К) [25].

Уменьшение намагниченности насыщения обусловлено двумя факторами. Во-первых, частичное

замещение атомов железа атомами алюминия приводит к уменьшению суммарного магнитного момента, что также сопровождается уменьшением сверхтонкого поля на атомах железа во всех его положениях. Во-вторых, при увеличении концентрации алюминия в соединении уменьшается его температура Кюри. Так как измерения намагниченности проводились при комнатной температуре, вблизи температуры Кюри для образцов с $x = 0.5-2$, то спад намагниченности насыщения обусловлен близостью к температуре фазового перехода в парамагнитное состояние. Незначительное увеличение коэрцитивной силы для образца с $x = 2$ может быть объяснено наличием в нем гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (что установлено по данным мессбауэровской спектроскопии). Так как для образца $\text{Y}_3\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ температура Кюри ниже комнатной (табл. 1), а у гематита выше, то измеренная коэрцитивная сила относится к фазе $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

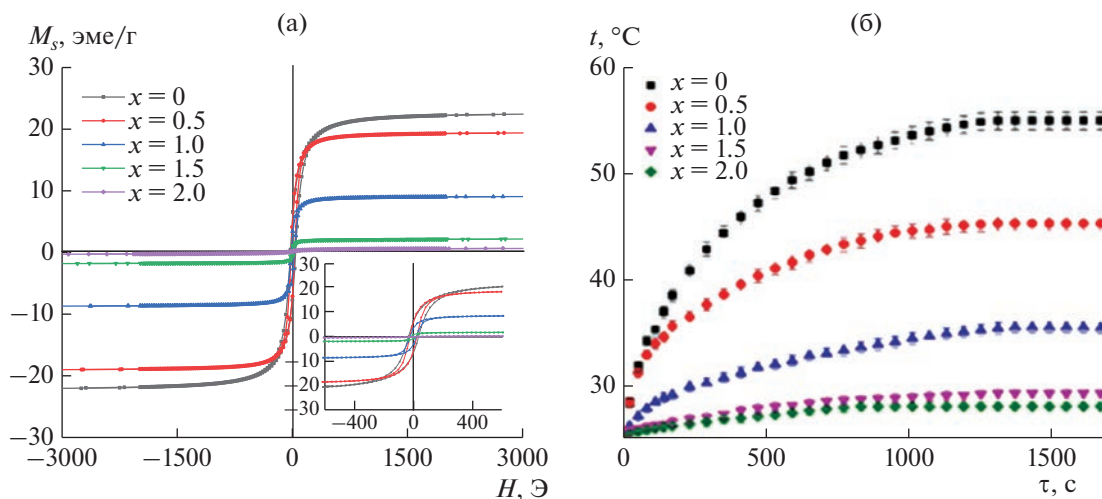


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности (а) и кривые разогрева в переменном магнитном поле (б) частиц $Y_3Fe_5-xAl_xO_{12}$.

Общая тенденция к уменьшению величины коэрцитивной силы может быть обусловлена уменьшением размеров ОКР при увеличении концентрации Al. Также снижение значений полей сверхтонкого взаимодействия на атомах железа свидетельствует об уменьшении магнитных моментов на них. Следствием этого является уменьшение энергии анизотропии и коэрцитивной силы.

Способность магнитных наноматериалов выделять тепло в магнитном поле переменного тока количественно определяется удельной скоростью поглощения (SAR). Значение SAR представляет собой количество энергии, преобразованной в тепло на единицу массы наночастиц. Синтезированные образцы продемонстрировали разную способность к разогреву в переменном магнитном поле 1.77 кА/м, 370 кГц в зависимости от концентрации алюминия (рис. 6б, табл. 1). Увеличение концентрации алюминия приводило к постепенному уменьшению температуры разогрева с 60 до 27°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами СЭМ, рентгеновской дифракции, спектроскопии КР и мессбауэровской спектроскопии, а также магнитных измерений исследовано влияние замещения алюминием на кристаллическую структуру, магнитные и магнитотермические свойства частиц иттриевого феррита со структурой граната $Y_3Fe_5-xAl_xO_{12}$ ($x = 0, 0.5, 1, 1.5, 2$), синтезированных методом золь-гель.

Проведенное комплексное исследование позволило установить, что с увеличением концентрации алюминия уменьшаются параметр решетки и размер ОКР кристаллической фазы, изменяется катионное распределение. Алюминий замещает железо в октаэдрических и тетраэдрических кислородных окружениях, что обуславливает уменьшение суперобменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} в подрешетках, приводя к уменьшению намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и понижению магнитотеплового эффекта в переменном магнитном поле.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при технической поддержке Программы развития МГУ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Российско-монгольского проекта РФФИ № 19-52-44003 Монг_т.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cruz I.F., Freire C., Araujo J., Pereira C., Pereira A.M. Multifunctional Ferrite Nanoparticles: from Current Trends Toward the Future // *Magnetic Nanostructured Materials*. Chapter 3. N.Y.: Elsevier, 2018. P. 59–115.
2. Bao J., Wen T., Samia A.C., Khandahar A., Krishnan K.M. Magnetic Nanoparticles Material Engineering and Emerging Applications in Lithography and Biomedicine // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. P. 513–553. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9324-2>
3. Tishin A., Shtil A., Pyatakov A., Zverev V. Developing Antitumor Hyperthermia: Principles, Materials and Devices, Recent Patents on Anti-cancer Drug Discovery // *Bentham sci.* 2016. V. 11. P. 360–375. <https://doi.org/10.2174/0929866523666160720094638>
4. Guistin A.J., Petryk A.A., Cassim S.M. Magnetic Nanoparticle Hyperthermia in Cancer Treatment // *Nano LIFE*. 2010. V. 1. № 1–2. P. 17–32. <https://doi.org/10.1142/S1793984410000067>

5. Aono H., Senba R., Nishimori T., Naohara T. Preparation of $Y_3Fe_5O_{12}$ Microsphere Using Bead-Milled Nano-sized Powder for Embolization Therapy Application // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 11. P. 3483–3488. <https://doi.org/10.1111/jace.12511>
6. Aono H., Ebara H., Senba R., Naohara T., Maehara T., Hirazawa H., Watanabe Y. High Heat Generation Ability in AC Magnetic Field of $Y_3Fe_5O_{12}$ Powder Prepared Using Bead Milling // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 12. P. 4116–4119. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.002>
7. Aono H. Development of Nano-Sized Superparamagnetic Ferrites Having Heat Generation Ability in an AC Magnetic Field for Thermal Coagulation Therapy // J. Ceram. Soc. Jpn. 2014. V. 122. № 4. P. 237–240. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.122.P4-1>
8. Grasset F., Mornet S., Demourgues A., Portiera J., Bonnet J., Vekris A., Duguet E. Synthesis, Magnetic Properties, Surface Modification and Cytotoxicity Evaluation of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ ($0 < x < 2$) Garnet Submicron Particles for Biomedical Applications // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 234. P. 409–418. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00386-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00386-9)
9. Apostolov A.T., Apostolova I.N., Wesselinowa J.M. Application of Ion-Doped $Y_3Fe_5O_{12}$ Nanoparticles for Self-Controlled Magnetic Hyperthermia // Phys. Status Solidi B. 2022. V. 259. P. 2100545. <https://doi.org/10.1002/pssb.202100545>
10. Mallmann E.J.J., Sombra A.S.B., Goes J.C., Fachine P.B.A. Yttrium Iron Garnet: Properties and Applications Review // Solid State Phenom. 2013. V. 202. P. 65–96. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.202.65>
11. Gilleo M.A., Geller S. Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet, $3Y_2O_3 \cdot xM_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$ // Phys. Rev. 1958. V. 110. № 1. P. 73–78. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.73>
12. Perrot P. Iron-Oxygen-Yttrium // Ternary Alloy Systems / Ed. Effenberg G. 2009. V. 11. D5. P. 1–10. https://doi.org/10.1007/978-3-540-70890-2_23
13. Mohaidat Q.I., Lataifeh M., Hamasha K., Mahmood S.H., Bsoul I., Awandeh M. The Structural and the Magnetic Properties of Aluminum Substituted Yttrium Iron Garnet // Mater. Res. 2018. V. 21. № 3. P. e20170808. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0808>
14. Azadi Motlagh Z., Mozaffari M., Amighian J., Lehlooh A.F., Awawdeh M., Mahmood S. Mössbauer Studies of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ Nanopowders Prepared by Mechanochemical Method // Hyperfine Interact. 2010. V. 198. P. 295–302. <https://doi.org/10.1007/s10751-010-0234-z>
15. Rodic D., Mitric M., Tellgren R., Rundlof H. The Cation Distribution and Magnetic Structure of $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ // J. Magn. Magn. Mater. 2001. V. 232. P. 1–8. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00211-6](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00211-6)
16. Mahour L.N., Manjunatha M., Choudhary H.K., Kumar R., Anupama A.V., Damle R., Ramesh K.P., Sahoo B. Structural and Magnetic Properties of Al-Doped Yttrium Iron Garnet Ceramics: ^{57}Fe Internal Field NMR and Mössbauer Spectroscopy Study // J. Alloys Compd. 2019. V. 773. P. 612–622. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.213>
17. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. № 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
18. Matsnev M.E., Rusakov V.S. SpectrRelax: An Application for Mössbauer Spectra Modeling and Fitting // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1489. P. 178–185.
19. Barton-Lopez J.F., Hernández-Cruz L.E., Sánchez De-Jesús F., Bolarín-Miró A. et al. Vibrational and Magnetic Properties of YIG Ferrite Powders Obtained by the Pechini Method // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1221. P. 0123017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1221/1/012017>
20. Nagrare B.S., Kekade S.S., Thombare B., Reddy R.V. Hyperfine Interaction, Raman and Magnetic Study of $YFeO_3$ Nanocrystals // Solid State Commun. 2018. V. 280. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.06.004>
21. Winkler H., Eisberg R., Alp E., Rüffer R., Gerdau E., Lauer S., Trautwein A.X., Grodzicki M., Vera A. Pure Nuclear Reflexes and Combined Hyperfine Interactions in YIG // Z. Phys. B: Condens. Matter. 1983. V. 49. P. 331–341. <https://doi.org/10.1007/BF01301594>
22. Sawatzky G.A., Van Der Woude F., Morrish A.H. Recoilless-Fraction Ratios for Octahedral and Tetrahedral Sites of a Spinel and a Garnet // Phys. Rev. 1969. V. 183. P. 383–386. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.183.383>
23. Kiseleva T., Abbas R., Martinson K., Komlev A., Lazareva E., Tyapkin P. et al. Size-Dependent Structural, Magnetic and Magnetothermal Properties of $Y_3Fe_5O_{12}$ Fine Particles Obtained by SCS // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 16. P. 2733–2748. <https://doi.org/10.3390/nano12162733>
24. Круничка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. М.: Мир, 1976. 180 с.
25. Sanchez R.D., Rivas J., Vaqueiro P., López-Quintela M.A., Caeiro D. Particle Size Effects on Magnetic Properties of Yttrium Iron Garnets Prepared by Sol-Gel Method // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 247. P. 92–98. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00170-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00170-1)

УДК 536.631

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ РУТЕНИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

© 2023 г. А. В. Тюрин^{1, *}, Д. А. Чареев^{2, 3}, Н. А. Полотнянко²,
А. В. Хорошилов¹, И. Г. Пузанова^{3, 4}, Н. А. Згурский²

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

²Государственный университет “Дубна”, ул. Университетская, 19, Дубна, Московская обл., 141982 Россия

³Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 4, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

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

*e-mail: tyurin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 16.08.2023 г.

Работа посвящена изучению термодинамических свойств поликристаллических порошков дихалькогенидов рутения на основании собственных калориметрических измерений изобарной теплоемкости в широком интервале температур. По результатам исследований методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии для дисульфида и диселенида рутения получены величины стандартных термодинамических функций: теплоемкости, энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса в диапазоне 10–965 К. При 298.15 К для RuS_2 рассчитаны $C_p^\circ = 60.82 \pm 0.12$ Дж/(К моль), $S^\circ = 56.05 \pm 0.11$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 9.75 \pm 0.02$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 23.34 \pm 0.05$ Дж/(К моль); для RuSe_2 – $C_p^\circ = 69.96 \pm 0.14$ Дж/(моль К), $S^\circ = 80.62 \pm 0.16$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 13.05 \pm 0.03$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 36.85 \pm 0.08$ Дж/(К моль). На основании полученных данных выше 298 К определены эмпирические коэффициенты уравнений Майера–Келли и Ходаковского. Использование собственных значений абсолютной энтропии дихалькогенидов рутения, а также литературных данных позволило оценить энергию Гиббса образования для $\text{RuS}_2(\text{кр.})$ и $\text{RuSe}_2(\text{кр.})$ при 298.15 К.

Ключевые слова: теплоемкость, дисульфид рутения, диселенид рутения, лаурит, адиабатическая калориметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, энтропия, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0002337X23110155, **EDN:** LNJMXU

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований термодинамических характеристик халькогенидов платиноидов [1, 2], к которым относится и рутений. Согласованные данные о термодинамических свойствах и фазовых отношениях в системах $\text{Ru}-\text{X}$, где X – халькоген (S, Se, Te), практически отсутствуют в литературе. В большинстве случаев доступна информация только о составе, кристаллической структуре и, иногда, о температурном интервале существования халькогенидных фаз [3–6]. Термодинамические свойства диселенида рутения изучались авторами [7], однако в этой работе не проведена достаточная идентификация образца.

В природе дисульфид рутения имеет минеральный аналог – лаурит [8]. Термодинамические

свойства лаурита и других рутениевых фаз необходимы для физико-химического анализа условий рудообразования, форм переноса и процессов отложения благородных металлов, в т.ч. рутения, в минералообразующем процессе, а также разработки методов извлечения металлов из природных руд.

В работе [9] предпринята попытка синтеза высококристаллического RuS_2 , активного как катализатор в метанольном топливном элементе. Для корректного моделирования процессов синтеза также необходима информация о термодинамических свойствах.

Цель данной работы – синтез и определение термодинамических свойств RuX_2 (X = S, Se).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и анализ дихалькогенидов рутения. Исследуемые образцы получали методом “сухого синтеза”. Порошкообразный рутений и халькоген (сера, селен), взятые в стехиометрических соотношениях с небольшим избытком халькогена, помещали в ампулы из кварцевого стекла. Затем ампулы вакуумировали и запаивали в пламени кислородной горелки. Первоначальный отжиг проводили при температуре 450°C в течение месяца, после чего образцы извлекали, шихту перетирали в агатовой ступке, ампулы снова запаивали под вакуумом и выдерживали в печи при температуре 550°C в течение 25 дней, после чего снова извлекали, перетирали, запаивали в кварц и выдерживали при температуре 750°C еще три недели. Избыток халькогена всегда конденсировался на одном из краев ампул и легко отделялся.

Перед calorиметрическими измерениями готовые образцы дихалькогенидов рутения исследовали методами рентгеновской порошковой дифрактометрии и локального рентгеноспектрального микроанализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Фазовую чистоту образцов определяли сравнением с базой данных [10]. Полученная рентгенограмма дисульфида рутения содержит маленький пик (рис. 1), который идентифицировали как незначительное количество непрореагировавшего рутения. Отметим, что с такой же проблемой столкнулись авторы [7]. Рентгенограмма диселенида рутения (рис. 2) полностью совпадает с эталонной, дополнительных пиков не обнаружено.

По результатам рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega II XMU получено, что основное вещество в первом синтезированном образце — дисульфид рутения, однако также было найдено несколько точек, соответствующих рутению (см. рис. 3а), при этом объем непрореагировавшего рутения составил менее 1%. Так как синтез продолжался несколько месяцев с двумя промежуточными перетираниями, вероятно, попытка улучшить состав образца RuS_2 дальнейшим отжигом не имела смысла. Рентгеноспектральный микроанализ диселенида рутения показал (рис. 3б), что образец обладает стехиометрией и не содержит примесных фаз. В табл. 1 приведен итоговый стехиометрический состав синтезированных соединений.

Низкотемпературные измерения изобарной теплоемкости. Для измерений теплоемкости в области низких температур применяли полностью автоматизированную теплофизическую установку БКТ-3 (АОЗТ “Термис”, п. Менделеево Московской обл.), работающую как адиабатический вакуумный калориметр с дискретным нагревом [11]. Масса измеренного образца RuS_2 составила 1.4041 г, молекулярная масса (165.20 г/моль) рассчитана с использованием атомных масс, приведенных в [12]. Для RuSe_2 соответственно навеска и молярная масса составили 1.8037 г и 259.012 г/моль.

Измерения теплоемкости проводились в диапазоне температур 4.94–317.62 К для RuS_2 (118 эксп. точек) и 4.74–318.91 К для RuSe_2 (128 эксп. точек). Экспериментальные величины теплоемкости представлены в табл. 2, 3. Программа измеряла отношение dQ/dT и переводила в теплоемкость C_p . Погрешность адиабатического калориметра, опре-

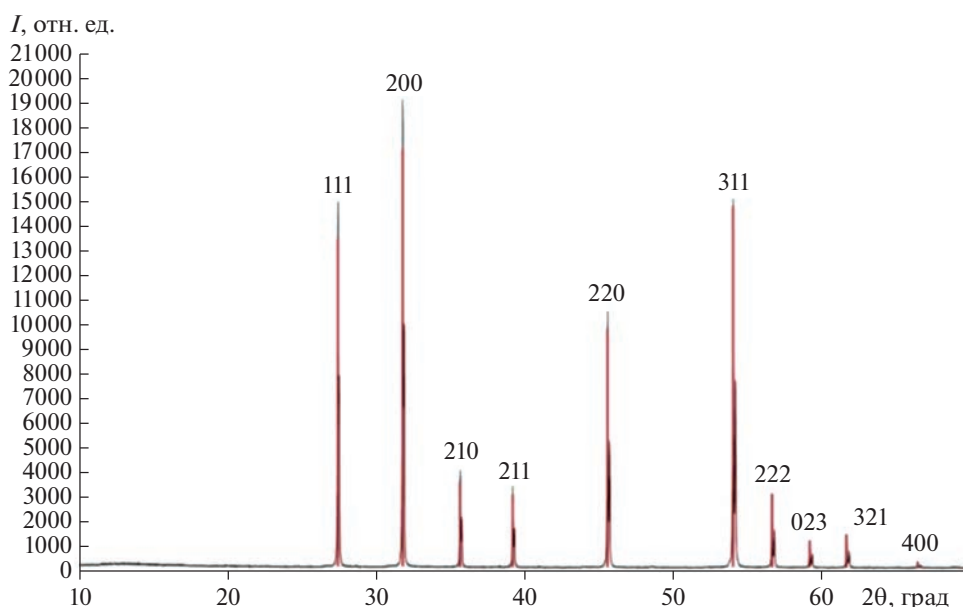


Рис. 1. Дифрактограмма образца RuS_2 .

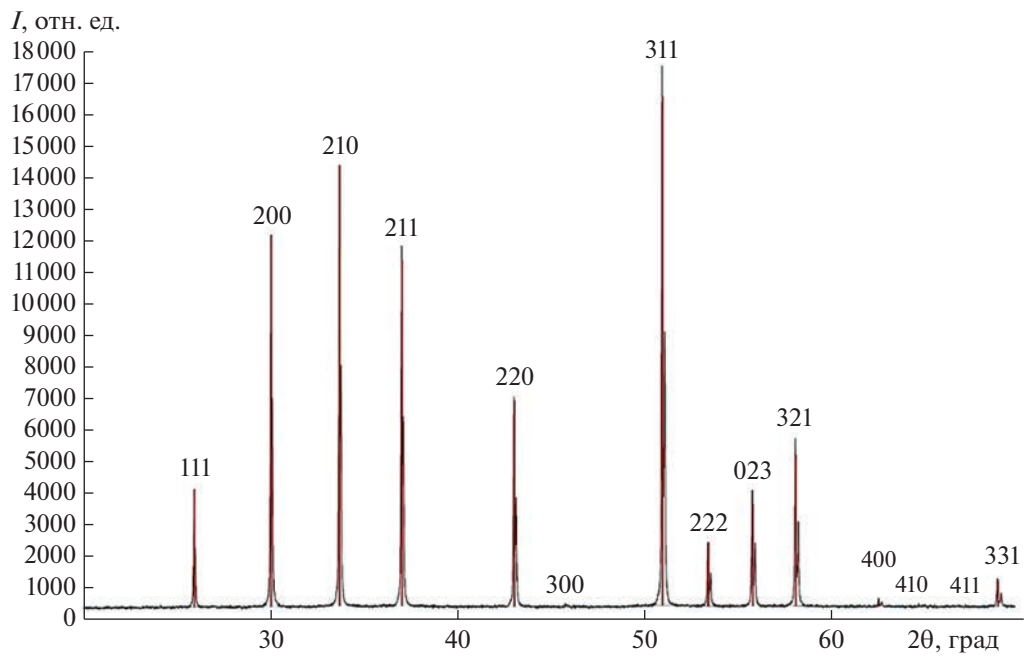


Рис. 2. Дифрактограмма образца RuSe₂.

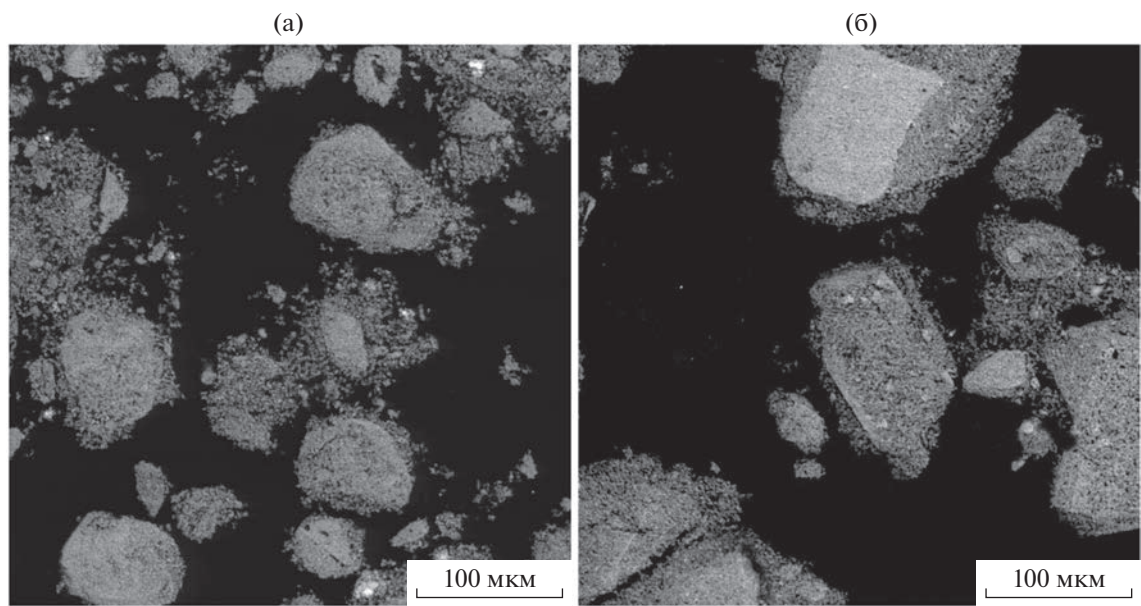


Рис. 3. Электронные фотографии участков образцов RuS₂ (а), RuSe₂ (б) в режиме отраженных электронов.

Таблица 1. Первичная характеристизация синтезированных образцов

Теоретический состав	Изначальная масса, г	Итоговая масса, г	Итоговый состав, мас. %	Итоговый стехиометрический состав
RuS ₂	1.2265 – Ru 0.8569 – S, изб. 10%	1.2265 – Ru 0.7635 – S	61.63 – Ru 38.37 – S	RuS _{1.96}
RuSe ₂	0.7955 – Ru 1.3720 – Se, изб. 10%	0.7955 – Ru 1.2378 – Se	39.12 – Ru 60.88 – Se	RuSe _{1.99}

Таблица 2. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости RuS₂

<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)	<i>T</i> , К	<i>C_p</i> , Дж/(К моль)
АК (азот)		252.86	56.37	38.62	3.015	515.4	70.38
79.83	13.97	257.03	56.86	40.40	3.393	525.4	70.66
83.01	15.00	261.08	57.32	42.04	3.817	535.4	70.96
85.52	15.82	265.10	57.77	44.00	4.274	545.4	71.08
88.05	16.65	269.08	58.19	45.84	4.728	555.4	71.19
90.60	17.49	273.00	58.60	47.74	5.191	565.4	71.33
93.26	18.38	276.82	58.98	49.99	5.799	575.4	71.44
95.97	19.29	280.66	59.35	51.92	6.268	585.4	71.55
98.67	20.20	284.43	59.71	54.01	6.791	595.4	71.65
102.08	21.35	288.14	60.05	56.10	7.352	605.4	71.85
105.93	22.65	291.76	60.37	58.38	7.959	615.4	72.14
109.74	23.94	295.21	60.66	60.28	8.447	625.4	72.21
113.55	25.22	298.59	60.95	62.19	8.937	635.4	72.36
117.34	26.48	301.89	61.22	64.04	9.444	645.4	72.45
121.12	27.73	305.26	61.48	66.36	10.09	655.4	72.88
124.88	28.95	311.01	61.93	68.64	10.71	665.4	72.96
128.64	30.16	317.62	62.41	70.53	11.26	675.4	73.08
132.68	31.43	АК (гелий)		72.68	11.89	685.4	73.43
136.42	32.59	4.94	0.000188	74.72	12.47	695.4	73.56
140.16	33.72	5.56	0.000656	77.01	13.13	705.4	74.16
143.89	34.83	6.12	0.00161	79.28	13.81	715.4	74.38
147.62	35.91	6.70	0.00332	81.56	14.55	725.4	74.41
151.35	36.97	7.46	0.00734	83.74	15.26	735.4	74.70
155.07	37.99	8.68	0.0192	85.74	15.86	745.4	74.80
158.80	38.99	9.74	0.0349	87.64	16.45	755.4	75.04
162.52	39.97	10.50	0.04881	89.90	17.21	765.4	75.14
166.25	40.91	11.26	0.06492	ДСК		775.4	75.30
169.97	41.83	12.02	0.08293	315.4	62.25	785.4	75.35
173.69	42.73	12.82	0.1029	325.4	62.95	795.4	75.46
177.41	43.59	13.80	0.1259	335.4	63.51	805.4	75.51
181.13	44.43	14.68	0.1549	345.4	64.05	815.4	75.52
184.85	45.25	15.44	0.1777	355.4	64.64	825.4	75.56
188.57	46.04	16.58	0.2122	365.4	65.16	835.4	75.79
192.53	46.85	17.73	0.2504	375.4	65.66	845.4	75.89
196.25	47.59	18.92	0.2986	385.4	66.13	855.4	76.12
199.97	48.31	20.38	0.3660	395.4	66.60	865.4	76.16
204.11	49.08	21.52	0.4259	405.4	66.99	875.4	76.34
208.70	49.91	22.66	0.5024	415.4	67.42	885.4	76.45
213.25	50.69	23.80	0.5899	425.4	67.66	895.4	76.63
217.82	51.45	25.32	0.7243	435.4	68.03	905.4	76.68
222.31	52.11	26.83	0.8929	445.4	68.37	915.4	76.87
226.76	52.71	28.36	1.089	455.4	68.62	925.4	76.99
231.14	53.33	29.89	1.305	465.4	69.09	935.4	77.11
235.58	54.00	31.40	1.545	475.4	69.34	945.4	77.25
240.03	54.63	32.92	1.828	485.4	69.55	955.4	77.28
244.35	55.21	34.82	2.186	495.4	69.86	965.4	77.41
248.64	55.85	36.73	2.569	505.40	70.06		

Таблица 3. Экспериментальные значения изобарной теплоемкости RuSe₂

T, K	$C_p, Дж/(К моль)$	T, K	$C_p, Дж/(К моль)$	T, K	$C_p, Дж/(К моль)$	T, K	$C_p, Дж/(К моль)$
Серия 1 – гелий		114.04	42.59	ДСК		645.3	77.39
4.74	0.0124	117.57	43.84	315.3	71.12	650.3	77.55
5.65	0.0216	121.11	45.03	320.3	71.32	655.3	77.47
7.20	0.0425	124.80	46.21	325.3	71.37	660.3	77.55
8.75	0.0669	128.34	47.30	330.3	71.52	665.3	77.60
10.52	0.1039	131.89	48.34	335.3	71.68	670.3	77.66
11.85	0.1387	135.44	49.33	340.3	71.87	675.3	77.73
13.09	0.1801	139.03	50.30	345.3	72.06	680.3	77.78
14.60	0.2399	142.63	51.22	350.3	72.13	685.3	77.84
16.19	0.3302	146.24	52.11	355.3	72.34	690.3	77.88
17.66	0.4214	149.83	52.96	360.3	72.56	695.3	78.12
19.29	0.5565	Серия 4 – азот		365.3	72.68	700.3	78.14
21.15	0.7314	246.43	66.58	370.3	72.86	705.3	78.16
23.32	0.9999	250.86	66.93	375.3	73.00	710.3	78.18
25.42	1.323	255.21	67.27	380.3	73.04	715.3	78.20
28.20	1.807	259.55	67.59	385.3	73.27	720.3	78.22
30.92	2.409	263.86	67.90	390.3	73.31	725.3	78.24
34.17	3.339	268.13	68.19	395.3	73.45	730.3	78.26
37.72	4.687	272.36	68.47	400.3	73.55	735.3	78.28
39.76	5.421	276.55	68.73	405.3	73.70	740.3	78.30
41.70	6.274	280.71	68.99	410.3	73.72	745.3	78.32
43.47	7.044	284.80	69.23	415.3	73.86	750.3	78.34
45.18	7.901	288.89	69.46	420.3	74.07	755.3	78.36
46.89	8.699	292.93	69.68	425.3	74.07	760.3	78.38
48.60	9.623	296.92	69.90	430.3	74.11	765.3	78.40
50.58	10.62	300.87	70.10	435.3	74.29	770.3	78.42
53.08	12.03	305.27	70.32	440.3	74.34	775.3	78.44
55.25	13.31	311.60	70.62	445.3	74.43	780.3	78.46
57.11	14.29	318.91	70.94	450.3	74.51	785.3	78.48
Серия 2 – гелий		Серия 5 – азот		455.3	74.60	790.3	78.50
58.61	15.03	109.27	40.83	460.3	74.62	795.3	78.52
60.50	16.14	113.87	42.53	465.3	74.73	800.3	78.54
62.38	17.25	117.66	43.87	470.3	74.76	805.3	78.56
64.25	18.35	121.35	45.10	475.3	74.89	810.3	78.58
66.12	19.45	125.06	46.29	480.3	75.01	815.3	78.59
67.94	20.53	128.74	47.42	485.3	75.10	820.3	78.61
69.77	21.60	132.42	48.49	490.3	75.20	825.3	78.63
71.79	22.77	136.10	49.52	495.3	75.31	830.3	78.65
74.05	24.06	139.77	50.49	500.3	75.32	835.3	78.67
76.33	25.35	143.44	51.43	505.3	75.38	840.3	78.69
78.66	26.64	147.11	52.32	510.3	75.41	845.3	78.71
80.97	27.89	150.78	53.18	515.3	75.47	850.3	78.73
83.49	29.22	154.46	54.00	520.3	75.52	855.3	78.75
85.83	30.42	158.14	54.78	525.3	75.60	860.3	78.77
88.18	31.60	161.83	55.54	530.3	75.70	865.3	78.78

Таблица 3. Окончание

T, K	$C_p, Дж/(К \text{ моль})$	T, K	$C_p, Дж/(К \text{ моль})$	T, K	$C_p, Дж/(К \text{ моль})$	T, K	$C_p, Дж/(К \text{ моль})$
90.55	32.76	165.63	56.28	535.3	75.78	870.3	78.80
92.94	33.90	169.56	57.02	540.3	75.86	875.3	78.85
95.35	35.01	173.26	57.68	545.3	75.90	880.3	78.95
97.77	36.09	176.96	58.32	550.3	75.95	885.3	79.01
100.21	37.16	180.67	58.93	555.3	75.91	890.3	79.07
103.27	38.45	184.39	59.52	560.3	75.97	895.3	79.22
106.94	39.92	188.10	60.08	565.3	76.02	900.3	79.25
110.61	41.34	191.82	60.62	570.3	76.17	905.3	79.29
114.28	42.68	195.55	61.15	575.3	76.26	910.3	79.35
Серия 3 – азот		199.28	61.65	580.3	76.32	915.3	79.50
82.38	28.63	203.43	62.18	585.3	76.47	920.3	79.56
84.60	29.79	208.07	62.75	590.3	76.52	925.3	79.71
86.83	30.93	212.67	63.29	595.3	76.61	930.3	79.74
89.07	32.04	217.24	63.69	600.3	76.63	935.3	79.75
91.32	33.13	221.74	64.11	605.3	76.74	940.3	79.77
93.59	34.20	226.32	64.64	610.3	76.82	945.3	79.79
95.88	35.25	230.83	65.06	615.3	76.89	950.3	79.88
98.17	36.27	235.55	65.49	620.3	76.97	955.3	80.03
100.48	37.27	240.11	65.94	625.3	77.04	960.3	80.07
103.43	38.51	244.59	66.34	630.3	77.16	965.3	80.15
106.97	39.93	249.06	66.79	635.3	77.18		
110.50	41.29			640.3	77.26		

Таблица 4. Эмпирические коэффициенты уравнений высокотемпературной зависимости изобарной теплоемкости

Образец	a	b	$-c$	b	$-c$
	уравнение (1)			уравнение (2)	
RuS_2	68.4 ± 2.3	$(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(9.4 \pm 2.0) \times 10^5$	$(3.4 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	$(2.0 \pm 0.6) \times 10^4$
$RuSe_2$	74.5 ± 2.7	$(6.2 \pm 1.1) \times 10^{-3}$	$(5.5 \pm 1.0) \times 10^5$	$(5.7 \pm 1.2) \times 10^{-3}$	$(8.1 \pm 2.4) \times 10^3$

деленная по результатам измерения стандартного вещества – бензойной кислоты [13], не превышала $\pm 5\%$ до 15 K, $\pm 0.5\%$ в интервале 15–50 K и 0.5% при 50–350 K.

Высокотемпературные измерения изобарной теплоемкости. Измерения теплоемкости с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter® (Германия) в атмосфере газообразного аргона марки “5.0” (99.999%) с использованием калибровки по температуре плавления металлических стандартов (In, Bi, Zn, Al, Ag и Au) в Pt/Rh-тиглях с крышкой и вкладышем из Al_2O_3 . Удельную теплоемкость измеряли по следующей программе: термостатирование при 317 K 15 мин → нагрев до 327 K со скоростью 5 K/мин → термостатирование 15 мин → нагрев до 968 K со скоростью 20 K/мин. Перед началом эксперимента проводи-

ли 2 цикла откачки–заполнения аргоном внутреннего объема весов и печи. Для корректного измерения удельной теплоемкости одним из важнейших условий является неизменность массы образца. Для обоих образцов это условие при первом нагревании не выполнялось, поэтому проводились повторные измерения.

Полученные методом ДСК экспериментальные значения теплоемкости (интервал 315.4–965.4 K, 1 шаг – 10 K для RuS_2 ; интервал 315.3–965.3 K, 1 шаг – 5 K для $RuSe_2$) приведены в табл. 2, 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сглаживание экспериментальных значений $C_p(T)$ проводили с использованием метода сплайн-аппроксимации [14], которая является частью математического обеспечения банка данных ИВТАН-ТЕРМО [15]. Для обработки полученных экспе-

Таблица 5. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций RuS_2

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$	$S^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж/моль}$	$\Phi^\circ, \text{Дж}/(\text{K моль})$
10	0.03909	0.006823	0.05924	0.0008986
15	0.1632	0.04430	0.5423	0.008141
20	0.3466	0.1142	1.779	0.02525
25	0.6962	0.2247	4.286	0.05321
30	1.321	0.4024	9.207	0.09547
35	2.220	0.6704	17.96	0.1573
40	3.316	1.037	31.74	0.2433
45	4.522	1.496	51.30	0.3562
50	5.783	2.038	77.05	0.4966
60	8.382	3.320	147.8	0.8570
70	11.12	4.815	245.1	1.313
80	14.07	6.490	370.9	1.854
90	17.23	8.327	527.2	2.470
100	20.56	10.31	716.0	3.154
110	23.95	12.43	938.5	3.900
120	27.32	14.66	1195	4.703
130	30.59	16.98	1485	5.558
140	33.72	19.36	1806	6.458
150	36.66	21.79	2158	7.399
160	39.40	24.24	2539	8.375
170	41.94	26.71	2946	9.381
180	44.29	29.17	3377	10.41
190	46.44	31.63	3831	11.46
200	48.41	34.06	4305	12.53
210	50.21	36.46	4798	13.62
220	51.86	38.84	5309	14.71
230	53.37	41.18	5835	15.81
240	54.76	43.48	6376	16.91
250	56.02	45.74	6930	18.02
260	57.18	47.96	7496	19.13
270	58.25	50.14	8073	20.24
280	59.23	52.28	8661	21.34
290	60.13	54.37	9258	22.45
298.15	60.82	56.05	9750	23.34
300	60.97	56.42	9863	23.55
310	61.74	58.43	10480	24.63
320	62.45	60.41	11100	25.72
330	63.11	62.34	11730	26.79
340	63.73	64.23	12360	27.88
350	64.30	66.09	13000	28.94
400	66.66	74.84	16280	34.14
450	68.43	82.79	19660	39.11
500	69.84	90.08	23110	43.86
550	71.02	96.79	26640	48.36

Таблица 5. Окончание

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$S^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж/моль}$	$\Phi^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$
600	72.05	103.0	30210	52.67
650	72.98	108.8	33840	56.76
700	73.83	114.3	37510	60.68
750	74.62	119.4	41220	64.42
800	75.35	124.2	44970	68.01
850	76.04	128.8	48760	71.45
900	76.68	133.2	52580	74.75
950	77.28	137.3	56420	77.95
960	77.40	138.1	57200	78.56
965	77.46	138.6	57590	78.87

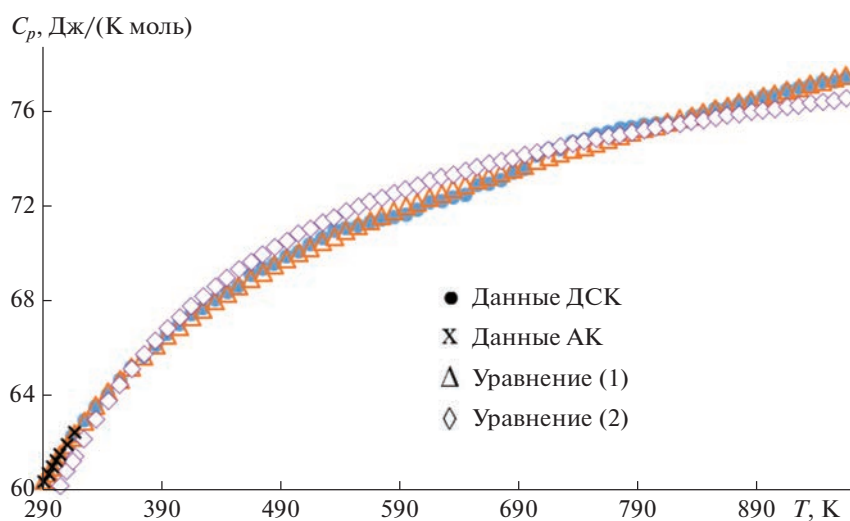


Рис. 4. Температурные зависимости теплоемкости RuS_2 при $T > 298 \text{ K}$.

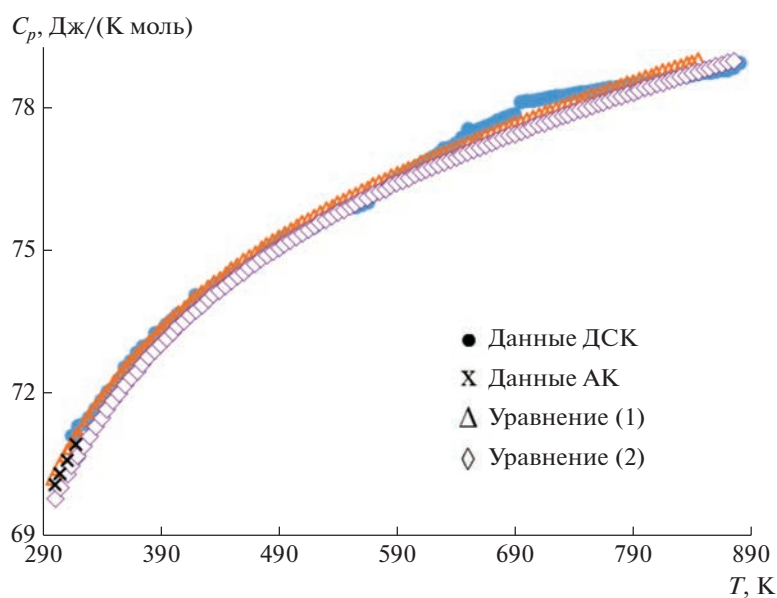


Рис. 5. Температурные зависимости теплоемкости RuSe_2 при $T > 298 \text{ K}$.

Таблица 6. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамических функций RuSe₂

T, K	$C_p^\circ, Дж/(K \text{ моль})$	$S^\circ, Дж/(K \text{ моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), Дж/моль$	$\Phi^\circ, Дж/(K \text{ моль})$
5	0.0148	0.00597	0.0224	0.00149
10	0.09031	0.03382	0.2446	0.009366
15	0.2677	0.1001	1.093	0.02726
20	0.6141	0.2192	3.206	0.05892
25	1.248	0.4181	7.724	0.1091
30	2.263	0.7291	16.34	0.1846
35	3.702	1.181	31.08	0.2927
40	5.559	1.792	54.07	0.4400
45	7.785	2.572	87.29	0.6319
50	10.31	3.520	132.4	0.8718
60	15.91	5.887	263.1	1.502
70	21.75	8.778	451.4	2.329
80	27.36	12.05	697.2	3.337
90	32.49	15.58	996.9	4.499
100	37.07	19.24	1345	5.789
110	41.11	22.97	1737	7.182
120	44.66	26.70	2166	8.653
130	47.78	30.40	2628	10.18
140	50.55	34.05	3120	11.76
150	53.00	37.62	3638	13.36
160	55.17	41.11	4179	14.99
170	57.11	44.51	4741	16.63
180	58.83	47.83	5321	18.27
190	60.36	51.05	5917	19.91
200	61.74	54.18	6527	21.54
210	62.97	57.22	7151	23.17
220	64.09	60.18	7786	24.79
230	65.10	63.05	8433	26.39
240	66.02	65.84	9088	27.97
250	66.86	68.55	9753	29.54
260	67.63	71.19	10430	31.08
270	68.32	73.76	11110	32.61
280	68.95	76.25	11790	34.15
290	69.53	78.68	12480	35.65
298.15	69.96	80.62	13050	36.85
300	70.05	81.05	13180	37.12
310	70.53	83.35	13890	38.55
320	70.96	85.60	14590	40.01
330	71.35	87.79	15300	41.43
340	71.72	89.93	16020	42.81
350	72.05	92.01	16740	44.18
400	73.41	101.7	20380	50.77
450	74.44	110.4	24070	56.94
500	75.27	118.3	27820	62.68

Таблица 6. Окончание

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$S^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ(T) - H^\circ(0), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi^\circ, \text{Дж}/(\text{К моль})$
550	75.96	125.5	31600	68.08
600	76.56	132.2	35410	73.14
650	77.09	138.3	39250	77.93
700	77.58	144.0	43120	82.44
750	78.03	149.4	47010	86.73
800	78.46	154.5	50920	90.81
850	78.87	159.2	54860	94.69
900	79.26	163.8	58810	98.41
950	79.63	168.0	62780	102.0
965	79.75	169.3	63980	103.0

Таблица 7. Результаты расчета термодинамических функций дихалькогенидов рутения при 298.15 К

RuX_2	$-\Delta_f S^\circ(\text{RuX}_2), \text{Дж}/(\text{К моль})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{RuX}_2), \text{кДж}/\text{моль}$	$-\Delta_f G^\circ(\text{RuX}_2), \text{кДж}/\text{моль}$
RuS_2	37.40 ± 0.32	205.87 [12]	194.7
RuSe_2	31.32 ± 2.11	161.50 [12]	152.2

риментальных данных ДСК использовали пакет программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

После завершения экспериментов по определению теплоемкости двумя калориметрическими методами была проведена процедура согласования полученных экспериментальных значений C_p . Данные ДСК для RuS_2 для согласования с низкотемпературными данными были уменьшены на 5.2925 Дж/(К моль), для RuSe_2 — на 0.136 Дж/(К моль). Наши данные для RuSe_2 при $T < 100$ К лежат выше результатов [7] на 1.5–2% и зависимость имеет другой наклон при $T > 300$ К.

Расчет коэффициентов уравнений температурной зависимости изобарной теплоемкости. Оценка эмпирических параметров уравнений зависимости $C_p = f(T)$ проводилась на основе итогов измерений изобарной теплоемкости $\text{RuS}_2(\text{кр.})$ и $\text{RuSe}_2(\text{кр.})$ методами ДСК и адиабатической калориметрии (АК) при температурах выше 298 К, в настоящей работе использовали уравнения Майера–Келли (1) [16] и Ходаковского (2) [17]:

$$C_p = a + bT + cT^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p = 3Rn(1 + cT^{-2}) + bT, \quad (2)$$

где R — универсальная газовая постоянная, Дж/(К моль); n — количество атомов в молекуле.

Значения рассчитанных коэффициентов приведены в табл. 4. Отметим (см. рис. 4, 5), что полученные зависимости достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными и для дисульфида, и для диселенида рутения.

Расчет стандартных термодинамических функций. Стандартные термодинамические функции рассчитаны по полученным уравнениям изобарной теплоемкости при разных температурах: абсолютная энтропия $S^\circ(T)$, изменение энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, приведенная энергия Гиббса $\Phi^\circ(T) = -[G^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$. Результаты расчетов приведены в табл. 5, 6.

При 298.15 К для RuS_2 получены следующие величины: $C_p^\circ = 60.82 \pm 0.12$ Дж/(К моль), $S^\circ = 56.05 \pm 0.11$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 9.75 \pm 0.02$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 23.34 \pm 0.05$ Дж/(К моль); для RuSe_2 — $C_p^\circ = 69.96 \pm 0.14$ Дж/(моль К), $S^\circ = 80.62 \pm 0.16$ Дж/(К моль), $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0) = 13.05 \pm 0.03$ кДж/моль, $\Phi^\circ = 36.85 \pm 0.08$ Дж/(К моль).

Величины абсолютной энтропии при 298.15 К, полученные в настоящей работе, с использованием справочных данных для простых веществ (Ru, S, Se) [18] позволяют рассчитать значения энтропии образования дихалькогенидов (табл. 7). Далее, используя величины энтальпии образования для дихалькогенидов рутения [18], можно оценить энергии Гиббса образования при 298.15 К для этих соединений (табл. 7). Отметим, что полученное в настоящей работе значение $\Delta_f G^\circ(\text{RuS}_2, \text{кр. } 298.15)$ хорошо согласуется с величиной -194.4 кДж/моль [19] и существенно отличается от значения -212.7 кДж/моль [20]; $\Delta_f G^\circ(\text{RuSe}_2, \text{кр. } 298.15)$ в справочном источнике [19] отсутствует.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные данные по измерению изобарной теплоемкости RuS_2 и RuSe_2 двумя калориметрическими методами в широкой области температур позволили рассчитать для дисульфида и диселенида рутения стандартные термодинамические функции (теплоемкость, энтропию, изменение энтальпии и приведенную энергию Гиббса).

Термодинамические данные, определенные в настоящей работе, в дальнейшем можно использовать при изучении систем S-Ru и Se-Ru для решения различных прикладных задач и моделирования фазовых равновесий в этих системах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта “Синтез и термодинамические свойства минералов, содержащих благородные металлы” (№ 22-23-00893).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин А.В., Полотнянко Н.А., Тестов Д.С., Чареев Д.А., Хорошилов А.В. Термодинамические функции дисульфида платины PtS_2 в широком интервале температур // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 125–134. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020177>
2. Полотнянко Н.А., Полотнянко Н.А., Тюрин А.В., Чареев Д.А., Хорошилов А.В. Теплоемкость и термодинамические функции PdS // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 719–726. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070131>
3. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем Справочник в 3 т. М.: Машиностроение, 2000. Т. 3. Кн. 2. 448 с.
4. Fiechter S., Kühne H.M. Crystal Growth of RuX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) by Chemical Vapour Transport and High Temperature Solution Growth // J. Cryst. Growth. 1987. V. 83. № 4. P. 517–522. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(87\)90246-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(87)90246-6)
5. Zhao H., Schils H.W., Raub C.J. Untersuchungen im System Ruthenium-Selen-Tellur // J. Less-Common Met. 1985. V. 113. № 1. P. 75–82. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90149-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90149-3)
6. Yang T.R., Huang Y.S., Chyan Y.K., Chang J.D. Optical Absorption Studies of Pyrite-Type RuS_2 , RuSe_2 and RuTe_2 Single Crystals // Czech. J. Phys. 1996. V. 46. P. 2541–2542. <https://doi.org/10.1007/BF02570257>
7. Svendsen S.R., Gronvold F., Westrum E.F. Thermodynamic Properties of RuSe_2 from 5 to 1500 K // J. Chem. Thermodyn. 1987. V. 19. P. 1009–1022. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(87\)90011-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(87)90011-5)
8. <https://catalogmineralov.ru/mineral/laurite.html>
9. Li Y., Li N., Yanagisawa K., Li X., Yan X. Hydrothermal Synthesis of Highly Crystalline RuS_2 Nanoparticles as Cathodic Catalysts in the Methanol Fuel Cell and Hydrochloric Acid Electrolysis // Mater. Res. Bull. 2015. V. 65. P. 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.068>
10. Program PCPDFWIN Version 2.02 Copyright © 1999.
11. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low Temperature Heat Capacity of 1-Bromoperfluorooctane // J. Chem. Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. 623–637. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
12. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>
13. Стрелков П.Г., Склянкин А.А. О воспроизводимости и точности численных значений энтальпии и энтропии конденсированных фаз при стандартных температурах // Прикл. мех. и техн. физика. 1960. № 2. С. 100–111.
14. Иорш В.С., Толмач П.И. Методика и программа обработки экспериментальных данных по низкотемпературной теплоемкости с использованием аппроксимирующего сплайна // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2583–2587.
15. Гурвич Л.В. ИВТАНТЕРМО – автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ // Вестн. АН СССР. 1983. № 3. С. 54–65.
16. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High-Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
17. Ходаковский И.Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестн. ОНЗ РАН. 2012. Т. 4. P. NZ9001. https://doi.org/10.2205/2012NZ_ASEMPG
18. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances // VCH. 1995. V. 2. 1885 p.
19. Медведев В.А., Бергман Г.А., Васильев В.П. и др. Термические константы веществ (ред. Глушко В.П.). Вып. VI. М.: АН СССР, (ВИНИТИ), 1972.
20. Rard J.A. Chemistry and Thermodynamics of Ruthenium and Some of Its Inorganic Compounds and Aqueous Species // Chem. Rev. 1985. V. 85. № 1. P. 1–39. <https://doi.org/10.1021/cr00065a001>

УДК 535.37+621.383.4+546.23.48

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЗИЦИОННОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ЗОНДИРОВАНИИ ФОТОПРИЕМНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ВЫСОКООМНЫХ СЛОЕВ CdSe

© 2023 г. В. И. Чуки́та¹, *, А. В. Воронов¹, М. В. Чуки́чев², В. С. Фе́щенко³

¹Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 107, MD-3300 Тирасполь, Приднестровская Молдавская республика

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

³Российский технологический университет МИРЭА,
пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: chykita@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 25.10.2023 г.

Принята к публикации 27.10.2023 г.

Впервые найдено, что выходное напряжение, координатная и спектральная чувствительность фотоприемного элемента, изготовленного на основе высокоомных светочувствительных слоев CdSe, уменьшаются по гиперболическому закону при увеличении толщины слоев в пределах 6–60 мкм и линейно возрастают при увеличении входного электрического тока. Установленные в работе высокие значения координатной и спектральной чувствительности (70.8 мВ/(мм мкА мВт) и 375 мВ/(мкА мВт) соответственно), которые существенно превышают аналогичные характеристики слоев теллурида кадмия, свидетельствуют о перспективности использования высокоомных слоев CdSe в качестве материала для позиционно-чувствительных фотоприемников.

Ключевые слова: фотоприемный элемент, оптическое зондирование, выходное напряжение, координатная и спектральная чувствительность

DOI: 10.31857/S0002337X23110039, EDN: BPVFXG

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является продолжением исследований характеристик позиционной чувствительности фотоприемников, изготовленных на основе слоев селенида кадмия [1, 2]. Полупроводниковые позиционно-чувствительные фотоприемники (ППЧФ), в которых светоприемным элементом являются однородные слои полупроводника, предназначены для регистрации и преобразования в аналоговый или цифровой электрический сигнал информации о перемещениях светоизлучающих объектов, обнаружения источника излучения, бесконтактного определения расстояния, определения линейных и угловых координат облученной области в режиме реального времени [3–6].

В работах [7–10] в качестве материала для ППЧФ были исследованы слои теллурида кадмия, однако они имеют относительно низкую фоточувствительность в видимом диапазоне спектра. Представляется перспективным использование высокоомных слоев селенида кадмия в качестве светоприемной основы ППЧФ, которые

обладают значительно более высокой фоточувствительностью по сравнению со слоями CdTe. В исследованиях [11–14] были рассмотрены характеристики фотодетекторов, основанных на материале CdSe. В частности, в работе [11] проведен анализ фотоэлектрических свойств CdSe при изменении толщины слоев в интервале от 0.5 до 2.0 мкм. Работы [12–14] фокусировались на исследовании тонкопленочных образцов CdSe с фиксированной толщиной слоев.

Однако следует отметить, что в указанных работах [11–14] не изучено влияние толщины слоев CdSe на фотоэлектрические свойства. Кроме того, в работах [11–14] не рассматривались зависимости позиционной чувствительности фотоприемных устройств от входного тока и толщины слоев.

Лабораторные исследования ППЧФ заключаются в определении характеристик позиционной чувствительности при оптическом зондировании и прохождении входного электрического тока через фотоприемный элемент (ФПЭ) [1, 2, 6–10]. В

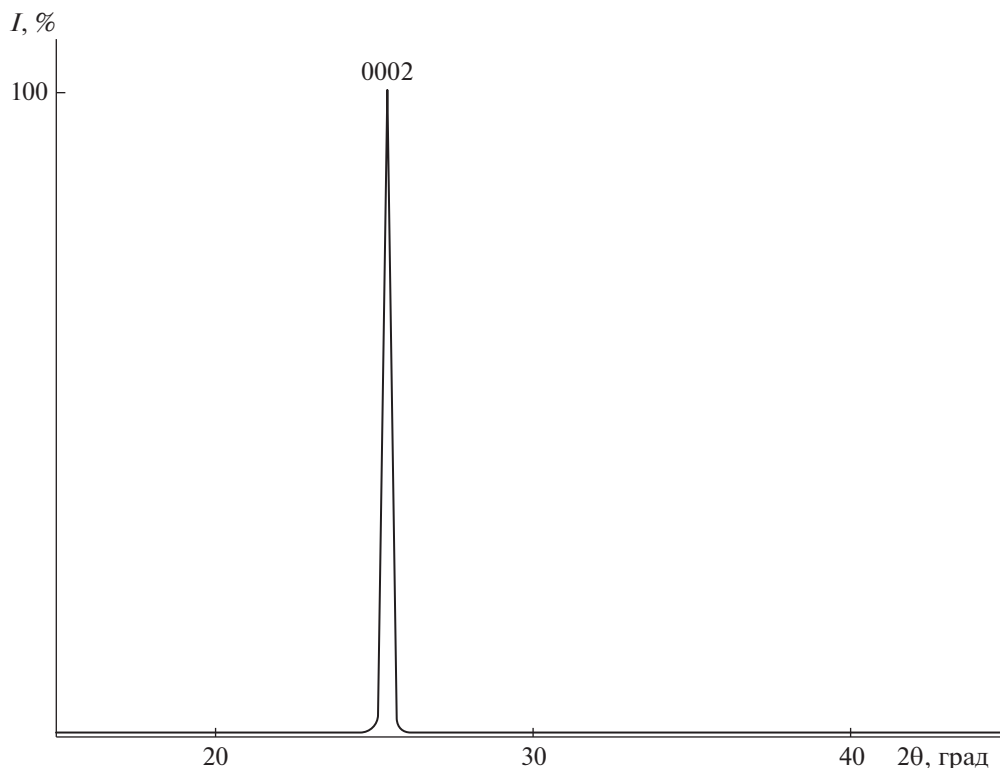


Рис. 1. Дифрактограмма слоев CdSe, выращенных при температуре испарителя 933 К и температуре подложки 853 К [16].

работах [1, 2] характеристики позиционной чувствительности ФПЭ на основе слоев CdSe определяли лишь при единственном значении как величины входного тока, так и толщины слоев. Таким образом, неисследованными являются зависимости выходного напряжения, координатной и спектральной чувствительности ФПЭ на основе слоев CdSe от величины входного тока, а также от толщины слоев в пределах 6–60 мкм; такие данные важны при разработке ППЧФ.

Цель настоящей работы заключается в установлении зависимостей выходного напряжения, координатной и спектральной чувствительности ФПЭ на основе высокоомных слоев CdSe от величины входного электрического тока и от толщины слоев CdSe.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание и характеристики слоев CdSe.

Синтез CdSe проводили по методике [15, 16], для синтеза использовали кадмий марки Кд-000 и селен марки ОСЧ-22-4, предварительно очищенные перегонкой в вакууме ($p \leq 10^{-4}$ Па). Слои CdSe выращивали методом термического испарения кристаллов селенида кадмия в квазизамкнутом объеме в вакууме на диэлектрической подложке (слюда-мусковит) по методике [15, 16]. Слои CdSe

выращивали в форме диска радиусом 9 мм. Толщину слоев d определяли цифровым микрометром Shahe 25 с погрешностью ± 1 мкм; значения d варьировались в пределах 6–60 мкм. Фазовый состав и состояние поверхности слоев исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-4 ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение) без разрушения слоев [16]. Выращенные слои были текстурированными, имели кристаллическую структуру вюртцита (стабильная модификация CdSe). На типичной дифрактограмме слоев CdSe имеется одна линия 0002 (рис. 1): они характеризуются единственной текстурой (0001) [16].

Электрофизические характеристики слоев определяли при температуре 298 К по методикам, приведенным в работе [16]. Темновое удельное электросопротивление ρ слоев находилось в пределах $(1-20) \times 10^9$ Ом см (погрешность в определении ρ составила менее 10%). Слои CdSe обладали предельно низкой концентрацией носителей тока (электронов) $(5-10) \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и имели высокую фоточувствительность, значения кратности фототклика при освещенности 200 лк интегральным светом находились в пределах $(1-3) \times 10^4$.

Спектральное распределение фотопроводимости слоев исследовали при 298 К в диапазоне энергии фотонов от 1.24 до 2.5 эВ и освещенности

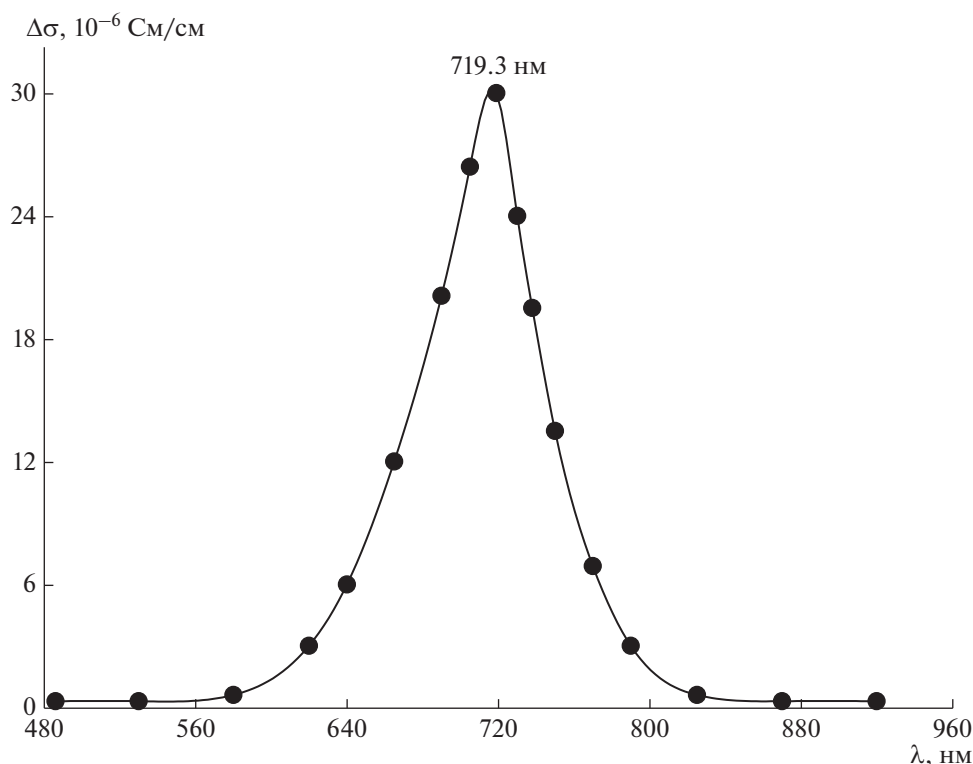


Рис. 2. Спектр фотопроводимости слоев CdSe при 298 К, выращенных при температуре испарителя 933 К и температуре подложки 853 К [17].

200 лк. Определяли приращения световой удельной электропроводности $\Delta\sigma$ слоев по отношению к темновой проводимости. В спектрах фотопроводимости слоев CdSe (рис. 2) наблюдается один пик с максимумом 719.7 нм, соответствующий ширине запрещенной зоны E_g (298 К) селенида кадмия, равной 1.723 эВ [17]. Максимумы фотопроводимости, обусловленные примесями, не обнаружены. ФПЭ изготавливали на основе фоточувствительных высокоомных слоев CdSe.

Методика определения выходного сигнала ФПЭ.

На боковую поверхность диска CdSe (1) в вакууме нанесены омические индиевые контакты, располагающиеся в вершинах квадрата ABCD (рис. 3). Стабилизированное напряжение постоянного тока подается к контактам A, C, и через ФПЭ пропускается входной ток I_{in} . Поток монохроматического лазерного излучения направляли перпендикулярно поверхности ФПЭ, фокусировали линзой 2; после прохождения через механический прерыватель 3 поток создает световое пятно F на диске CdSe (1).

При засветке в слое CdSe генерируются избыточные носители тока, уменьшается электросопротивление, происходит разбаланс цепи интегрального электрического моста с возникновением разности потенциалов U_{BD} . С контактов B и D,

расположенных на эквипотенциальной линии тока, снимается выходное напряжение U_{BD} , возникающее при локальной засветке поверхности ФПЭ. Без засветки выходное напряжение равно нулю. Величина выходного сигнала (выходное напряжение U_{BD}) является характеристикой позиционной чувствительности ФПЭ к падающему свету [1, 2, 6–10]. Оптическое зондирование поверхности ФПЭ осуществляли лучом твердотельного лазера марки LD–67005W с длиной волны 630 нм. Источник излучения был закреплен на двухкоординатном столике, который обеспечивал возможность его перемещения во взаимно перпендикулярных плоскостях с шагом 0.1 мм, а поворотный механизм позволял перемещать по окружности с точностью 1°. Таким способом изменяли значения модуля радиус-вектора пятна засветки r_0 . Исследования проводили для различных значений координаты засветки r_{00} (безразмерный радиус при оптическом зондировании): $r_{00} = r_0/R$, где R — радиус диска CdSe.

Во всех исследованиях интенсивность локальной засветки составляла 1×10^3 лк. Все характеристики снимали при температуре 298 К. Выходной сигнал U_{BD} измеряли с помощью приборов, имеющих чувствительность порядка 1×10^{-3} В; отно-

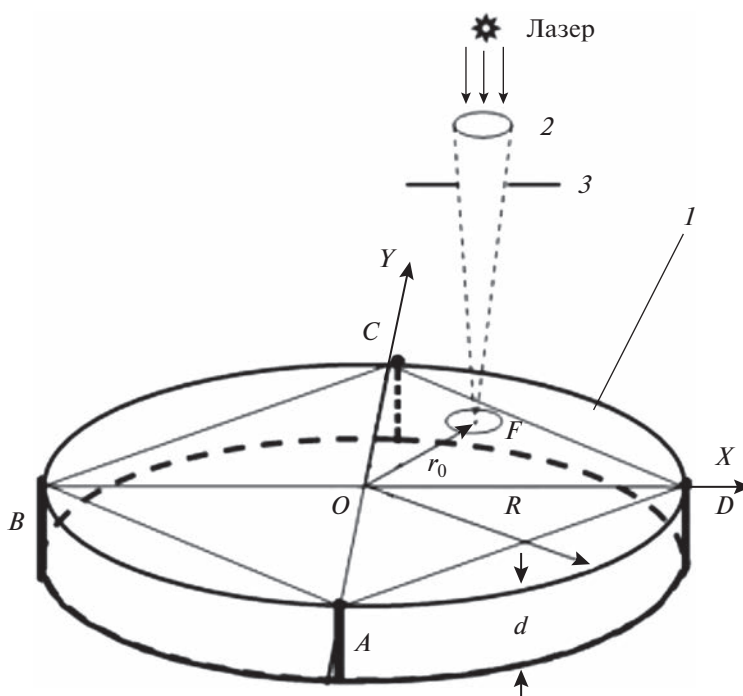


Рис. 3. Схема расположения электрических контактов и светового пятна на поверхности фотоприемного элемента при оптическом зондировании: 1 — диск CdSe с радиусом R и толщиной d ; A, B, C, D — контакты; 2 — фокусирующая линза; 3 — механический прерыватель; O, X, Y — начало и оси координат; r_0 — радиус окружности оптического зондирования; F — пятно засветки.

сительная погрешность при измерении U_{BD} не превышала 0.1% (в диапазоне 0.2–13 В). При измерении величины входного тока погрешность не превышала 0.2% (в диапазоне 0.2–2.2 мкА).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные зависимости выходного напряжения U_{BD} ФПЭ от толщины слоев CdSe. В ФПЭ с площадью активной поверхности $S \geq 200$ мм² расстояния между электрическими контактами l составляют достаточно большую величину ($l \geq 9$ мм); площадь самих контактов, располагаемых на боковой поверхности слоя, должна быть значительно меньше площади всей его боковой поверхности [8]. Выполнение указанных размерно-композиционных требований приводит к тому, что ФПЭ должен изготавливаться на основе толстых слоев ($d \geq 6$ мкм). Зависимости выходного напряжения U_{BD} от толщины слоев CdSe представлены на рис. 4. Кривые построены при фиксированном значении безразмерного радиуса $r_{00} = 0.70$ для трех значений входного тока. Зависимости $U_{BD} = f(d)$ хорошо аппроксимируются по гиперболическому закону (рис. 4).

Как уже упоминалось ранее, исследования в работах [11–14] были проведены на тонкопленоч-

ных образцах CdSe, где достигли максимальных значений фотоэлектрических характеристик при изменении толщины слоев в диапазоне от 0.5 до 2.0 мкм. Мы обнаружили, что максимальное выходное напряжение достигается у образцов с тонкими слоями CdSe, а именно, 6 мкм (см. рис. 4). Для разработки фотоприемных устройств с координатной и спектральной чувствительностью на основе слоев CdSe нам потребовалось провести исследования при толщинах слоев в интервале от 6 до 60 мкм. Однако с уменьшением толщины слоев CdSe значительно возрастает удельное электросопротивление, что в свою очередь требовало использования более высокого напряжения от источника питания. Чтобы избежать нежелательных явлений при работе фотоприемных устройств, мы выбрали толщину слоев CdSe, при которой напряжение от источника питания не превышало 19 В, а именно: $d = 20$ мкм.

Экспериментальные зависимости выходного напряжения U_{BD} ФПЭ CdSe от входного тока и координаты пятна засветки. На рис. 5 представлены зависимости выходного напряжения U_{BD} от величины входного тока I_{in} . Данные получены для слоев толщиной 20 мкм при значениях координаты засветки r_{00} в пределах 0.3–0.9. Зависимости $U_{BD} = f(I_{in})$ описываются линейными функциями (рис. 5).

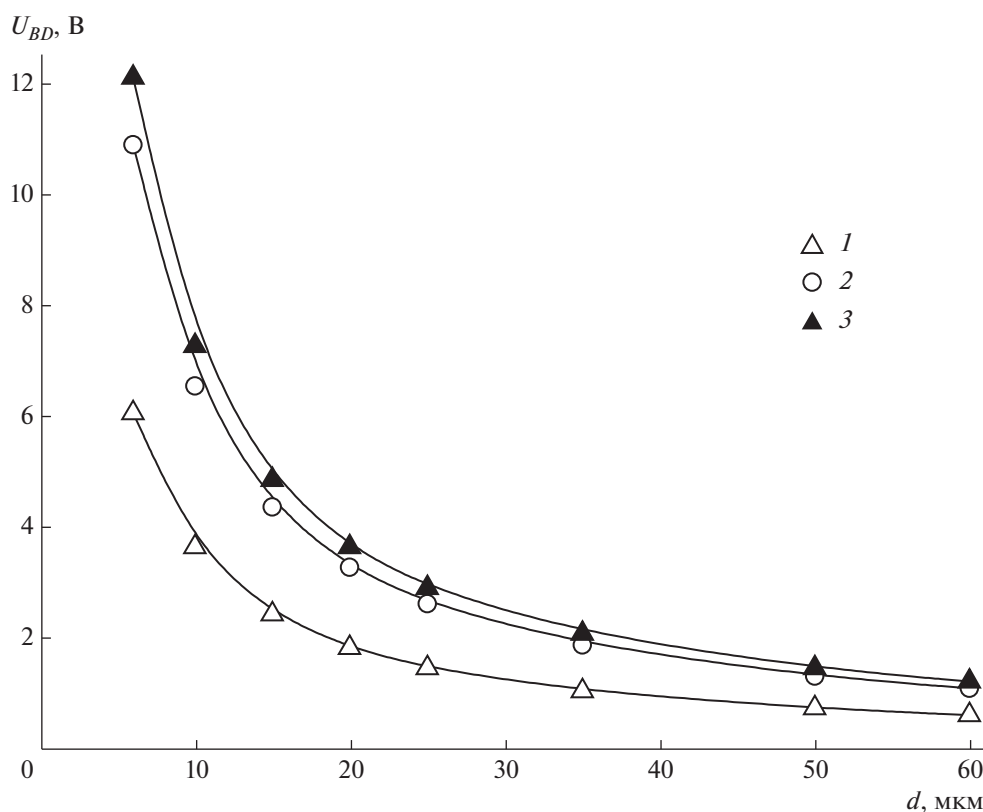


Рис. 4. Экспериментальные зависимости выходного напряжения U_{BD} от толщины слоев CdSe d при значении безразмерного радиуса оптического зондирования $r_{00} = 0.70$ и входном токе 1.00 (1), 1.80 (2), 2.00 мкА (3).

Выбор величины входного тока связан со значениями удельного электросопротивления слоев. У относительно низкоомных слоев теллурида кадмия CdTe электросопротивление было порядка 10^5 Ом см, и значения входного тока были в пределах 10–15 мкА [8]. Слои CdSe являются высокоомными (темновое удельное электросопротивление $(1-3) \times 10^9$ Ом см); увеличение входного тока, например до 10 мкА, потребует значительного повышения напряжения источника питания. Поэтому в исследованиях верхнее значение величины входного тока составило 2 мкА.

На рис. 6 приведены зависимости выходного напряжения U_{BD} от безразмерного радиуса r_{00} при оптическом зондировании ФПЭ. Данные получены для слоев CdSe толщиной 20 мкм при мощности оптического зонда $P = 5$ мВт для значений I_{in} в пределах 1–2 мкА. На всех кривых наблюдается максимум при $r_{00} = 0.78$.

Об эффективности работы фотоприемника судят по величине координатной и спектральной чувствительности.

Экспериментальные данные по координатной и спектральной чувствительности фотоприемника на основе слоев CdSe в зависимости от входного

тока. Координатную чувствительность определяли из экспериментальных данных по формуле $\eta = U_{BD}/(\Delta r_0 I_{in} P)$ [9, 10], где $\Delta r_0 = \Delta r_{00} R = [(r_{00})_{\max} - (r_{00})_{\min}] R$; $(r_{00})_{\max} = 0.78$, $(r_{00})_{\min} = 0.20$, $R = 9.0$ мм и $P = 5.0$ мВт – мощность оптического зонда. Значения η рассчитывали для максимального U_{BD} на кривых рис. 6. Координатная чувствительность незначительно увеличивается при повышении входного тока, наблюдается линейная зависимость $\eta = f(I_{in})$ (рис. 7).

При максимальном значении входного тока (2.00 мкА) η составляет 70.8 мВ/(мм мкА мВт). В работе [10] сообщалось о координатной чувствительности ППЧФ на основе слоев n -CdTe:In, равной 15.5 мВ/(мм мкА мВт). Высокие значения координатной чувствительности слоев n -CdSe свидетельствуют о несомненной перспективности фотоприемника на основе слоев селенида кадмия.

Спектральную чувствительность χ ФПЭ определяли из экспериментальных данных по формуле: $\chi = U_{BD}/(I_{in} P)$ [9, 10]. Значения χ рассчитывали для максимальной величины U_{BD} на кривых рис. 6. Спектральная чувствительность линейно возрастает при увеличении входного тока (рис. 7); изменение I_{in} невелико – в пределах 1–2 мкА.

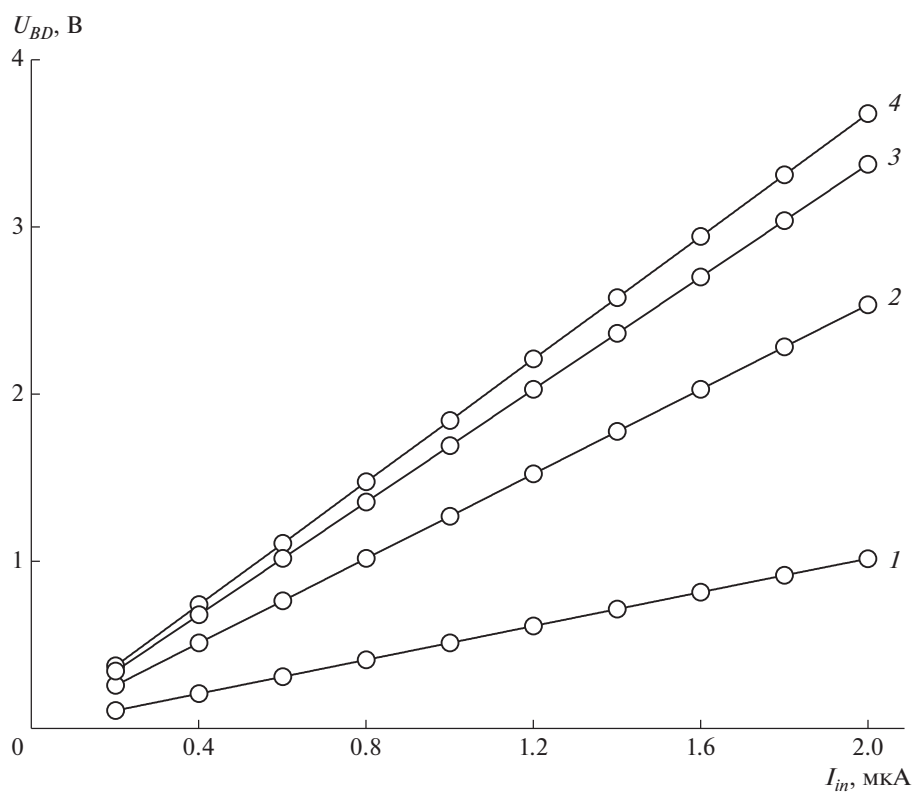


Рис. 5. Экспериментальные зависимости выходного напряжения U_{BD} от величины входного тока I_{in} слоев CdSe при оптическом зондировании для значений безразмерного радиуса r_{00} : 0.30 (1), 0.50 (2), 0.90 (3), 0.78 (4).

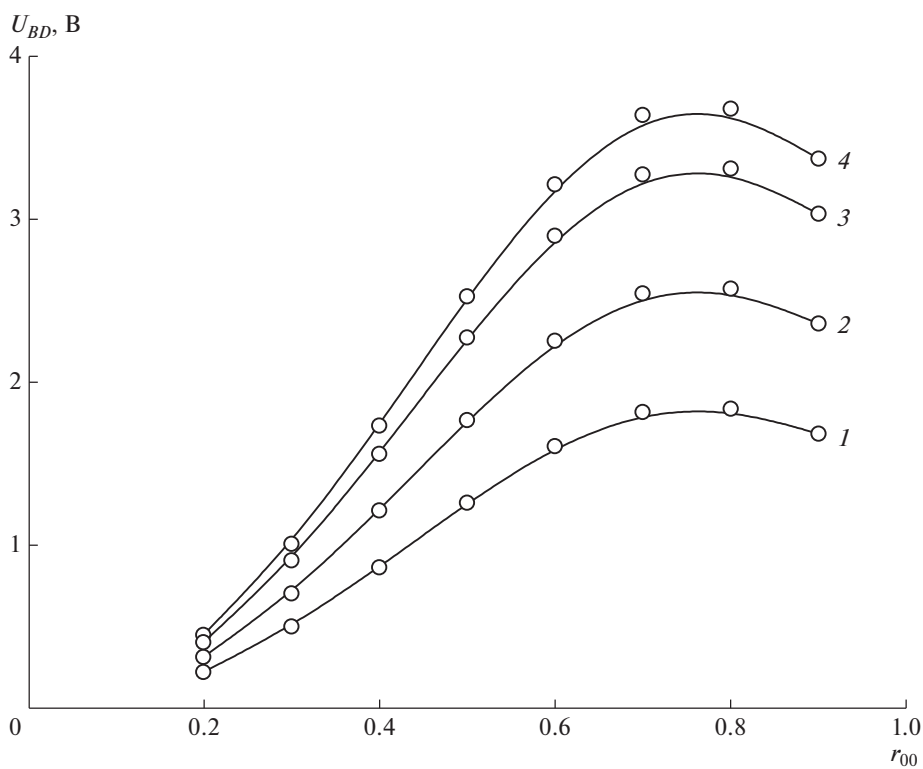


Рис. 6. Экспериментальные зависимости выходного напряжения U_{BD} слоев CdSe от безразмерного радиуса r_{00} при величине входного тока : 1.00 (1), 1.40 (2), 1.80 (3), 2.00 мкА (4).

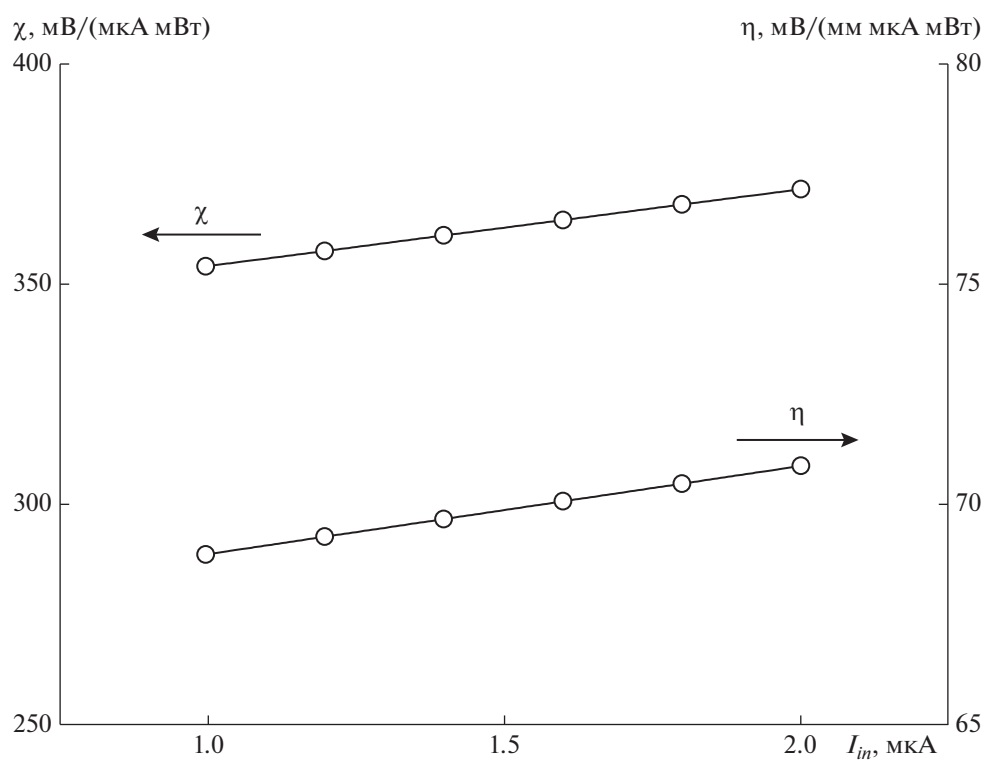


Рис. 7. Зависимости координатной η и спектральной χ чувствительности ФПЭ на основе слоев CdSe от величины входного тока I_{in} .

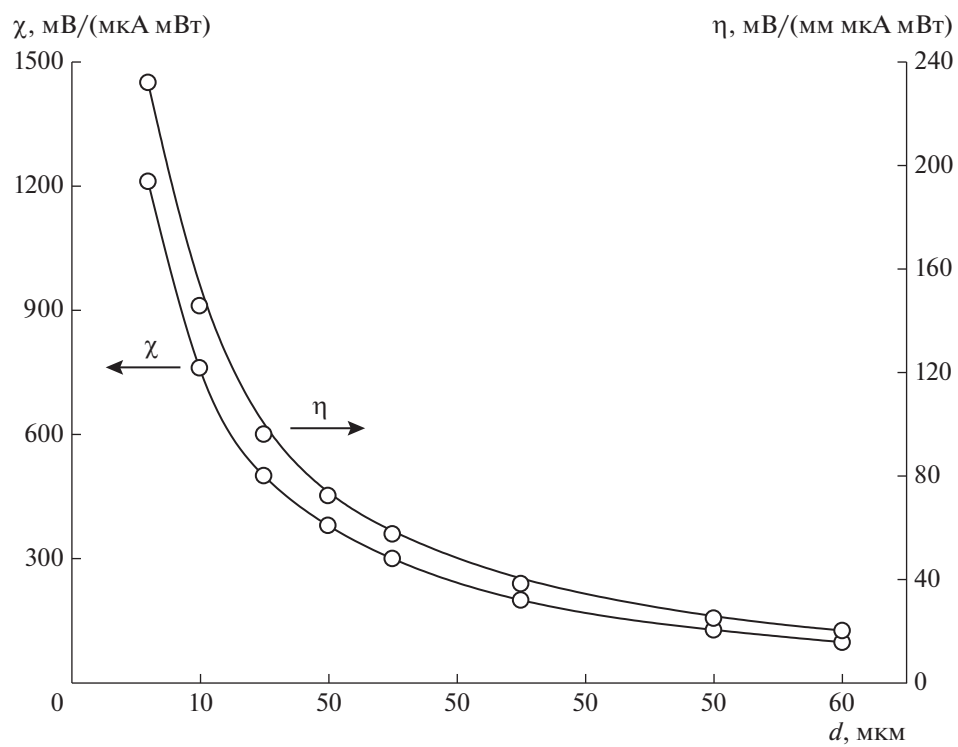


Рис. 8. Зависимости координатной η и спектральной χ чувствительности ФПЭ от толщины слоев CdSe.

При максимальном значении входного тока (2.00 мкА) χ составляет 375 мВ/(мкА мВт). Высокие значения спектральной чувствительности также свидетельствуют о перспективности фотоприемника на основе слоев CdSe.

Таким образом, для ФПЭ, изготовленного на основе высокоомных слоев CdSe, можно использовать величину входного тока в диапазоне от 1 до 2 мкА с тем, чтобы координатная и спектральная чувствительности оставались практически постоянными.

Экспериментальные зависимости координатной η и спектральной χ чувствительности фотоприемника от толщины слоев CdSe. Значения η , χ определены при входном токе 2.00 мкА и $r_{00} = 0.70$. Зависимости $\chi = f(d)$, $\eta = f(d)$ хорошо аппроксимируются по гиперболическому закону (рис. 8), так же как и зависимости выходного напряжения $U_{BD} = f(d)$ (рис. 4).

Наибольшие значения координатной и спектральной чувствительности ФПЭ наблюдаются у образцов с меньшей толщиной слоев CdSe. Однако, как указывалось выше, с уменьшением толщины слоев CdSe существенно возрастает удельное электросопротивление, что нежелательно при функционировании фотоприемника. Полученные данные о зависимости η и χ от d слоев не влияют на сделанный ранее выбор оптимального значения толщины слоев CdSe при функционировании фотоприемника на их основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены зависимости характеристик позиционной чувствительности при оптическом зондировании ФПЭ на основе высокоомных слоев CdSe от величины входного тока и от толщины слоев. Впервые установлено, что величины выходного напряжения, координатной и спектральной чувствительности ФПЭ на основе слоев CdSe уменьшаются по гиперболическому закону при увеличении толщины слоев и линейно возрастают с величиной входного тока.

Полученные результаты позволили установить оптимальные значения как входного тока, так и толщины слоев ФПЭ на основе CdSe.

Экспериментальные данные по координатной чувствительности слоев CdSe составили 70.8 мВ/(мм мкА мВт), что в 4 раза выше, чем для слоев CdTe. Значения спектральной чувствительности слоев CdSe (375 мВ/(мкА мВт)) превышали аналогичную характеристику слоев CdTe более чем в 60 раз. Данные результаты свидетельствуют о несомненной перспективности использования вы-

сокомных слоев CdSe в качестве материала для позиционно-чувствительных фотоприемников.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сенокосов Э.А., Чукиита В.И., Хамидуллин Р.А. и др. Исследование характеристик позиционной чувствительности эпитаксиальных слоев n -CdSe, выращенных в квазизамкнутом объеме на кристаллах слюды // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 822–825. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16080157>
2. Сенокосов Э.А., Чукиита В.И., Хамидуллин Р.А. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование характеристик позиционно-чувствительных фотоприемников на основе эпитаксиальных слоев n -CdSe/слюда // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 5. С. 689–694. <https://doi.org/10.21883/FTP2017.05.44430.8406>
3. Fortunato E., Ferreira I., Giuliani F. et al. Flexible Large Area Thin Film Position Sensitive Detectors // Sens. Actuators. 2000. V. 86. P. 182–186.
4. Andersson H.A., Bertilsson K., Thungström G., Nilsson H.-E. Processing and Characterization of a MOS-Type Tetra Lateral Position Sensitive Detector with Indium Tin Oxide Gate Contact // IEEE Sens. J. 2008. V. 8. № 10. P. 1704–1709.
5. Гурин Н.Т., Новиков С.Г., Корнеев И.В. и др. Позиционно-чувствительный фотоприемник для фотоэлектрических преобразователей углов поворота // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 6. С. 57–62.
6. Рахимов Н.Р., Минин О.В., Минин И.В., Алижанов Д.Д. Особенности получения координатно-чувствительного приемника оптического излучения на основе полупроводниковых пленок с аномальным фотонапряжением // Автоматика и программная инженерия. 2012. № 2. С. 41–46.
7. Ключанов А.А., Сенокосов Э.А., Сорочан В.В., Цирулик Л.Д. Двухкоординатные фотодатчики на основе однородных проводящих полупроводниковых пленок // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 123–125.
8. Ключанов А.А., Сенокосов Э.А., Богинский Д.Е. и др. Функциональные возможности фотоприемников на основе низкоомных полупроводниковых пленок // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2003. № 1. С. 49–51.
9. Сенокосов Э.А., Сорочан В.В. Характеристики позиционно-чувствительных фотоприемников на основе слоев n -CdTe:In // Прикладная физика. 2006. № 2. С. 77–80.
10. Сенокосов Э.А., Сорочан В.В. Координатно-чувствительные фотоприемники на основе полупроводниковых слоев n -CdTe:In // Вестн. Мордовского ун-та. 2007. № 3. С. 103–109.
11. Nasir E.M., Al-Lamy H.K., Abdul-Ameer H.J. Optical Properties of CdSe Films at Different Thickness and Annealing Temperature // Chalcogen. Lett. 2019. V. 16. P. 485–497.

12. *Mahato S., Kar A.K.* The Effect of Annealing on Structural, Optical and Photosensitive Properties of Electrodeposited Cadmium Selenide Thin Films // *J. Sci.: Adv. Mater. Devices*. 2017. V. 2. P. 165–171.
13. *Shelke N.T., Karle S.C., Karche B.R.* Photoresponce Properties of CdSe Thin Film Photodetector // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2020. V. 31. P. 15061–15069.
14. *Olgar M.A., Başol B.M., Polat İ. et al.* Photodetector Properties of CdSe Thin Films Grown by Close Space Sublimation Method // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2023. V. 34. P. 1749–1757.
15. *Сенокосов Э.А., Чукина В.И., Жданов А.А.* Управление технологией выращивания в квазизамкнутом объеме кристаллически совершенных полупроводниковых слоев // *Вестн. Приднестровского ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки*. 2018. № 3. С. 16–19.
16. *Чукина В.И., Сенокосов Э.А., Суринов В.Г. и др.* Спектры экситонной люминесценции и электрофизические характеристики фоточувствительных слоев CdSe, выращенных на слюде в квазизамкнутом объеме // *Неорган. материалы*. 2021. Т. 57. № 7. С. 700–704.
<https://doi.org/1031857/S002337X21070034>
17. *Сенокосов Э.А., Чукина В.И.* Фотоэлектрические свойства эпитаксиальных слоев CdSe, выращенных методом термического напыления в квазизамкнутом объеме на кристаллах (0001) слюды // *Вестн. Приднестровского ун-та. Сер.: Физ.-мат. науки*. 2016. № 3. С. 36–43.

УДК 669.293:621.762.242:539.217.1

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ ПАРАМИ КАЛЬЦИЯ

© 2023 г. М. В. Крыжанов¹, *, В. М. Орлов¹

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

*e-mail: m.kryzhanov@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 16.08.2023 г.

Исследовано восстановление оксидных соединений ниобия парами кальция при температуре 1023–1123 К. При помощи термодинамического моделирования с использованием программного комплекса TERRA рассчитана адиабатическая температура восстановления кальцием пентаоксида ниобия (3020 К) и ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (2525 К). Определено влияние температуры процесса, продолжительности выдержки и крупности частиц порошка прекурсора на степень восстановления, удельную поверхность и пористую структуру порошков ниобия.

Ключевые слова: ниобий, порошок, кальциетермическое восстановление, пентаоксид ниобия, ниобат магния, адиабатическая температура, удельная поверхность, пористость

DOI: 10.31857/S0002337X23110076, **EDN:** YSKAYT

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных областей применения порошков ниобия с большой удельной поверхностью является производство анодов высокочастотных конденсаторов, которые рассматриваются как альтернатива танталовым конденсаторам в современных устройствах бытового назначения [1–4]. Такие порошки должны характеризоваться на порядок большим удельным зарядом по сравнению с порошками, получаемыми методом гидрирования–размола–дегидрирования слитков ниобия электронно-лучевой плавки [5].

Для получения порошков с развитой формой частиц и, соответственно, высоким удельным зарядом предложен ряд способов. Авторы работ [6, 7] восстанавливали пентахлорид ниобия в струе нагретого водорода с использованием низкотемпературной плазмы. Полученные порошки с удельной поверхностью 6–36 м²/г были представлены сфероидизированными равноосными частицами и характеризовались малой насыпной плотностью (0.19–0.45 г/см³). Применение данного способа осложняется высокой гигроскопичностью пентахлорида ниобия.

В ряде работ [8–12] исследовано натриетермическое восстановление гептафторониобата кальция. Процесс реализован в различных вариантах, отличающихся способом подачи реагентов в зону реакции и их агрегатным состоянием. В зависи-

мости от условий восстановления получены порошки с удельной поверхностью 1–3 м²/г [8] и размерами частиц 50–200 нм [9–12].

Наиболее перспективным для получения ниобиевых порошков с большой удельной поверхностью является восстановление оксидных соединений ниобия (Nb_2O_5 , $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) магнием [13–28] или кальцием [29–31]. Высокая адиабатическая температура восстановления пентаоксида ниобия магнием (2658 К) [13] обуславливает взрывной характер реакции при взаимодействии в смеси реагентов [14]. Возможна реализации процесса в режиме горения [15], при этом использование в качестве прекурсора ниобата магния позволяет увеличить степень восстановления и удельную поверхность порошков ниобия с 1.0–1.5 до 16–38 м²/г [15].

В связи с этим восстановление пентаоксида ведут парами магния [16–26]. Обычно процесс осуществляют при 1073–1273 К в вакууме или атмосфере аргона, регулируя скорость поступления паров магния в зону реакции изменением температуры процесса и давления в реакторе. Корректировать поступление паров восстановителя можно с помощью изменения потока инертного газа-носителя [24] или путем использования магниевых сплавов, позволяющего при одной и той же температуре процесса уменьшить давление паров Mg [25]. Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением пентаоксида ниобия при

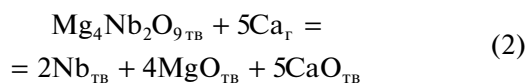
температуре 1103 К и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа, составила 34–38 м²/г [23]. Уменьшение температуры процесса до 953 К, что позволяет минимизировать огрубление первичной структуры частиц порошка, способствовало увеличению удельной поверхности порошка до 83 м²/г [26].

Использование в качестве прекурсора для восстановления парами магния ниобата Mg₄Nb₂O₉ позволило увеличить удельную поверхность порошка до 160–170 м²/г [22, 23], при этом большая удельная поверхность определяется мезопористой структурой частиц с преобладанием пор размером менее 5 нм [27]. Такая структура обусловлена тем, что восстановленная частица оксидного соединения представляет собой слоистую структуру чередующихся частиц металла и оксида магния. После выщелачивания MgO остается пористая губчатая частица металла, поверхность которой определяется поверхностью внутренних пор [28].

Несмотря на перспективность использования кальция в качестве восстановителя оксидных соединений ниобия, имеющиеся сведения об исследованиях в этом направлении весьма ограничены [29–31].

В работах [29–31] восстанавливали пентаоксид или гидроксид ниобия кальцием в расплаве хлорида кальция в ниобиевом тигле в аргоне при температуре 1153–1223 К в течение 0.28–20 ч. После восстановления и охлаждения хлорид и оксид кальция растворяли в дистиллированной воде и разбавленной соляной кислоте. Полученные мелкодисперсные порошки состояли из первичных частиц сферической формы размером менее 1 мкм, соединенных в кораллоподобные частицы, и характеризовались удельной поверхностью 1.5 м²/г [30]. При восстановлении ниобатов кальция Ca_xNb₂O_y и реагентов, загруженных послойно различным образом, частицы порошков в зависимости от взаимного расположения слоев имели кораллоподобную или разветвленную структуру [31].

В работах [29–31] порошок ниобия получали путем взаимодействия пентаоксида с жидким кальцием. Цель данной работы — исследование условий восстановления оксидных соединений ниобия парами кальция в соответствии с реакциями



и характеристики полученных порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адиабатическую температуру ($T_{\text{ад}}$) реакций кальциетермического восстановления пентаоксида ниобия и ниобата ((1), (2)) в зависимости от

температуры шихты ($T_{\text{ш}}$) и избытка восстановителя (Δm_{Ca}) рассчитывали при помощи программного комплекса моделирования химических и фазовых равновесий TERRA [32]. Стандартную базу данных термодинамических свойств веществ дополнили расчетными характеристиками ниобатов магния [13]. Подробная методика термодинамического анализа приведена в работе [33].

Восстановлению парами кальция подвергали порошки пентаоксида ниобия производства ОАО “Соликамский магниевый завод” с удельной поверхностью 2.6 м²/г и ниобата Mg₄Nb₂O₉ с удельной поверхностью 0.5 м²/г, синтезированного методом твердофазного спекания Nb₂O₅ и MgO “ч. д. а.” при температуре 1573 К. Рассчитанный исходя из величины удельной поверхности средний размер частиц Nb₂O₅ и Mg₄Nb₂O₉ составлял 0.5 и 2.8 мкм соответственно. Для уменьшения размера частиц и увеличения реакционной способности порошков ниобата дополнительно измельчали в шаровой мельнице [15]. Удельная поверхность порошка ниобата после обработки увеличилась до 11 м²/г, расчетный размер частиц составил 0.13 мкм. Восстановителем служила предварительно переплавленная в слиток стружка кальция производства АО “Чепецкий механический завод” (ТУ 95 824-88).

Восстановление осуществляли в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали с герметично закрывающейся крышкой, снабженной рубашкой водяного охлаждения и оборудованной патрубками подключения вакуумной системы и ввода термопары.

Восстанавливаемый материал массой 2 г (Nb₂O₅) или 3 г (Mg₄Nb₂O₉) загружали в ниобиевый контейнер (высота загрузки примерно 1 мм) и располагали в стальном реакционном стакане над емкостью с кальцием диаметром 70 мм. Стакан с плотно закрывающейся крышкой устанавливали в реторту, которую помещали в шахтную печь электроподогрева СШОЛ-1.1.16 мощностью 2.5 кВт, вакуумировали форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ и нагревали до температуры 473–523 К при открытой крышке реакционного стакана для дегазации загрузки и рабочего объема. После дегазации реторту заполняли аргоном до давления 110 кПа и закрывали крышку стакана. Затем реактор нагревали до температуры восстановления (T) 1023–1123 К и вакуумировали до остаточного давления 10 Па. Процесс вели в течение (τ) 1–6 ч при непрерывном вакуумировании реактора и закрытой крышке реакционного стакана. Продукты восстановления извлекали и отмывали в растворе азотной кислоты (15 мас. %) для удаления образовавшихся оксидов кальция и магния. Схема экспериментальной установки, подробное описание методик восстановления и последующей обработки реакционной массы изложены в работе [34].

Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных PDF-4 ICPDS-ICCD 2021. Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, параметры пористости — методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, США). Концентрацию кислорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетные зависимости адиабатической температуры реакций (1) и (2) от температуры шихты и избытка кальция представлены на рис. 1. При стехиометрическом соотношении реагентов $T_{\text{ад}}$ кальциетермического восстановления Nb_2O_5 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ составила 3020 и 2525 К соответственно, что существенно превышает температуру кипения кальция 1757 К [35], а также адиабатическую температуру взаимодействия пентаоксида ниобия (2658 К [13]) и ниобата (2338 К [23]) с магнием.

При $T_{\text{ш}}$ на уровне 1000–1100 К, соответствующей температуре восстановления парами кальция, $T_{\text{ад}}$ в системах Nb_2O_5 –Ca и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ –Ca возрастает соответственно до примерно 3300 и 2640 К. В случае пентаоксида ниобия ситуация несколько отличается от магниетермического восстановления, адиабатическая температура которого не зависит от температуры шихты. Наблюдаемый эффект объясняется следующим образом. В системе Nb_2O_5 –Mg при температуре 2400–2650 К возможно восстановление оксида магния ниобием с образованием NbO и NbO₂ [13], что ограничивает увеличение $T_{\text{ад}}$ с ростом $T_{\text{ш}}$. В системе Nb_2O_5 –Ca образование оксидов NbO и NbO₂ термодинамически вероятно при температуре более 3300 К (рис. 2); в системе $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ –Ca аналогично восстановлению магнием [23] — в интервале 2650–2750 К.

Полученные расчетные данные по составу продуктов реакций свидетельствуют о том, что при стехиометрическом соотношении реагентов ниобий не содержит оксиды с низшей валентностью или ниобаты (рис. 2).

Более высокая по сравнению с магниетермическим восстановлением адиабатическая температура может служить причиной укрупнения первичных частиц металла и, соответственно, уменьшения удельной поверхности, а также при реализации взаимодействия в смеси реагентов приводит к тепловому взрыву и выбросу шихты из реакционного объема вследствие большого давления паров кальция.

Характеристики порошков ниобия в зависимости от условий восстановления пентаоксида приведены в табл. 1. Проведенные эксперименты показали, что в рассматриваемых условиях восстановление протекало полно, и уже при температуре 1023 К и выдержке 1 ч (№ 1 в табл. 1), по данным рентгенофазового анализа, получен порошок ниобия (ICDD № 00-016-0001), не содержащий оксидных фаз (рис. 3, рентгенограмма 1). Учитывая, что количество кислорода, обусловленного присутствием на поверхности ниобия естественной оксидной пленки, в порошке с удельной поверхностью 1 м²/г составляет 2.6–3.0 мг (0.26–0.30 мас. %) [36], содержание кислорода в полученных порошках также свидетельствует о полном восстановлении в этих условиях.

Восстановление при более высокой температуре (1073 и 1123 К) также не вызвало затруднений, в то время как при восстановлении в вакууме пентаоксида ниобия парами магния в этом интервале температур на поверхности загрузки образовывалась плотная спеченная корка, препятствующая поступлению паров Mg в объем. Магниетермические порошки, полученные в данных условиях, кроме металлического ниобия, содержали ниобаты составов $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$, $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_{1.67}\text{Nb}_{1.33}\text{O}_5$. Рассчитанное с использованием зависимостей, приведенных в работе [37], давление пара Mg при температуре 1073 К составляет 4132 Па; давление пара Ca в 36 раз меньше — 116 Па. Уменьшение скорости поступления паров восстановителя в зону реакции предотвратило спекание верхнего слоя загрузки.

С увеличением температуры процесса удельная поверхность получаемых порошков уменьшается. Наблюдаемый эффект, главным образом, является следствием ускорения диффузионных процессов с ростом температуры, а не локальным перегревом, обусловленным ускоренным поступлением паров восстановителя в зону реакции. Это подтверждается данными по восстановлению пентаоксида ниобия парами магния при температуре 873–953 К (давление паров Mg 150–500 Па) [26].

Длительность выдержки существенное влияние на удельную поверхность порошков оказала лишь при температуре 1123 К; в данном случае с увеличением выдержки от 1 до 4 ч удельная поверхность уменьшилась примерно на 28% (№ 7 и 9 в табл. 1).

Влияние температуры процесса и времени выдержки на состав и характеристики порошков, полученных восстановлением ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, отражено в табл. 2. После обработки парами кальция порошка ниобата с удельной поверхностью 0.5 м²/г при температуре 1023 К в течение 1 ч (№ 1 в табл. 2) полученный продукт, по данным рентгенофазового анализа, представлял собой исходный ниобат. Некоторый рост удельной поверхно-

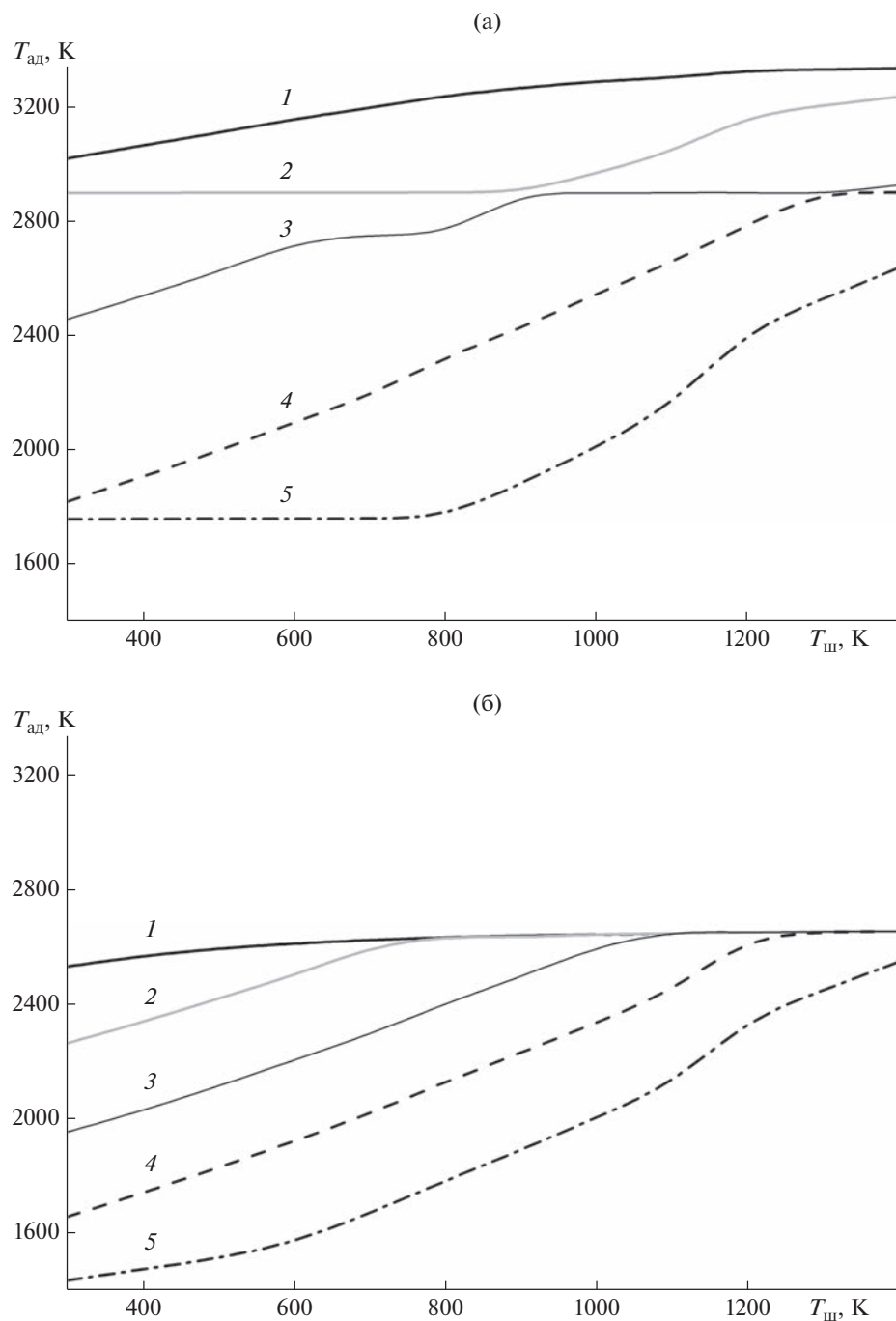


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры восстановления от температуры шихты в системах Nb_2O_5-Ca (а) и $Mg_4Nb_2O_9-Ca$ (б); содержание кальция: стехиометрическое (1), избыток 25 (2), 50 (3), 75 (4), 100% (5).

сти связан с восстановлением поверхностного слоя частиц, как это наблюдалось ранее на начальной стадии восстановления крупных частиц монокристаллического танталата лития парами магния [38]. Даже после увеличения длительности выдержки до 2–4 ч в порошке ниобия присутствовало некоторое количество NbO (ICDD № 04-009-6108) (рис. 3, рентгенограмма 2). Только после

восстановления в течение 6 ч при температуре 1023 К был получен порошок ниобия, не содержащий оксидных фаз (рис. 3, рентгенограмма 3).

Неполное восстановление ниобата не является следствием недостатка кальция. Определенная экспериментально скорость испарения кальция составляла около 0.02 г/мин. Таким образом, для получения стехиометрически необходимого для

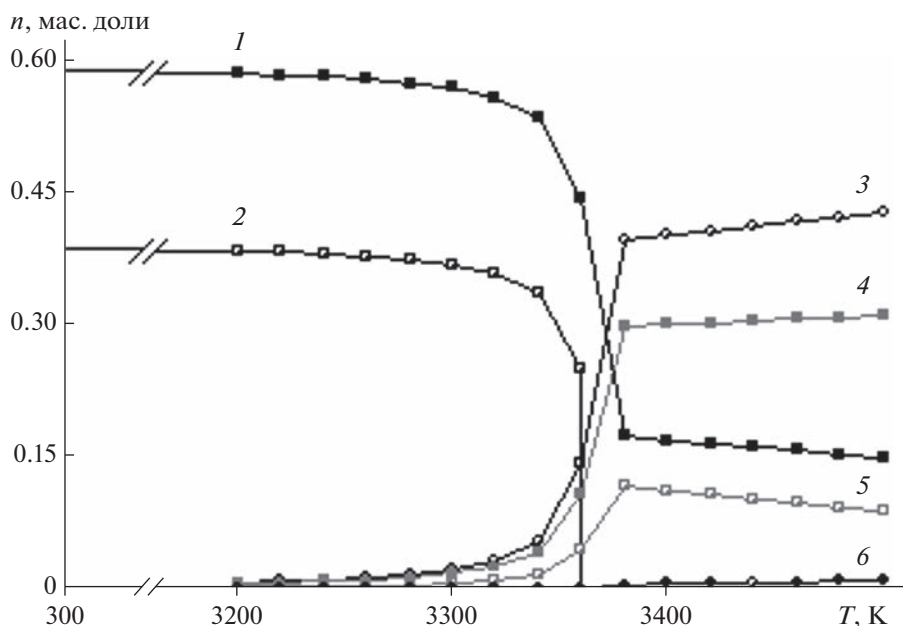


Рис. 2. Равновесные концентрации веществ (n) в системе исходных реагентов $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Ca}$: 1 – $\text{CaO}_{\text{ТВ,Ж}}$, 2 – $\text{Nb}_{\text{ТВ,Ж}}$, 3 – $\text{NbO}_{\text{Г}}$, 4 – $\text{Ca}_{\text{Г}}$, 5 – $\text{NbO}_{\text{Г}}$, 6 – $\text{CaO}_{\text{Г}}$.

восстановления 3.0 г $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ количества паров Ca (1.41 г) необходима 71 мин. Отличие в степени восстановления Nb_2O_5 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, скорее всего, обусловлено разницей в размере частиц порошка прекурсора (0.50 и 2.8 мкм соответственно). Размол исходного порошка ниобата привел к уменьшению среднего размера его частиц до 0.13 мкм. Такой порошок $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ при температуре 1023 K

был восстановлен полностью уже после часовой выдержки (рис. 3, рентгенограмма 4).

Более высокая степень восстановления с ростом температуры, возможно, обусловлена тем, что увеличение скорости поступления паров кальция в зону реакции приводит к росту локальной температуры. Это способствовало нарушению целостности крупных частиц ниобата и, соответственно,

Таблица 1. Характеристики порошков, полученных восстановлением пентаоксида

№	T, К	τ, ч	S, м²/г	CO₂, %	CO₂, мг/м²	V _п , см³/г	d _п , нм	V ₁₀		V ₅		S ₁₀ , %	S ₅ , %
								см³/г	%	см³/г	%		
						поры							
1	1023	1	20	5.5	2.8	0.080	16	0.070	87	0.005	7	53	38
2		2	20	4.2	2.1	0.075	16	0.065	86	0.005	7	54	42
3		6	17	3.5	2.1	0.069	17	0.061	88	0.004	6	45	31
4	1073	1	13	4.5	3.5	0.045	14	0.038	84	0.004	8	56	42
5		2	12	3.6	3.0	0.037	13	0.030	80	0.004	10	63	46
6		6	11	2.7	2.5	0.038	14	0.032	84	0.003	8	55	40
7	1123	1	13	5.5	4.2	0.071	26	0.069	96	0.0003	0.4	13	3.0
8		2	11	3.1	2.8	0.038	14	0.033	87	0.003	7	53	37
9		4	9.4	2.9	3.1	0.033	15	0.028	85	0.003	9	54	39

Примечание. S – удельная поверхность порошка, S_{10} и S_5 – поверхность пор диаметром менее 10 и 5 нм соответственно; CO_2 – концентрация кислорода в порошке; $V_{\text{п}}$, V_{10} и V_5 – общий объем пор, объем пор диаметром более 10 и менее 5 нм соответственно; $d_{\text{п}}$ – средний диаметр пор.

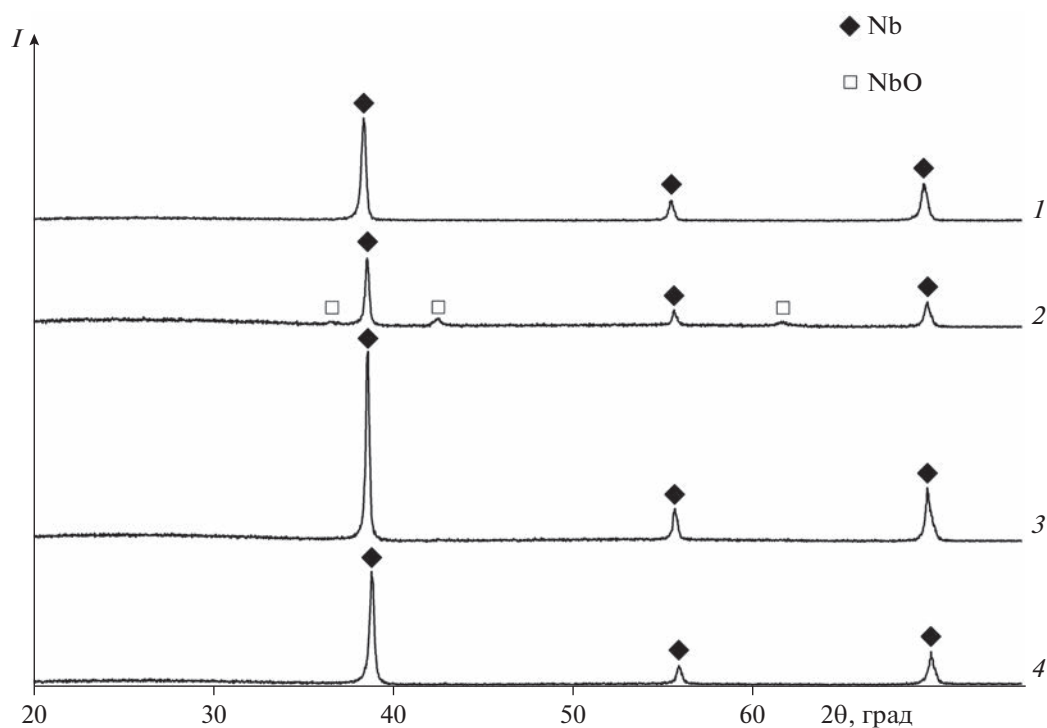


Рис. 3. Рентгенограммы порошков, полученных восстановлением парами кальция при 1023 К пентаоксида ниобия (1) и ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ с удельной поверхностью 0.5 (2, 3) и 11 $\text{м}^2/\text{г}$ (4); продолжительность выдержки: 1 (1, 4), 4 (2), 6 ч (3).

Таблица 2. Характеристики порошков, полученных восстановлением $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

№	T, К	τ, ч	S, м²/г	C _{O₂} , %	C _{O₂} , мг/м²	V _п , см³/г	d _п , нм	V ₁₀		V ₅		S ₁₀ , %	S ₅ , %
								см³/г	%	см³/г	%		
Удельная поверхность Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 0.5 м²/г													
1	1023	1	1.0	—	—	0.002	8.9	0.001	61	0.0003	13	77	44
2		2	36	>15	—	0.051	5.9	0.023	45	0.018	35	85	68
3		4	39	>15	—	0.055	6.1	0.026	47	0.020	35	81	66
4		6	43	14	3.3	0.073	7.3	0.042	58	0.020	27	79	63
5	1073	1	61	>15	—	0.095	6.5	0.046	49	0.028	30	82	61
6		2	52	>15	—	0.077	6.4	0.040	51	0.024	32	81	66
7		4	42	13	3.1	0.074	7.6	0.046	62	0.019	26	76	64
8		6	13	3.0	2.3	0.043	14	0.036	84	0.004	9	58	44
9	1123	1	49	>15	—	0.081	7.5	0.051	63	0.021	26	71	59
10		2	32	10.5	3.3	0.063	7.9	0.039	62	0.016	26	82	67
Удельная поверхность Mg ₄ Nb ₂ O ₉ 11 м²/г													
11	1023	1	28	13	4.6	0.078	11	0.060	78	0.010	13	65	50
12		2	31	12.5	4.0	0.074	11	0.056	76	0.011	14	63	15

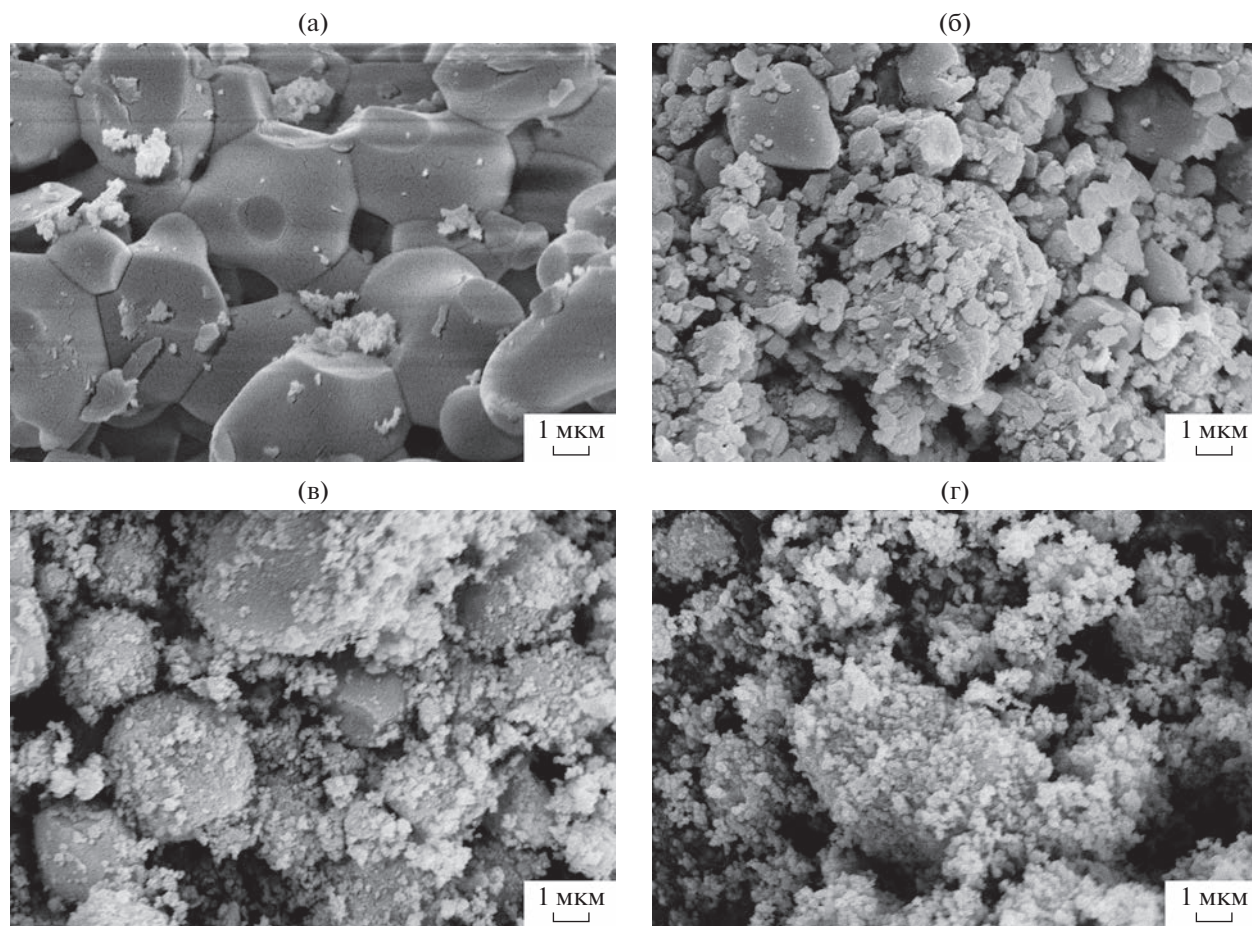


Рис. 4. СЭМ-изображения ниобата магния до (а) и после размола (б) и порошков ниобия, полученных восстановлением исходного ниобата при температуре 1073 К с выдержкой 1 ч (в) и 1123 К с выдержкой 2 ч (г).

повысило степень восстановления. Данное предположение подтверждают СЭМ-изображения восстановливаемых частиц $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ и полученных порошков ниобия (рис. 4).

Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра и изотермы адсорбции–десорбции кальциетермических порошков приведены соответственно на рис. 5 и 6. Видно, что, как и в случае магниетермических порошков [23], общая поверхность порошков определяется суммарной поверхностью пор.

Вид изотерм адсорбции–десорбции порошков, полученных восстановлением Nb_2O_5 (рис. 6, зависимости 1 и 2), аналогичен изотермам порошков ниобия, полученных восстановлением пентаоксида парами магния [27] и соответствует типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры шелевидной формы [39].

Исходя из приведенных данных для порошков из ниобата можно заключить, что уменьшение удельной поверхности с увеличением температуры

восстановления и длительности выдержки происходит за счет снижения количества пор диаметром менее 10 нм. Это объясняет, почему, несмотря на незначительное давление паров кальция в исследованном интервале температуры, удельная поверхность порошков, полученных восстановлением Nb_2O_5 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ при температуре 1073 К, в 3–4 раза меньше удельной поверхности порошков, полученных восстановлением парами магния при 1073–1103 К [23].

Форма петли гистерезиса изотерм адсорбции–десорбции порошков из $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (рис. 6, кривые 3 и 4) несколько отличается от таковой у порошков из пентаоксида (рис. 6, кривые 1 и 2), что является следствием увеличения доли пор меньших размеров и их более узкого распределения по размерам (рис. 7). При этом с повышением температуры восстановления и увеличением длительности выдержки, как уже отмечалось, происходит увеличение доли пор с размерами более 10 нм. Распределение пор в порошке, полученном восстановлением при 1073 К с выдержкой 6 ч (рис. 7, кривая 3), становится таким же, как и в порош-

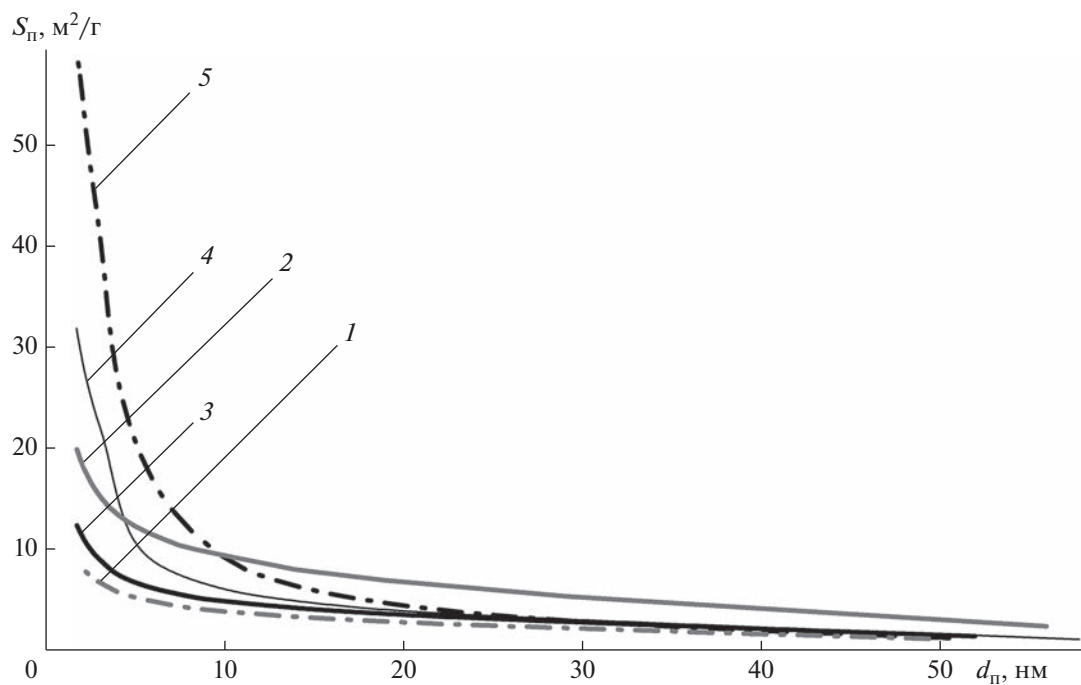


Рис. 5. Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков, полученных восстановлением парами кальция пентаоксида ниобия (1, 2) и ниобата (3–5); удельная поверхность порошков 9.4 (1), 20 (2), 13 (3), 32 (4), 61 м²/г (5).

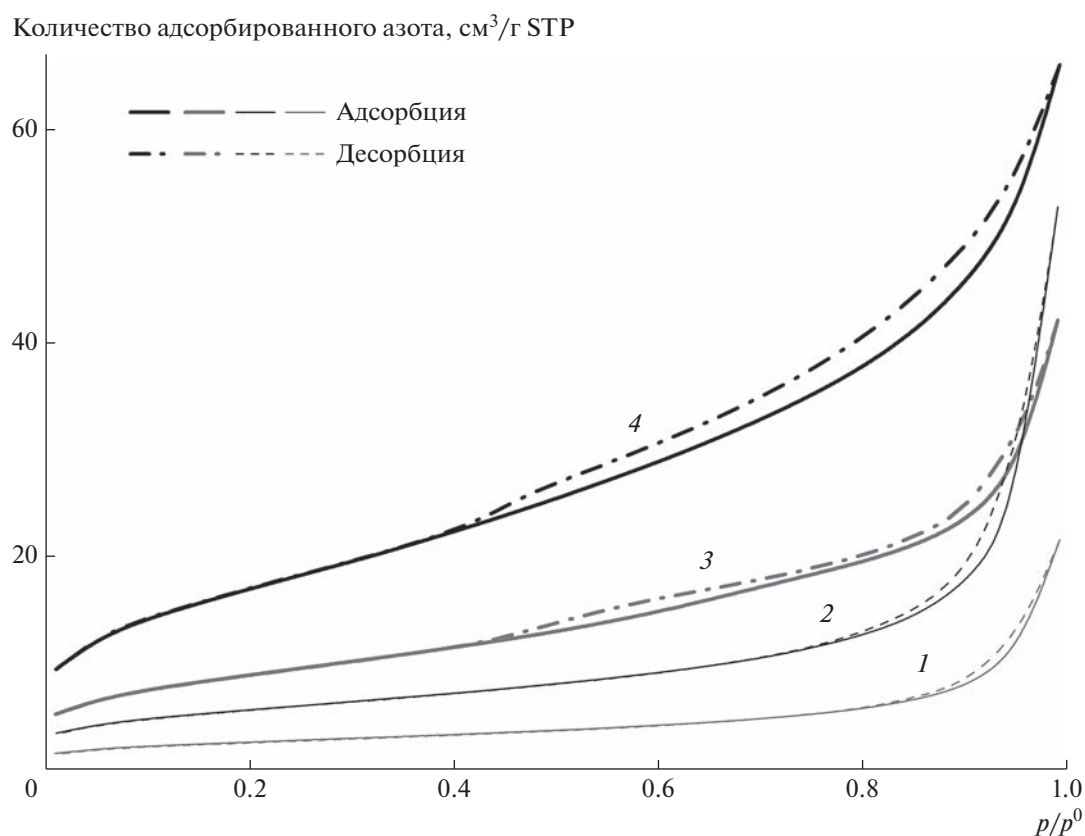


Рис. 6. Изотермы адсорбции-десорбции порошков, полученных восстановлением парами кальция Nb_2O_5 (1, 2) и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (3, 4) (СТР – стандартные температура и давление); удельная поверхность: 9.4 (1), 20 (2), 32 (3), 61 м²/г (4).

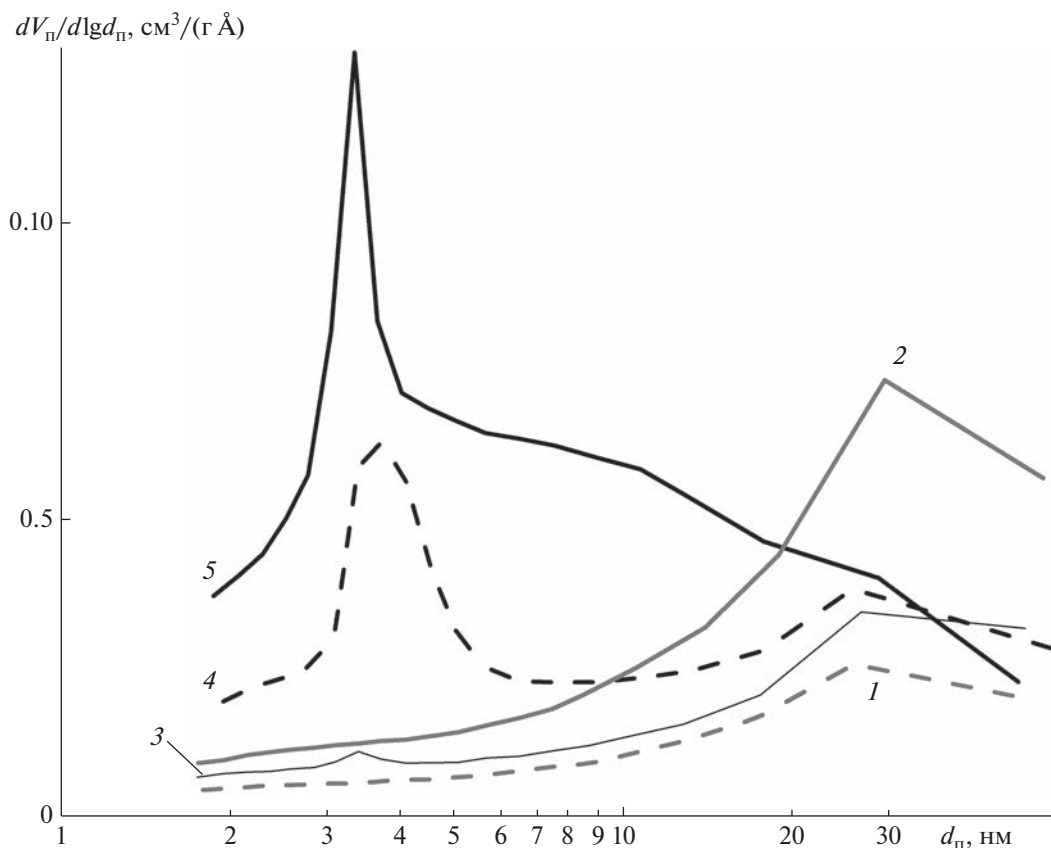


Рис. 7. Распределение пор по размерам в порошках, полученных восстановлением парами кальция пентаоксида ниобия (1, 2) и ниобата (3–5); удельная поверхность 9.4 (1), 20 (2), 13 (3), 32 (4), 61 м²/г (5).

ках, полученных восстановлением пентаоксида (рис. 7, кривые 1, 2).

порошки ниобия с удельной поверхностью 40–50 м²/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическим моделированием с использованием программного комплекса TERRA определена адиабатическая температура восстановления кальцием пентаоксида ниобия и ниобата Mg₄Nb₂O₉, составившая соответственно 3020 и 2525 К. Показано, что при стехиометрическом соотношении реагентов конечный продукт представляет собой ниобий, не содержащий оксиды с низшей валентностью или ниобаты.

Установлено, что в рассматриваемых условиях, несмотря на низкое давление паров кальция, объем пор и удельная поверхность полученных при температуре 1073 К порошков ниобия в несколько раз меньше, чем у магнетермических порошков, полученных восстановлением при температуре 1103 К и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа.

Восстановлением ниобата Mg₄Nb₂O₉ парами кальция при 1073 К в течение 2–4 ч получены

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer V., Störmer H., Gerthsen D. et al. Niobium as New Material for Electrolyte Capacitors with Nanoscale Dielectric Oxide Layers // Proc. VII Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials. (June 1–5, 2003) Nagoya, 2003. P. 1134–1137. <https://doi.org/10.1109/ICPADM.2003.1218623>
2. Pozdeev Y. Comparison of Tantalum and Niobium Solid Electrolytic Capacitors // T.I.C. Bull. 1998. № 94. P. 2–5.
3. Serjak W.A., Scheckter L., Tripp T.B. et al. Niobium, a New Materials for Capacitors // Passive Compon. Ind. 2000. Nov./Dec. P. 17–20.
4. Zillgen H., Stenzel M., Lohwasser W. New Niobium Capacitors with Stable Electrical Parameters // Act. Passive Electron. Compon. 2002. V. 25. P. 147–153. <https://doi.org/10.1080/0882751021000001528>
5. Елютин А.В., Патрикеев Ю.Б., Воробьёва Н.С. и др. Материал для анодов электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов: Пат. 1556420. РФ. Б.И. № 4. С. 92.
6. Grabis J., Munter R., Blagoveshchenskiy Yu. et al. Plasmochemical Process for the Production of Niobium

- and Tantalum Nanopowders // *Proc. Est. Acad. Sci.* 2012. V. 61. № 2. P. 137–145.
<https://doi.org/10.3176/proc.2012.2.06>
7. Исаева Н.В. Плазмохимические порошки тантала и ниобия для производства электролитических конденсаторов // *Перспективные материалы.* 2008. Спец. вып. (5). С. 402–407.
 8. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. и др. Влияние условий натриетермического восстановления на характеристики ниобиевых порошков // *Расплавы.* 2008. № 5. С. 89–94.
 9. Yoon J., Lee G., Hong S. et al. Characteristics of Niobium Powder Used Capacitors Produced by Metallothermic Reduction in Molten Salt // *Curr. Nanosci.* 2014. V. 10. № 1. P. 131–134.
<https://doi.org/10.2174/1573413709666131109003032>
 10. Yoon J., Goto S., Kim B.I. Characteristic Variation of Niobium Powder Produced under Various Reduction Temperature and Amount of Reductant Addition // *Mater. Trans.* 2010. V. 51. № 2. P. 354–358.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009192>
 11. Yoon J. The Fabrication of Niobium Powder by Sodiothermic Reduction Process // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2010. V. 28. № 2. P. 265–269.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.10.009>
 12. Yoon J.S., Cho S.W., Kim Y.S., Kim B.I. The Production of Niobium Powder and Electric Properties of Niobium Capacitors // *Met. Mater. Int.* 2009. V. 15. № 3. P. 405–408.
<https://doi.org/10.1007/s12540-009-0405-0>
 13. Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В. Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления тантала и ниобия из пентаоксидов // *Журн. прикл. химии.* 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 380–385.
 14. Орлов В.М., Сухоруков В.В. Магнийтермическое получение порошков ниобия // *Металлы.* 2010. № 2. С. 16–22.
 15. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Восстановление оксидных соединений ниобия магнием в режиме горения // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 6. С. 604–608.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19050142>
 16. Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6171363.
 17. Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al. Metal Powders Produced by the Reduction of the Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6558447.
 18. Haas D., Schnitter C. Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // *Proc. EMC. Dresden.* 2005.
 19. Schnitter C., Merker U., Michaelis A. New Niobium Based Materials for Solid Electrolyte Capacitors // *Proc. 22nd Capacitor and Resistor Technol. Symp. New Orleans.* 2002. P. 26–31.
 20. Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L. Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide // *J. Metall.* 2013. V. 2013. P. 629341.
<https://doi.org/10.1155/2013/629341>
 21. Park S.J., Hwang S.M., Wang J. et al. Metallic Niobium Powder Reduced by Atmospheric Magnesium Gas with Niobium Pentoxide Powder // *Mater. Trans.* 2021. V. 62. № 1. P. 34–40.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020241>
 22. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // *Докл. АН.* 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.
<https://doi.org/10.7868/S0869565215320146>
 23. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магнийтермических порошков ниобия // *Металлы.* 2016. № 4. С. 20–26.
 24. Хаас Х., Бартманн У., Комя Т., Сато Н., Штарк Х.К. Способ получения ниобиевых и танталовых порошков // *Пат. РФ.* 2397843. 2010. Б.И. № 24.
 25. Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M. et al. Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant // *ISIJ Int.* 2004. V. 44. № 2. P. 285–293.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.285>
 26. Орлов В.М., Киселев Е.Н. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния в интервале 540–680°C // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 12. С. 829–835.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22080097>
 27. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И., Осауленко Р.Н. Порошки ниобия с мезопористой структурой // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2018. Т. 54. № 5. С. 444–449.
<https://doi.org/10.1134/S0044185618050297>
 28. Müller R., Bobeth M., Brumm H. et al. Kinetics of Nanoscale Structure Development During Mg-vapour Reduction of Tantalum Oxide // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145.
<https://doi.org/10.3139/146.101567>
 29. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciothermic Reduction in the Molten CaCl₂ // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
 30. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O. Niobium Powder Synthesized by Calciothermic Reduction of Niobium Hydroxide for Use in Capacitors // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. V. 78. P. 101–109.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.11.014>
 31. Suzuki N., Suzuki R.O., Natsui S., Kikuchi T. Branched Morphology of Nb Powder Particles Fabricated by Calciothermic Reduction in CaCl₂ Melt // *J. Phys. Chem. Solids.* 2017. V. 110. P. 101–109.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.032>
 32. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плаз-

- химических системах // 4 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново, 2005. <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTAPC2005/proc/2-11.pdf>, свободный (дата обращения 12.04.2023).
33. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Термодинамическое моделирование процесса магниетермического восстановления танталатов магния и лития // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 680–684. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15060111>
34. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.
35. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
36. Delheusy M., Stierle A., Kasper N. et al. X-ray Investigation of Subsurface Interstitial Oxygen at Nb/Oxide Interfaces // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 101911. <https://doi.org/10.1063/1.2889474>
37. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
38. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Киселев Е.Н. Особенности формирования пористой структуры порошков тантала и ниобия при магниетермическом восстановлении танталата и ниобата лития // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 986–992. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080114>
39. Sing K.S.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984) // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.

УДК 535.71

ВЛИЯНИЕ СОЛЕГИРУЮЩИХ ИОНОВ НА ИК-ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ Cu^{2+} В КОРУНДЕ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

© 2023 г. А. Н. Романов^{1, *}, Е. В. Хаула¹, А. А. Капустин¹, А. М. Кули-заде², В. Н. Корчак¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: alexey.romanov@list.ru

Поступила в редакцию 16.06.2023 г.

После доработки 12.09.2023 г.

Принята к публикации 12.09.2023 г.

Изучена широкополосная (1000–1600 нм) ИК-фотолюминесценция поликристаллических образцов корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), содержащих примесные ионы меди, а также дополнительные солегирующие ионы элементов в степени окисления 4+: Si^{4+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} . Показано, что интенсивность ИК-фотолюминесценции корунда при легировании только медью весьма незначительна и резко усиливается при дополнительном легировании некоторыми четырехзарядными катионами. Наибольшее усиление ИК-фотолюминесценции примесных ионов Cu^{2+} получено при солегировании катионами Ti^{4+} , Ge^{4+} и Sn^{4+} . По-видимому, эти ионы обеспечивают зарядовую компенсацию при совместном с ионом Cu^{2+} вхождении в кристаллическую решетку корунда и процесс замещения выглядит так: $2\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{M}^{4+}$; $\text{M}^{4+} = \text{Ti}^{4+}$, Ge^{4+} , Sn^{4+} ... Подобным образом вводимые дополнительно в решетку корунда солегирующие четырехзарядные ионы повышают растворимость Cu^{2+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что ведет к усилению фотолюминесценции соответствующего материала.

Ключевые слова: фотолюминесценция, корунд, двухвалентная медь, примесный центр**DOI:** 10.31857/S0002337X23110118, **EDN:** RVZRNП

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы твердотельные лазеры переживают второе рождение. Новое поколение этих лазеров характеризуется высоким КПД и рекордными показателями сверхкоротких и сверхмощных фемтосекундных импульсов, а также возможностью перестройки по длине волны в широком диапазоне. Эти достижения стали возможны благодаря появлению новых оптически-активных материалов, обладающих широкополосной фотолюминесценцией (ФЛ), которая является необходимым условием получения сверхкоротких импульсов и усиления света в широком диапазоне длин волн [1]. Однако существуют области электромагнитного спектра, для которых перестраиваемые лазерные излучатели пока отсутствуют и, в частности, это относится к ближнему ИК-диапазону (1200–1500 нм). Задача поиска новой лазерной среды и новых ионов-активаторов, излучающих в широкой полосе ближнего ИК, является весьма актуальной. Недавно нами была обнаружена ФЛ в ближнем ИК-диапазоне (1100–1600 нм) ряда кристаллических фаз, легированных ионами Cu^{2+} [2].

Это относится к фазам YGaO_3 , YInO_3 и GdInO_3 , содержащим Cu^{2+} в тригонально-бипирамидальной координации, а также к легированному Cu^{2+} корунду. В последнем случае Cu^{2+} находится в тригонально-искаженной октаэдрической координации. Несмотря на то что люминесценция хорошо изучена для тетраэдрически-координированных примесных ионов Cu^{2+} в кристаллах ZnS , CdS , ZnO , $\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ [3–10], а также для Cu^{2+} в плоско-квадратной координации [11–13], ФЛ октаэдрически-координированного катиона Cu^{2+} ранее наблюдалась лишь в матрицах KZnF_3 и K_2ZnF_4 при $T < 20$ К [14–16]. Принято считать, что ФЛ Cu^{2+} в октаэдрической координации маловероятна из-за значительного ян-теллеровского расщепления дважды вырожденного основного электронного состояния 2E_g , которое обуславливает сильное электрон-фононное взаимодействие [14–16]. Поэтому наблюдение широкополосной ИК-ФЛ в легированном медью корунде чрезвычайно интересно как с практической

точки зрения, так и для развития теории оптической спектроскопии примесных центров.

При легировании корунда только лишь ионами Cu^{2+} получается материал со сравнительно слабой интенсивностью ФЛ, которая, однако, усиливается при солегировании некоторыми четырехвалентными ионами, выполняющими, по-видимому, роль зарядового компенсатора.

Целью настоящей работы является установление влияния различных солегирующих примесей на интенсивность ФЛ легированного медью корунда. Предполагается также при помощи рентгеновской дифрактометрии изучить процесс растворения оксидов меди и солегирующих элементов в матрице корунда. Сопоставляя полученные данные, можно вывести закономерную связь структурных изменений кристаллической решетки в процессе легирования с интенсивностью ФЛ получаемого материала. Практически важной стороной этой работы является оптимизация состава оптически активного материала на основе легированного медью корунда с целью его возможного применения в качестве активной среды лазера или оптического усилителя ближнего ИК-диапазона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы корунда, легированные Cu^{2+} и солегированные ионами M^{4+} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}, \text{Si}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}$), готовили нагреванием тщательно перетертой смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ “ос. ч.”, CuO “ос. ч.” и оксида, содержащего ион M^{4+} : TiO_2 , GeO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 . Были приготовлены составы с таким исходным количеством компонентов в шихте, чтобы реализовались атомные отношения $\text{Cu}/\text{Al} = 0.005$ и $\text{M}/\text{Al} = 0.005$. Также были получены образцы, содержащие только медь или только солегирующий элемент в указанных выше количествах. Образец нелегированного корунда был приготовлен нагреванием $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Для получения исследуемых образцов соответствующие компоненты шихты перемешивали, смачивали водой и тщательно перетирали в ступке. Влажную смесь помещали в корундовый тигель, подсушивали в течение суток и нагревали на воздухе со скоростью $25^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1500°C . После 2 ч термообработки при этой температуре печь выключалась и естественным образом остывала до комнатной температуры.

Фазовый состав и параметры кристаллической решетки полученных образцов определяли методом порошковой дифрактометрии с использованием прибора Rigaku Smartlab SE (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$).

Спектры ФЛ в ближнем ИК-диапазоне регистрировались при помощи спектрометра SDH-IV (Solar LS), оснащенного линейным InGaAs-сенсо-

ром G9212-512 (Hamamatsu). Для возбуждения ФЛ использовались полупроводниковые лазерные модули с длиной волны излучения 808 и 820 нм. Полученные спектры корректировались с учетом кривых спектральной чувствительности фотоприемника.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны обзорные дифрактограммы приготовленных образцов легированного корунда. Видно, что основной фазой во всех образцах действительно является корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). В некоторых образцах присутствуют примеси оксидов, содержащих солегирующий элемент (ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2), что обусловлено неполной растворимостью соответствующей солегирующей примеси в решетке корунда.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ примесных центров Cu^{2+} в образцах корунда, легированного только медью, а также легированного медью и солегированного различными четырехзарядными катионами.

Наблюдаемая ФЛ обусловлена оптическим переходом с возбужденного состояния ${}^2T_{2g}$ на основной электронный уровень 2E_g (в обозначениях для неискаженного октаэдрически-координированного катиона Cu^{2+} [17]).

Из рис. 2 видно, что вид спектра ФЛ практически не зависит от длины волны возбуждения и природы солегирующего катиона, что говорит о единственном типе излучающего центра во всех исследованных образцах. Однако интенсивность ФЛ может значительно изменяться при введении солегирующего катиона, причем величина этого изменения зависит от его природы. Так, при солегировании катионами Sn^{4+} и Ge^{4+} интенсивность ФЛ возрастает более чем в 8 раз, в то время как солегирование кремнием практически не влияет на ФЛ. Ниже мы постараемся дать объяснение этому факту.

Увеличение интенсивности ФЛ примесного иона Cu^{2+} при введении солегирующих четырехзарядных катионов можно объяснить зарядовой компенсацией гетеровалентного замещения Al^{3+} на Cu^{2+} , так что совокупный процесс с участием солегирующего иона $2\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{M}^{4+}$ происходит без изменения заряда кристаллической решетки. Действительно, как было показано ранее Блумбергом и др. [18] методом ЭПР, в отсутствие солегирующей примеси медь входит в решетку корунда в основном в виде трехзарядного катиона Cu^{3+} . Это происходит, несмотря на известную малую устойчивость соединений трехвалентной меди, скорее всего, по двум причинам. Во-первых, значение ионного радиуса Cu^{3+} ($R(\text{Cu}^{3+}) = 0.54 \text{ \AA}$ для шестикординированного катиона, к. ч. = 6) очень близко к таковому для Al^{3+} ($R(\text{Al}^{3+}) = 0.535 \text{ \AA}$,

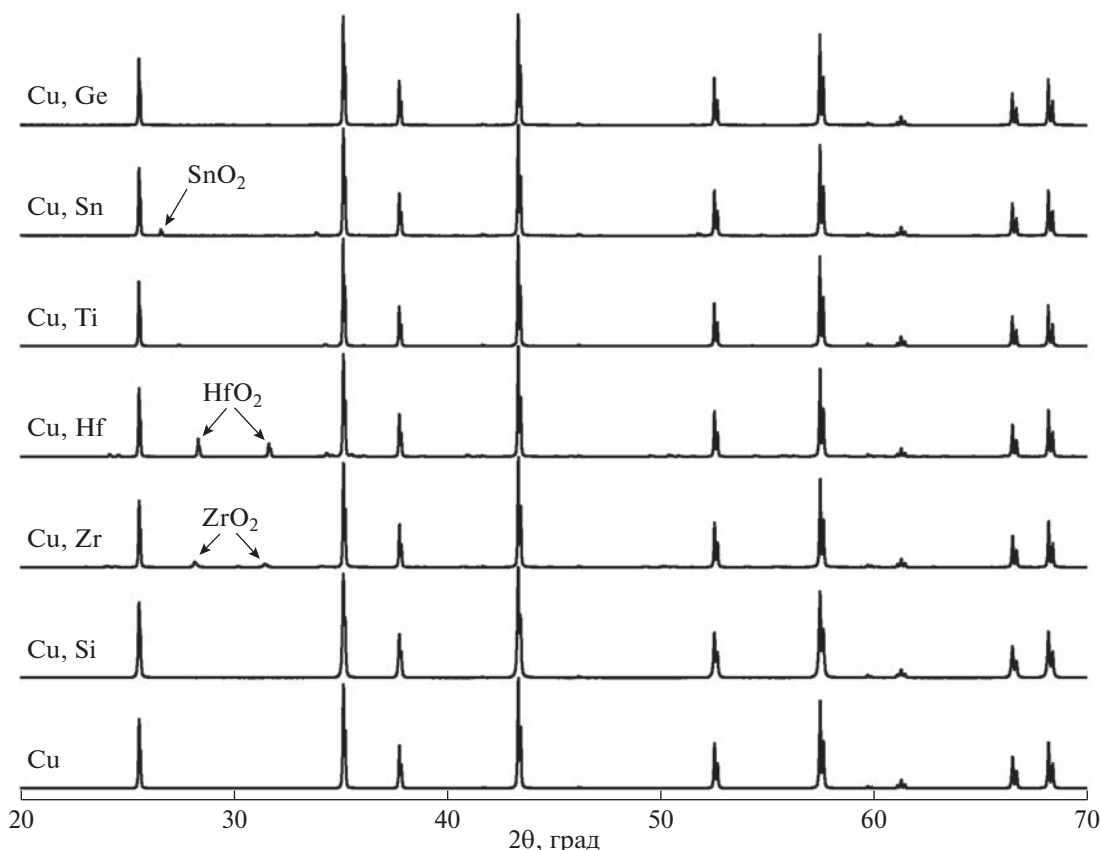


Рис. 1. Дифрактограммы образцов корунда, легированного медью, а также легированного медью и солегирующего различными четырехзарядными катионами (все рефлексы на дифрактограммах принадлежат корунду ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), помимо отмеченных стрелочками с указанием примесной фазы).

к. ч. = 6), в то время как катион Cu^{2+} значительно больше: $R = 0.73 \text{ \AA}$ (здесь и ниже для значений ионных радиусов используются данные [19]). Во-вторых, в отсутствие зарядовой компенсации изовалентное замещение $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{3+}$ идет легче, чем гетеровалентное $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, которое должно сопровождаться в этом случае образованием дефекта в кристаллической решетке. В хорошем соответствии с данными [18] интенсивность ФЛ примесного центра Cu^{2+} в медьсодержащем корунде без солегирующих примесей невелика (рис. 2), поскольку медь находится преимущественно в трехвалентном состоянии.

Введение солегирующих добавок четырехзарядных ионов увеличивает концентрацию ионов Cu^{2+} в медьсодержащих корундах, предоставляя возможность зарядовой компенсации для гетеровалентного замещения Al^{3+} на Cu^{2+} . Как уже говорилось выше, различные катионы M^{4+} увеличивают интенсивность ФЛ Cu^{2+} (а значит, и концентрацию этих ионов в образцах корунда) в различной степени (рис. 2). Разумно предположить, что солегирующие катионы M^{4+} , которые лучше растворяются в решетке корунда, будут в наибольшей степе-

ни увеличивать концентрацию в ней ионов Cu^{2+} и усиливать ФЛ и, наоборот, катионы с небольшой растворимостью будут воздействовать слабо. Действительно, солегирование SiO_2 только незначительно усиливает ФЛ Cu^{2+} в корунде, по-видимому, из-за того, что при замещении Al^{3+} на Si^{4+} последний должен принять 6-координированное положение, что не характерно для кремния. Поэтому следует ожидать, что растворимость SiO_2 в решетке корунда будет низкой, что и подтверждается незначительным влиянием этой добавки на ФЛ Cu^{2+} .

Ионы Zr^{4+} и Hf^{4+} хорошо известны в 6-координированном состоянии, однако они довольно сильно отличаются от Al^{3+} по значению ионного радиуса ($R(\text{Zr}^{4+}) = 0.72 \text{ \AA}$, $R(\text{Hf}^{4+}) = 0.71 \text{ \AA}$; к. ч. = 6), так что относительная разница между их ионными радиусами и $R(\text{Al}^{3+})$ довольно значительна:

$$\delta = \frac{2(R(\text{Zr}^{4+}) - R(\text{Al}^{3+}))}{(R(\text{Zr}^{4+}) + R(\text{Al}^{3+}))} = 0.295,$$

$$\delta = \frac{2(R(\text{Hf}^{4+}) - R(\text{Al}^{3+}))}{(R(\text{Hf}^{4+}) + R(\text{Al}^{3+}))} = 0.281.$$

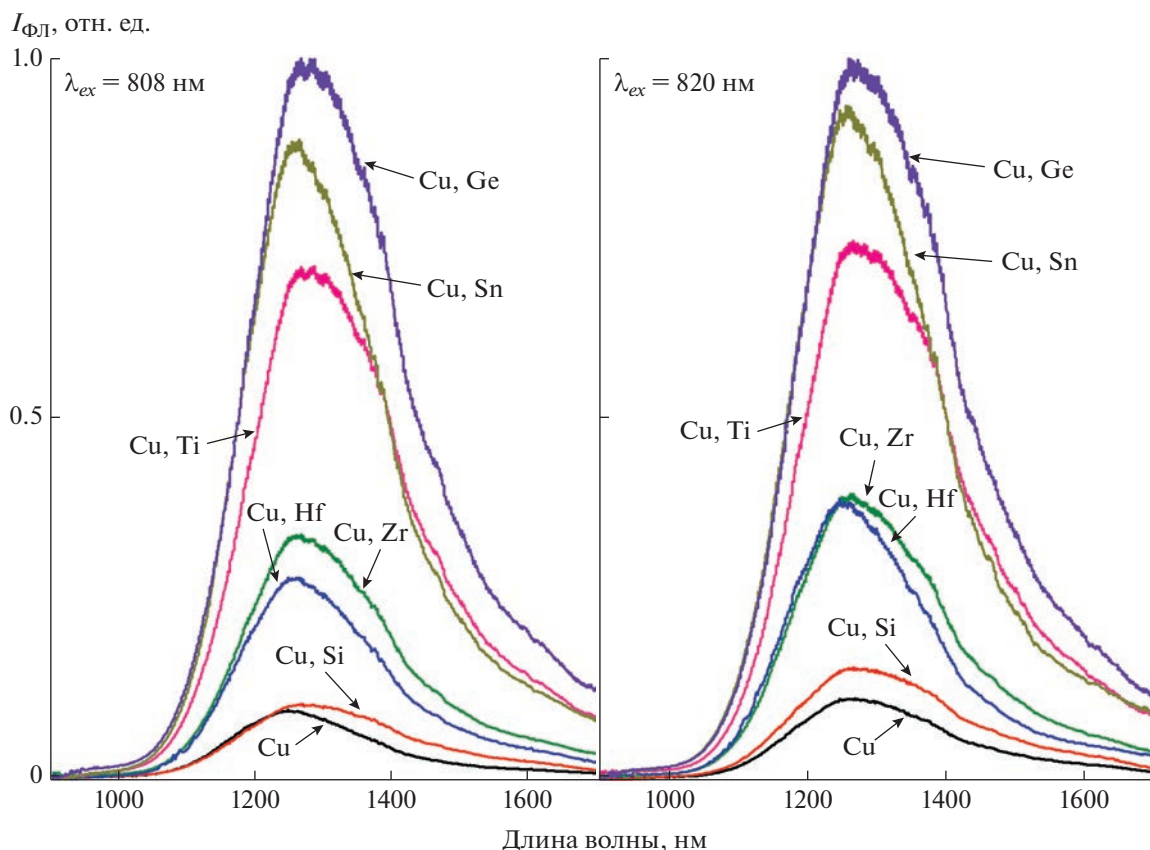


Рис. 2. Спектры ФЛ образцов корунда, легированного медью, а также легированного медью и солегированного различными четырехзарядными катионами, при возбуждении лазерными источниками с длиной волны излучения $\lambda_{ex} = 808$ и 820 нм (спектры получены в одинаковых условиях, их относительная интенсивность отвечает интенсивности фотолюминесценции соответствующих образцов).

По-видимому, это мешает эффективному растворению Zr^{4+} и Hf^{4+} в решетке корунда, что приводит к лишь умеренному усилению этими солегирующими элементами ФЛ Cu^{2+} (рис. 2). На плохую растворимость Zr^{4+} и Hf^{4+} в $\alpha-Al_2O_3$ указывает также присутствие рефлексов непрореагировавших оксидов ZrO_2 и HfO_2 на дифрактограммах образцов корунда, солегиrowанных медью и гафнием или медью и цирконием (рис. 1).

Ионы Ti^{4+} и Ge^{4+} отличаются от Al^{3+} по значению ионного радиуса гораздо меньше: $R(Ti^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$, $R(Ge^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$; к. ч. = 6;

$$\delta = \frac{2(R(Ti^{4+}) - R(Al^{3+}))}{(R(Ti^{4+}) + R(Al^{3+}))} = 0.122,$$

$$\delta = \frac{2(R(Ge^{4+}) - R(Al^{3+}))}{(R(Ge^{4+}) + R(Al^{3+}))} = 0.001.$$

Это позволяет им хорошо растворяться в решетке корунда. Соответственно, введение солегирующих примесей TiO_2 и GeO_2 приводит к сильному увеличению ФЛ Cu^{2+} в корунде. Неяс-

ной является причина столь же сильного влияния солегирующей примеси Sn^{4+} на ФЛ Cu^{2+} , поскольку ионный радиус Sn^{4+} ($R(Sn^{4+}) = 0.69 \text{ \AA}$) довольно сильно отличается от Al^{3+}

$$\delta = \frac{2(R(Ge^{4+}) - R(Al^{3+}))}{(R(Ge^{4+}) + R(Al^{3+}))} = 0.253$$

и вряд ли можно ожидать существенной растворимости Sn^{4+} в решетке корунда. На это же указывает наличие рефлексов непрореагировавшего SnO_2 на дифрактограммах $\alpha-Al_2O_3$, солегиrowанного медью и оловом (рис. 1).

Чтобы лучше понять, как солегирующие примеси влияют на растворимость меди в решетке $\alpha-Al_2O_3$, из данных рентгеновской дифрактометрии были получены постоянные гексагональной решетки (a и c), а также рассчитан объем элементарной ячейки нелегиrowанного корунда. Такие же данные получены для корунда, легированного медью (CuO); корунда, легированного изучаемыми примесями (SiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , TiO_2 , SnO_2 , GeO_2); а также корунда, солегиrowанного медью и пере-

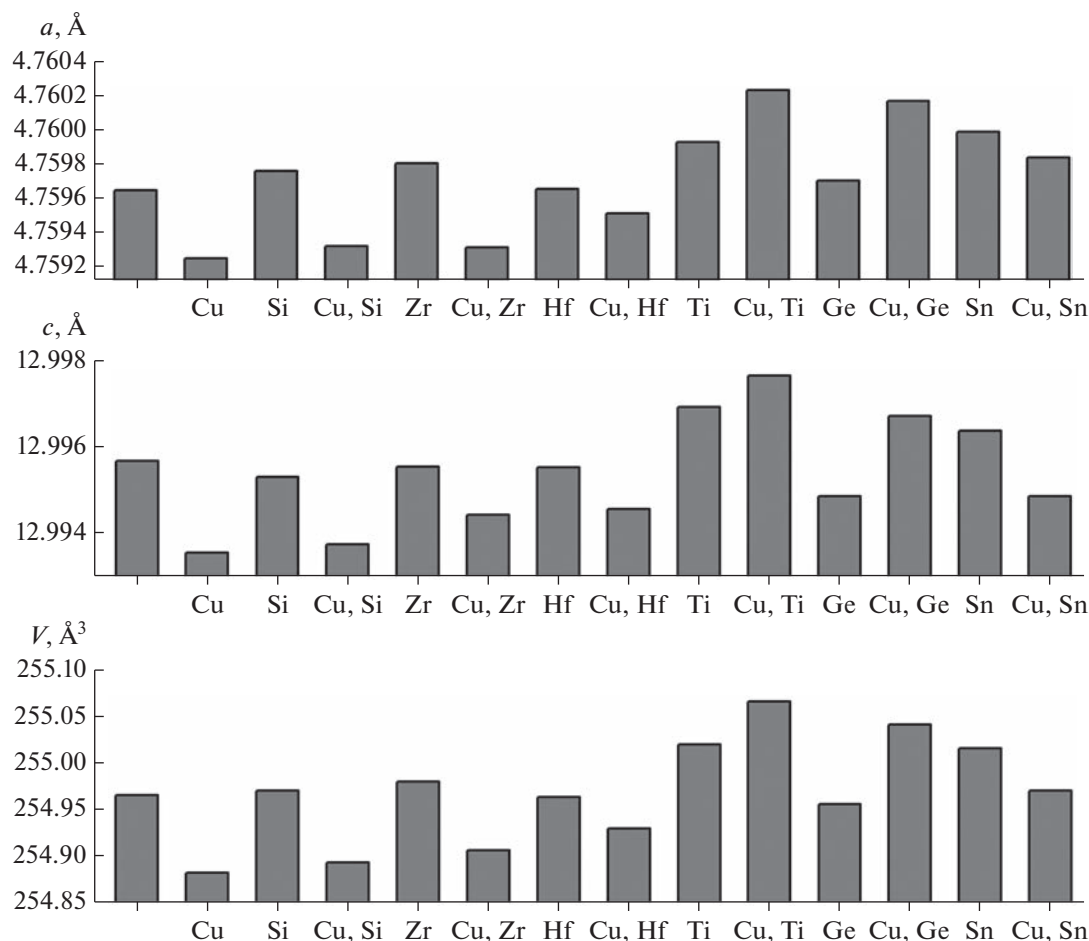


Рис. 3. Параметры и объем гексагональной элементарной ячейки нелегированного корунда, а также корунда, легированного медью, легированного различными четырехзарядными катионами и солегированного медью и рассматриваемыми четырехзарядными катионами.

численными выше примесями. Полученные результаты приведены на рис. 3 в виде диаграммы.

Из рис. 3 видно, что легирование корунда медью приводит к некоторому сжатию кристаллической решетки. Это свидетельствует о том, что, как указывалось выше, медь входит в решетку в виде трехзарядного катиона с малым ионным радиусом. Легирование корунда SiO_2 мало влияет на параметры решетки, а солегирование SiO_2 и медью приводит к сжатию решетки почти такому же, как и в случае легирования только медью. Это указывает на то, что при солегировании SiO_2 медь по-прежнему входит в корунд в виде трехвалентной примеси. Таким образом, можно сделать вывод о том, что кремний мало влияет на растворимость меди в корунде, что хорошо соответствует лишь небольшому усилению люминесценции Cu^{2+} при солегировании SiO_2 (рис. 2).

Введение примесей ZrO_2 и HfO_2 также мало влияет на параметры решетки корунда, что соответствует ранее сделанному выводу о плохой рас-

творимости этих оксидов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Селегирование медью приводит к сжатию решетки, менее выраженному, однако, чем в случае легирования медью или солегирования Cu и Si. Это объясняется, по-видимому, тем, что наряду с Cu^{3+} в решетке корунда появляются также и большие по размеру катионы Cu^{2+} , стабилизируемые за счет зарядовой компенсации четырехвалентными ионами. Увеличение количества Cu^{2+} соответствует умеренному усилению ФЛ в образцах, солегированных медью и Zr или Hf (рис. 2).

Наконец, в образцах корунда, солегированных медью и титаном или германием, наблюдается увеличение параметра решетки корунда как по сравнению с нелегированным образцом, так и по сравнению с образцами, легированными только Ti или Ge. Это свидетельствует о значительном количестве катионов Cu^{2+} , входящих в этом случае в решетку корунда, что соответствует значительному усилению ФЛ при солегировании медь-содержащих корундов примесями TiO_2 и GeO_2 .

Солегиrowание оловом также сильно повышает интенсивность ФЛ медьсодержащих корундов, однако анализ изменения параметров решетки корунда в этом случае малоинформативен и природа этого эффекта остается неясной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что наличие примесных центров Cu^{2+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обуславливает возникновение интенсивной широкополосной ФЛ в ближнем ИК-диапазоне. Однако при легировании медью она входит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ преимущественно в виде трехзарядного катиона Cu^{3+} . Для вхождения меди в решетку корунда в виде фотолюминесцентных двухзарядных катионов Cu^{2+} необходимо солегиrowание четырехзарядными катионами, чтобы обеспечить зарядовую компенсацию процесса гетеровалентного замещения. По эффективности стабилизации Cu^{2+} в решетке $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследованные катионы можно расположить в следующем порядке: $\text{Si}^{4+} < \text{Zr}^{4+}, \text{Hf}^{4+} < \text{Ti}^{4+} < \text{Sn}^{4+} < \text{Ge}^{4+}$. Такая последовательность коррелирует, в целом со способностью рассматриваемых солегиrowующих катионов растворяться в решетке корунда.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ, грант № 23-23-00160).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moncorge R.* Laser Materials Based on Transition Metal Ions // *Opt. Mater.* 2017. V. 63. P. 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.060>
2. *Romanov A.N., Haula E.V., Shashkin D.P., Korchak V.N.* Broadband Near-IR Photoluminescence of Trigonal-Bipyramidal Coordinated Cu^{2+} Impurity Center in YGaO_3 , YInO_3 and GdInO_3 Hexagonal Phases // *J. Lumin.* 2020. V. 228(2A). P. 117652. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117652>
3. *Meijer G.* Infrared Fluorescence of Copper-Activated Zinc Sulphide Phosphors // *J. Phys. Chem. Solids.* 1958. V. 7. № 2–3. P. 153–158.
4. *Broser I., Maier H., Schulz H.-J.* Fine Structure of the Infrared Absorption and Emission Spectra of Cu^{2+} in ZnS and CdS Crystals // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 140. № 6. P. A2135–A2138.
5. *Broser I., Hoffmann A., Heitz R., Thürian P.* Zeeman and Piezospectroscopy of the Cu^{2+} Center in CdS // *J. Lumin.* 1991. V. 48–49. P. 693–697.
6. *Kimpel B.M., Schulz H.-J.* Infrared Luminescence of $\text{ZnO}:\text{Cu}^{2+}$ (d^9) // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. № 12–15. P. 9938–9940.
7. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В., Новиков Г.Ф.* Католюминесценция твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1+0.5x}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSnS}_4$ ($0 < x \leq 0.30$) со структурой кестерита // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 943–947. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20090067>
8. *Один И.Н., Гапанович М.В., Урханов О.Ю., Чукичев М.В., Новиков Г.Ф.* Кристаллографические и люминесцентные характеристики четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и медьдефицитных твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ($0 < x < 0.15$) // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 1. С. 3–9. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010115>
9. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В., Новиков Г.Ф.* Структурные данные и люминесцентные свойства медьдефицитных халькопиритных твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_{0.25}\text{In}_{0.75}\text{Se}_2$ ($0 < x < 0.2$) // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 2. С. 130–136. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21010061>
10. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В., Шилов Г.В., Корчагин Д.В.* Структурные данные и люминесцентные свойства медьдефицитных твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MnSnS}_4$ ($0 < x < 0.10$) на основе четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1045–1049. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21100031>
11. *Pozza G., Ajo D., Chiari G. et al.* Photoluminescence of the Inorganic Pigments Egyptian Blue, Han Blue and Han Purple // *J. Cult. Herit.* 2000. V. 1. № 4. P. 393–398.
12. *Accorsi G., Verri G., Bolognesi M. et al.* The Exceptional Near-Infrared Luminescence Properties of Cuprorivaite (Egyptian Blue) // *Chem. Commun.* 2009. V. 23. P. 3392–3394.
13. *Li Y.-J., Ye S., Wang C.-H. et al.* Temperature-Dependent Near-Infrared Emission of Highly Concentrated Cu^{2+} in $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ Phosphor // *J. Mater. Chem. C.* 2014. V. 2. № 48. P. 10395–10402.
14. *Dubicki L., Krausz E., Riley M.* The First d-d Fluorescence of a Six-Coordinate Copper(II) Ion // *J. Am. Chem. Soc.* 1989. V. 111. № 9. P. 3452–3454.
15. *Dubicki L., Krausz E., Riley M.* Structured d-d Fluorescence from CuF_6^{4-} Doped in Cubic and Tetragonal Perovskites // *Chem. Phys. Lett.* 1989. V. 157. № 4. P. 315–320.
16. *Dubicki L., Riley M., Krausz E.* Electronic Structure of the Copper (II) Ion Doped in Cubic KZnF_3 // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 101. № 3. P. 1930–1938.
17. *Lever A.B.P.* Inorganic Electronic Spectroscopy. 2-nd Edition. Amsterdam: Elsevier, 1984.
18. *Blumberg W.E., Eisinger J., Geschwind S.* Cu^{3+} Ion in Corundum // *Phys. Rev.* 1963. V. 130. № 3. P. 900–909.
19. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.

УДК 536.21+546.161+661.833+546.66

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{1-x-y}Yb_xR_yF_{2+x+y}$ ($R = Tm, Ho$)

© 2023 г. С. В. Кузнецов¹, *, В. А. Конюшкин¹, А. Н. Накладов¹,
П. А. Попов², А. А. Пыненков³, К. Н. Нищев³, А. А. Александров¹

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

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

³Институт физики и химии, Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: kouznetsovsv@gmail.com

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 26.09.2023 г.

Принята к публикации 27.09.2023 г.

Методом Бриджмена в вакууме с использованием фторирующей атмосферы CF_4 выращены монокристаллы твердых растворов $Ba_{1-x-y}Yb_xR_yF_{2+x+y}$ ($R = Tm, Ho$). Определены закономерности изменения коэффициента теплопроводности в диапазоне 50–300 К и показателя преломления от видимого до ИК-диапазона спектра. Теплопроводность полученных твердых растворов при комнатной температуре уменьшается с 3.39 до 1.18 и с 3.11 до 1.18 Вт/(м К) для $R = Tm, Ho$ соответственно при увеличении концентрации иттербия от 2 до 14 мол. %. При повышении содержания гольмия и тулия в твердых растворах происходит постепенное увеличение показателя преломления, а при увеличении длины волны — его постепенное уменьшение.

Ключевые слова: монокристаллы, фториды, твердые растворы, флюоритовая структура, стандарт ап-конверсионной люминесценции

DOI: 10.31857/S0002337X23110088, **EDN:** FSKSZT

ВВЕДЕНИЕ

Ап-конверсионные люминофоры широко применяются в нанотермометрии [1], вакуумметрии [2], биовизуализации [3–7], ап-конверсионных лазерах [8], дозиметрах [9], для увеличения КПД работы солнечных панелей [10–16], защитной маркировки [17–19] и лазерного охлаждения подложек [20]. Для практического использования необходимы эффективные люминофоры на основе порошков и дисперсий с размером частиц от десятков нанометров до десятков микрон, в т.ч. с архитектурой ядро/оболочка. Порошки и дисперсии демонстрируют меньшие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции, чем монокристаллы, по причине увеличения площади поверхности, которая является источником тушения люминесценции. Определение квантового выхода ап-конверсионной люминесценции для дисперсий абсолютным методом с использованием интегрирующей сферы является сложным и трудоемким измерением, не подходящим для экспрессной диагностики. Дополнительной сложно-

стью является нелинейный характер зависимости интенсивности ап-конверсионной люминесценции от плотности мощности накачки из-за протекания двух- и трехфотонных процессов конверсии энергии возбуждения [21–23].

В [24] предложено использование монокристаллов $SrF_2:Yb,Er$ в качестве внешнего стандарта для определения квантовых выходов дисперсий наночастиц. В результате были зарегистрированы сходящиеся, в пределах ошибки измерений, квантовые выходы дисперсии наночастиц абсолютным методом с использованием интегрирующей сферы и относительным методом с использованием монокристалла. Методика внешнего стандарта основана на размещении отполированного монокристалла в кювете с жидкостью с близким показателем преломления. Для учета влияния выделяющегося тепла при возбуждении и реализации процессов люминесценции необходимо выявление закономерностей зависимости коэффициента теплопроводности от температуры. В ряду щелочноземельных фторидов твердые растворы на

основе фторида бария демонстрируют наибольшие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции (10.0% для $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (3 мол. %), Er (2 мол. %) при плотности мощности накачки 490 Вт/см^2). Для пар ионов Yb-Er имеются данные [25, 26], в то время как для пар ионов Yb-Tm и Yb-No опубликованных данных существенно меньше.

Целью представленной работы было определение теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{R}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($\text{R} = \text{Tm}, \text{No}$) для их применения в качестве внешних стандартов ап-конверсионной люминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы выращивали методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумированной камере в графитовых многоканальных тиглях. Скорость кристаллизации определяли на основе соблюдения условий плоского фронта кристаллизации [27]. Для роста использовали фторид бария (бой оптических монокристаллов; Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург), YbF_3 , NoF_3 , TmF_3 (99.99%, ООО «ЛАНХИТ»). Реактивы предварительно переплавляли с фторированием в плоскодонных графитовых тиглях с крышкой (давление CF_4 0.1 атм). Рассчитанные количества реагентов взвешивали, перетирали, затем тщательно перемешивали в агатовой ступке для получения однородного порошка. При образовании расплава проводили фторирование газообразным CF_4 с выдержкой в течение 1 ч для его очистки от кислородсодержащих примесей, гомогенизации и предотвращения пиролизного гидролиза. Скорость опускания тигля составляла 7 мм/ч. После окончания перемещения тигля из горячей зоны в холодную проводили последовательное охлаждение со скоростью 330 К/ч. Были выращены 2 серии монокристаллов: $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), No (0.4 мол. %) и $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Tm (0.4 мол. %).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с CuK_α -излучением. Расчет параметров решетки проводили в программе TOPAS 4.2 ($R_{wp} < 6.7$). Микрофотографии порошков и данные о составе были получены на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) с приставкой для энергодисперсионного анализа (EDX) Oxford Instruments X-MAX 80 мм² (Великобритания).

Показатель преломления определяли методом полного внутреннего отражения на рефрактометре METRICON для трех длин волн (633.5, 969.0 и

1539.5 нм). Точность определения показателя преломления — 0.0005. Разрешение по определению показателя преломления — 0.0003.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К определяли абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Аппаратура и методика измерений описаны в [28, 29]. Погрешность измерений не превышала $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом Бриджмена в вакууме при использовании фторирующей атмосферы CF_4 были выращены монокристаллы $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), No (0.4 мол. %) и $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Tm (0.4 мол. %). От выращенных монокристаллов отрезали диски толщиной 3 мм от начала каждого кристалла, которые затем перемалывали в порошок. Типичные рентгенограммы образцов в сравнении с рентгенограммой BaF_2 (PDF-2 card 00-004-0452) представлены на рис. 1.

Все образцы были однофазными, результаты расчета параметров решетки твердых растворов $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0), No (0.4 мол. %) представлены в табл. 1, твердых растворов $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0), Tm (0.4 мол. %) — в табл. 2.

В ряду $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), No (0.4 мол. %) параметр решетки уменьшается с 6.1777(4) до 6.0920(1) Å при увеличении содержания иттербия. В ряду $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Tm (0.4 мол. %) параметр решетки уменьшается с 6.1800(1) до 6.0936(2) Å при увеличении содержания иттербия. Это объясняется с позиции замещения бария редкоземельным ионом меньшего размера [30] и образованием кластеров R_6F_{37} [31]. Результаты энергодисперсионного анализа выявили (табл. 1, 2), что состав выращенных монокристаллов близок к номинальному составу монокристаллов, что свидетельствует о корректной процедуре выращивания монокристаллов. Состав выращенных монокристаллов с тулием близок к номинальному составу монокристаллов, кроме образцов с малым содержанием тулия, находящимся на уровне ошибки определения.

Результаты измерения показателей преломления образцов $\text{BaF}_2\text{:Yb}$, No и $\text{BaF}_2\text{:Yb}$, Tm в виде полированных дисков на трех длинах волн (633.5, 969 и 1539.5 нм) представлены в табл. 3 и 4 соответственно.

При увеличении содержания РЗЭ показатель преломления монотонно увеличивается в ряду

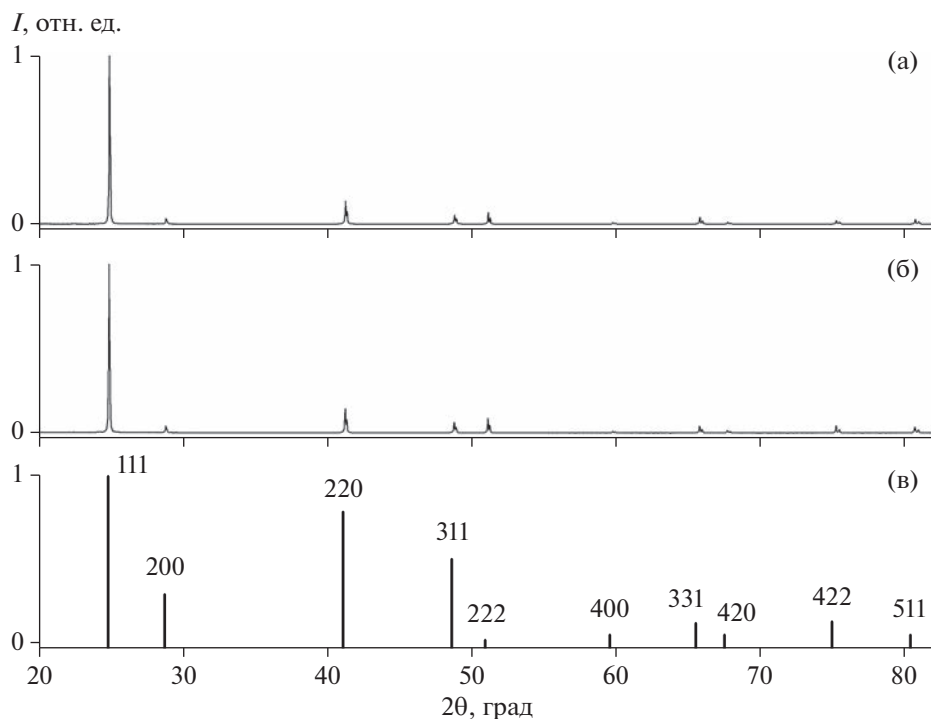


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: $\text{BaF}_2\text{:Yb}(2.0 \text{ мол. } \%), \text{Ho}(0.4 \text{ мол. } \%)$ (а), $\text{BaF}_2\text{:Yb}(2.0 \text{ мол. } \%), \text{Tm}(0.4 \text{ мол. } \%)$ (б) и штрих-рентгенограмма для BaF_2 (PDF-2, карточка № 00-004-0452) (в).

Таблица 1. Результаты расчета параметров решетки и оценки химического состава методом энергодисперсионного анализа для образцов $\text{BaF}_2\text{:Yb, Ho}$

Номинальный состав, мол. %			Состав по EDX, мол. %			$a, \text{\AA}$
Ba	Ho	Yb	Ba	Ho	Yb	
97.6	0.4	2.0	97.2	0.5	2.3	6.1777(4)
95.6	0.4	4.0	95.2	0.4	4.4	6.1656(1)
93.6	0.4	6.0	93.4	0.4	6.3	6.1524(1)
91.6	0.4	8.0	90.9	0.6	8.5	6.1346(3)
89.6	0.4	10.0	89.1	0.3	10.5	6.1205(1)
87.6	0.4	12.0	87.0	0.6	12.5	6.1057(2)
85.6	0.4	14.0	84.8	0.3	14.9	6.0920(1)

Таблица 2. Результаты расчета параметров решетки и оценки химического состава методом энергодисперсионного анализа для образцов $\text{BaF}_2\text{:Yb, Tm}$

Номинальный состав, мол. %			Состав по EDX, мол. %			$a, \text{\AA}$
Ba	Tm	Yb	Ba	Tm	Yb	
97.6	0.4	2.0	98.8	0.1	1.1	6.1800(1)
95.6	0.4	4.0	95.1	0.7	4.2	6.1636(3)
93.6	0.4	6.0	93.1	0.7	6.2	6.1530(1)
91.6	0.4	8.0	91.3	0.4	8.2	6.1362(1)
89.6	0.4	10.0	89.0	0.4	10.7	6.1198(2)
87.6	0.4	12.0	87.6	0.8	11.5	6.1031(4)
85.6	0.4	14.0	85.2	0.6	14.3	6.0936(2)

Таблица 3. Показатели преломления для образцов $\text{BaF}_2\text{:Yb, Ho}$

Содержание РЗЭ	Показатель преломления		
Yb/Ho	633.5 нм	969 нм	1539.5 нм
2.0/0.4	1.4767	1.4723	1.4694
4.0/0.4	1.4812	1.4771	1.4732
6.0/0.4	1.4831	1.4791	1.4757
8.0/0.4	1.4862	1.4816	1.4789
10.0/0.4	1.4893	1.4847	1.4816
12.0/0.4	1.4928	1.4882	1.4848
14.0/0.4	1.4954	1.4909	1.4878

Таблица 4. Показатели преломления для образцов $\text{BaF}_2\text{:Tm, Yb}$

Содержание РЗЭ	Показатель преломления		
Yb/Tm	633.5 нм	969 нм	1539.5 нм
2.0/0.4	1.4779	1.4733	1.4699
4.0/0.4	1.4809	1.4769	1.4732
6.0/0.4	1.4828	1.4786	1.4750
8.0/0.4	1.4852	1.4811	1.4772
10.0/0.4	1.4893	1.4854	1.4813
12.0/0.4	1.4939	1.4928	1.4843
14.0/0.4	1.5006	1.4978	1.4933

$\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Ho (0.4 мол. %): при 633.5 нм от 1.4767 до 1.4954, при 969 нм от 1.4723 до 1.4909 и при 1539.5 нм от 1.4694 до 1.4878. В ряду $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ (2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0, 14.0 мол. %), Tm (0.4 мол. %) показатель преломления также увеличивается: при 633.5 нм от 1.4779 до 1.5006, при 969 нм от 1.4733 до 1.4978 и при 1539.5 нм от 1.4699 до 1.4933.

Результаты измерений теплопроводности монокристаллических образцов твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Ho}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$ в графическом виде представлены на рис. 2, а значения теплопроводности приведены в табл. 5.

Для $T = 300$ К полученные значения $\kappa(x)$ удельно аппроксимируются полиномом третьей степени (x – в мол. %):

$$\kappa(x) = -1.0972 \times 10^{-3} x^3 + 3.7702 \times 10^{-2} x^2 - 0.5156 x + 3.992.$$

Результаты измерений теплопроводности монокристаллических образцов твердых растворов $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$ при температурах 50–300 К в графическом виде представлены на рис. 3, а значения теплопроводности приведены в табл. 6.

Как видно на рис. 3а, имеет место переход от монотонной слабо убывающей зависимости $\kappa(T)$ при малых x к полному исчезновению зависимости теплопроводности от температуры при повышении x до максимальных значений. Очевидно, этот переход связан с разупорядочением флюоритовой структуры матрицы BaF_2 при внесении в нее трехвалентных катионов Yb^{3+} и Tm^{3+} и соответствующим весьма значительным фонон-дефектным рассеянием. При комнатной температуре теплопроводность всех исследованных кристаллов ниже 4 Вт/(м К), что однозначно относит данный твердый раствор к материалам с низкой теплопроводностью. Зависимости теплопроводности данного твердого раствора от содержания иттербия $\kappa(x)$ для различных температур пред-

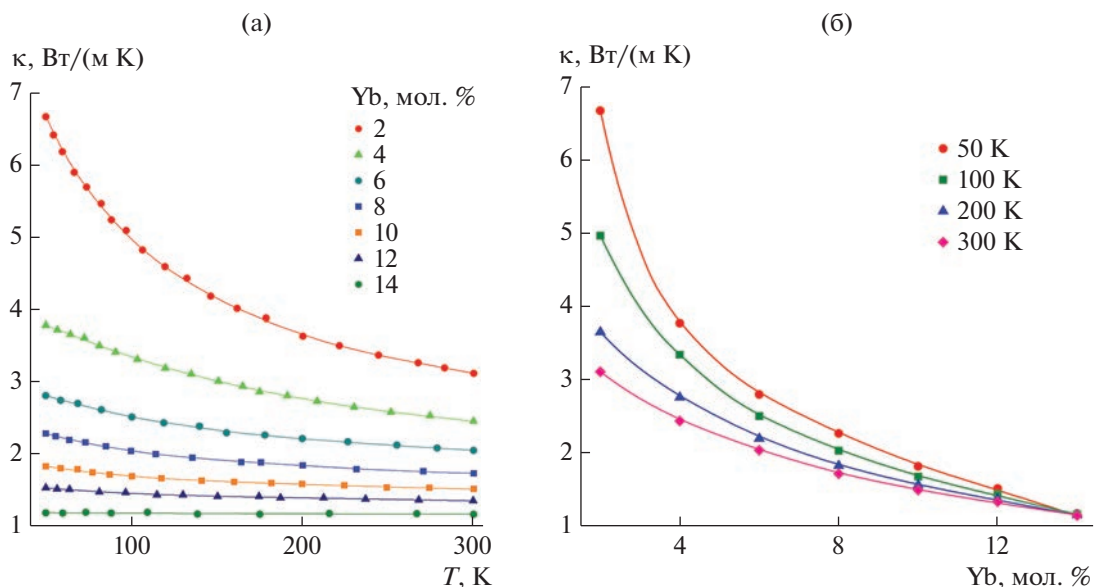


Рис. 2. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Ho}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$.

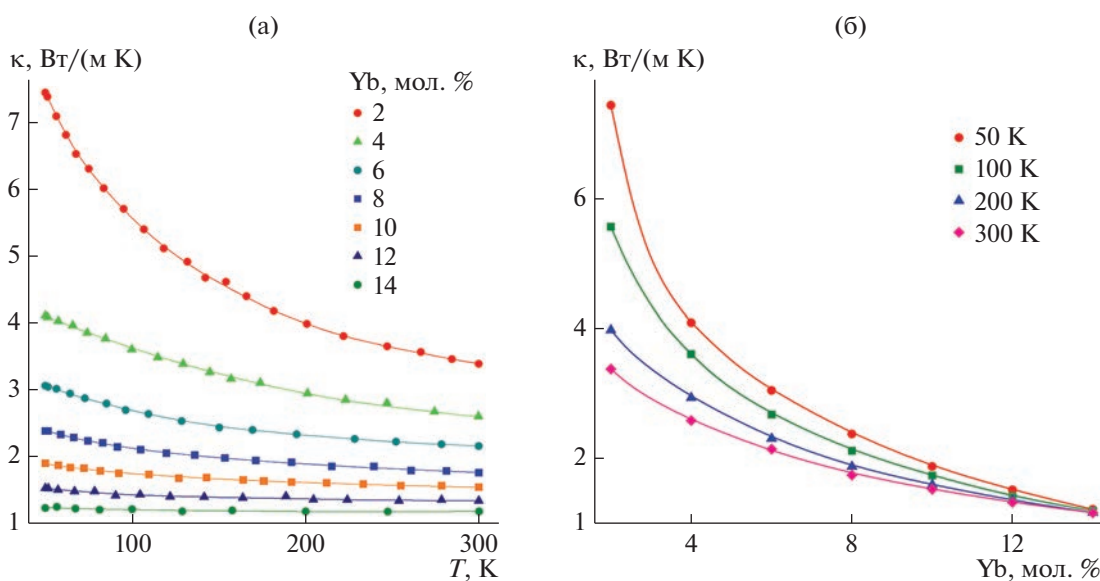


Рис. 3. Температурные (а) и концентрационные (б) зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$.

ставлены на рис. 3б. Имеет место веерообразное взаимное расположение изотерм $\kappa(x)$. Это обстоятельство вместе с пересечением кривых $\kappa(x)$ в одной крайней точке соответствуют ослаблению температурной зависимости теплопроводности с ростом концентрации вплоть до полного ее отсутствия для состава с максимальной концентрацией. Продолжающееся снижение кривых в области $x = 12.0\text{--}14.0$ мол. % предполагает небольшое уменьшение теплопроводности при больших кон-

центрациях раствора. Для комнатной температуры ($T = 300$ K) полученные значения $\kappa(x)$ вполне удовлетворительно аппроксимируются полиномом третьей степени (x – в мол. %):

$$\kappa(x) = -1.1458 \times 10^{-3} x^3 + 4.1518 \times 10^{-2} x^2 - 0.5867x + 4.3943.$$

В работе [32] для твердых растворов $\text{BaF}_2\text{:Yb}$ выявлены похожие закономерности изменения

Таблица 5. Теплопроводность твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Ho}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$ при $x = 0.02\text{--}0.14$ в интервале температур 50–300 К

T, K	$\kappa, \text{Вт}/(\text{м К})$						
	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
50	6.66	3.77	2.80	2.27	1.82	1.52	1.18
60	6.17	3.69	2.73	2.21	1.79	1.50	1.18
70	5.79	3.59	2.67	2.16	1.75	1.48	1.18
80	5.48	3.50	2.61	2.11	1.72	1.47	1.18
90	5.20	3.42	2.55	2.07	1.70	1.45	1.18
100	4.96	3.34	2.50	2.03	1.68	1.44	1.18
110	4.75	3.26	2.46	2.00	1.66	1.43	1.18
120	4.57	3.19	2.42	1.97	1.65	1.42	1.18
130	4.41	3.12	2.39	1.95	1.63	1.42	1.18
140	4.27	3.06	2.35	1.93	1.62	1.41	1.18
150	4.14	3.00	2.32	1.91	1.61	1.40	1.18
160	4.02	2.95	2.29	1.89	1.60	1.40	1.18
170	3.92	2.89	2.26	1.87	1.59	1.39	1.18
180	3.82	2.85	2.24	1.86	1.58	1.39	1.18
190	3.73	2.80	2.22	1.84	1.58	1.38	1.18
200	3.65	2.76	2.20	1.83	1.57	1.38	1.18
210	3.57	2.72	2.18	1.81	1.56	1.38	1.18
220	3.50	2.68	2.16	1.80	1.55	1.37	1.18
230	3.44	2.64	2.15	1.79	1.55	1.37	1.18
240	3.38	2.61	2.13	1.77	1.54	1.36	1.18
250	3.33	2.58	2.12	1.76	1.53	1.36	1.18
260	3.29	2.55	2.10	1.75	1.52	1.36	1.18
270	3.24	2.52	2.08	1.74	1.52	1.35	1.18
280	3.20	2.50	2.07	1.73	1.51	1.35	1.18
290	3.15	2.47	2.05	1.73	1.51	1.34	1.18
300	3.11	2.44	2.04	1.72	1.50	1.34	1.18

Таблица 6. Теплопроводность твердого раствора $\text{Ba}_{0.996-x}\text{Yb}_x\text{Tm}_{0.004}\text{F}_{2.004+x}$ при $x = 0.02\text{--}0.14$ в интервале температур 50–300 К

T, К	κ , Вт/(м К)						
	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14
50	7.44	4.10	3.06	2.39	1.89	1.53	1.23
60	6.90	4.00	2.97	2.32	1.85	1.50	1.23
70	6.46	3.90	2.89	2.26	1.82	1.48	1.22
80	6.13	3.80	2.82	2.21	1.79	1.46	1.22
90	5.83	3.71	2.75	2.16	1.77	1.44	1.21
100	5.57	3.62	2.69	2.13	1.75	1.43	1.21
110	5.32	3.54	2.63	2.09	1.73	1.42	1.20
120	5.11	3.46	2.58	2.06	1.71	1.41	1.20
130	4.92	3.38	2.53	2.03	1.70	1.40	1.19
140	4.75	3.31	2.49	2.01	1.68	1.40	1.19
150	4.61	3.24	2.45	1.98	1.67	1.39	1.19
160	4.46	3.17	2.42	1.96	1.65	1.39	1.19
170	4.33	3.11	2.39	1.94	1.64	1.38	1.18
180	4.20	3.05	2.37	1.92	1.63	1.38	1.18
190	4.09	3.00	2.34	1.91	1.62	1.37	1.18
200	3.99	2.95	2.32	1.89	1.61	1.37	1.18
210	3.90	2.90	2.30	1.87	1.60	1.36	1.18
220	3.82	2.85	2.28	1.86	1.60	1.36	1.18
230	3.75	2.81	2.26	1.84	1.59	1.35	1.18
240	3.69	2.78	2.24	1.83	1.58	1.35	1.18
250	3.63	2.74	2.22	1.82	1.57	1.35	1.18
260	3.58	2.71	2.21	1.81	1.56	1.35	1.18
270	3.53	2.68	2.19	1.80	1.56	1.34	1.18
280	3.48	2.65	2.18	1.78	1.55	1.34	1.18
290	3.43	2.62	2.17	1.77	1.55	1.34	1.18
300	3.39	2.60	2.16	1.76	1.54	1.34	1.18

теплопроводности от содержания иттербия. При температуре 300 К для образца с концентрацией иттербия 3 мол. % была зафиксирована теплопроводность 2.9 Вт/(м К), что сопоставимо с определенными в нашей работе величинами 2.44 и 2.60 Вт/(м К) при содержании иттербия 4 мол. % при легировании гольмием и тулием соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Бриджмена выращены монокристаллы твердых растворов $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{R}_y\text{F}_{2+x+y}$ ($\text{R} = \text{Tm}, \text{Ho}$) с высоким оптическим качеством. Параметр решетки закономерно уменьшается из-за образования кластеров R_6F_{37} и замещения катиона бария катионами РЗЭ, которые обладают меньшими ионными радиусами. Химический состав монокристаллов близок к номинальному.

Изменения показателя преломления происходят закономерным образом: увеличение при повышении содержания гольмия и тулия в твердых растворах. Теплопроводность твердых растворов $\text{BaF}_2\text{:Yb,Tm}$ и $\text{BaF}_2\text{:Yb,Ho}$ при комнатной температуре уменьшается с 3.39 до 1.18 и с 3.11 до 1.18 Вт/(м К) при увеличении концентрации иттербия от 2 до 14 мол. %.

Выявленные закономерности изменения теплопроводности, а также показателя преломления позволяют подобрать растворители и материалы кювет для проведения экспериментов по оценке квантовых выходов ап-конверсионной люминесценции методом сравнения со стандартом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование проведено при поддержке гранта РЦНИ (РФФИ) 21-53-12017.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН, ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ФГБОУ ВО БГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brites C.D.S., Marin R., Suta M., Carneiro Neto A.N., Ximendes E., Jaque D., Carlos L.D. Spotlight on Luminescence Thermometry: Basics, Challenges, and Cutting-Edge Applications // *Adv. Mater.* 2023. V. 35. P. 2302749. <https://doi.org/10.1002/adma.202302749>
2. Runowski M., Marciniak J., Grzyb T., Przybylska D., Shyichuk A., Barszcz B., Katrusiak A., Lis S. Lifetime Nanomanometry – High-Pressure Luminescence of Up-Converting Lanthanide Nanocrystals – $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ // *Nanoscale*. 2017. V. 9. P. 16030–16037. <https://doi.org/10.1039/C7NR04353H>
3. Przybylska D., Ekner-Grzyb A., Grześkowiak B.F., Grzyb T. Upconverting SrF_2 nanoparticles doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ Ions – Optimisation of Synthesis Method, Structural, Spectroscopic and Cytotoxicity Studies // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. P. 8669. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45025-1>
4. Sun L., Wei R., Feng J., Zhang H. Tailored Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles and their Promising Bioapplication Prospects // *Coord. Chem. Rev.* 2018. V. 364. P. 10–32. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.03.007>
5. Wolfbeis S. An Overview of Nanoparticles Commonly Used in Fluorescent Bioimaging // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 4743–4768. <https://doi.org/10.1039/C4CS00392F>
6. Pominova D.V., Ryabova A.V., Romanishkin I.D., Grachev P.V., Burmistrov I.A., Kuznetsov S.V. Multifunctional Upconversion Nanoparticles Based on NaYbF_4 for Laser Induced Heating, Non-Contact Temperature Sensing and Controlled Hyperthermia with Use of Pulsed Periodic Laser Excitation // *Saratov Fall Meeting 2017: Optical Technologies in Biophysics and Medicine XIX, SPIE*. 2018. P. 334–340. <https://doi.org/10.1117/12.2312484>
7. Weissleder R. A Clearer Vision for in vivo Imaging // *Nat. Biotechnol.* 2001. V. 19. P. 316–317. <https://doi.org/10.1038/86684>
8. Janani K., Gayathri E., Vijayatha V., Ramasubramanian S., Thiyagarajan P. Emission Colour Tuning in $\text{KLnF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ Phosphor // *J. Rare Earths*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.02.014>
9. Arnold M., Katzmann J., Naik A., Görne A. L., Härtling T., George J., Schuster C. Investigations on Electron Beam Irradiated Rare-Earth Doped SrF_2 for Application as Low Fading Dosimeter Material: Evidence for and DFT Simulation of a Radiation-Induced Phase // *J. Mater. Chem. C*. 2022. V. 10. P. 11579–11587. <https://doi.org/10.1039/D2TC01773C>
10. Madirov E.I., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Bergfeldt T., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Kuznetsov S.V., Turshatov A. An up-Conversion Lumiphore with High Quantum Yield and Brightness Based on $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Single Crystals // *J. Mater. Chem. C*. 2021. V. 9. P. 3493–3503. <https://doi.org/10.1039/D1TC00104C>
11. Yagoub M.Y.A., Swart H.C., Coetsee E. Structural, Surface and Luminescent Properties of $\text{SrF}_2:\text{Eu}$ Annealed Thin Films // *Vacuum*. 2021. V. 191. P. 110362. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110362>
12. Przybylska D., Grzyb T. Synthesis and up-Conversion of Core/Shell $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ Nanoparticles under 808, 975, and 1532 nm Excitation Wavelengths // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 831. P. 154797. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154797>
13. Ryszczyńska S., Grzyb T. NIR-to-NIR and NIR-to-Vis up-Conversion of $\text{SrF}_2:\text{Ho}^{3+}$ Nanoparticles under 1156 nm Excitation // *Methods Appl. Fluoresc.* 2022. V. 10. P. 024001. <https://doi.org/10.1088/2050-6120/ac4999>
14. Richards B.S., Hudry D., Busko D., Turshatov A., Howard I.A. Photon Upconversion for Photovoltaics and Photocatalysis: a Critical Review: Focus Review // *Chem. Rev.* 2021. V. 121. P. 9165–9195. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00034>
15. Radzhabov E.A., Shendrik R.Yu. Upconversion of infrared radiation in Er^{3+} -doped alkaline-earth fluorides // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. P. 1752–1757. <https://doi.org/10.1134/S0030400X20110211>
16. Karimov D.N., Demina P.A., Koshelev A.V., Rocheva V.V., Sokovikov A.V., Generalova A.N., Zubov V.P., Khaydukova E.V., Koval'chuk M.V., Panchenko V.Ya. Upconversion Nanoparticles: Synthesis, Photoluminescence Properties, and Applications // *Nanotechnol. Russ.* 2020. V. 15. P. 655–678. <https://doi.org/10.1134/S1995078020060117>
17. Liu X., Ji Q., Hu Q., Li C., Chen M., Sun J., Wang Y., Sun Q., Geng B. Dual-mode Long-Lived Luminescence of Mn^{2+} -Doped Nanoparticles for Multilevel Anticounterfeiting // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 30146–30153. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b09612>
18. Li J., Xia D., Gao M., Jiang L., Zhao S., Li G. Invisible Luminescent Inks and Luminescent Films Based on Lanthanides for Anti-Counterfeiting // *Inorg. Chim. Acta*. 2021. V. 526. P. 120541. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120541>
19. Woidasky J., Sander I., Schau A., Moesslein J., Wendler P., Wacker D., Gao G., Kirchenbauer D., Kumar V., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A., Wiethoff S., Lang-Koetz C. Inorganic Fluorescent Marker Materials for Identification of Post-Consumer Plastic Packaging // *Resour. Conserv. Recycl.* 2020. V. 161. P. 104976. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104976>
20. Dobretsova E.A., Xia X., Pant A., Lim M.B., De Siena M.C., Boldyrev K.N., Molchanova A.D., Novikova N.N., Klimin S.A., Popova M.N., Chen Y., Majumdar A., Gamelin D.R., Pauzauskie P.J. Hydrothermal synthesis of $\text{Yb}^{3+}:\text{LuLiF}_4$ Microcrystals and Laser Refrigeration of $\text{Yb}^{3+}:\text{LuLiF}_4/\text{Silicon-Nitride}$ Composite Nanostructures // *Laser Photon. Rev.* 2021. V. 15. P. 2100019. <https://doi.org/10.1002/lpor.202100019>

21. *Bloembergen N.* Solid State Infrared Quantum Counters // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 2. P. 84–85. N. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.84>
22. *Ovsyankin V.V., Feofilov P.P.* Mechanism of Summation of Electronic Excitations in Activated Crystals // *JETP Lett.* 1966. V. 3. P. 322–323.
23. *Auzel F.E.* Materials and Devices Using Double-Pumped-Phosphors with Energy Transfer // *Proc. IEEE.* 1973. V. 61. P. 758–786. <https://doi.org/10.1109/PROC.1973.9155>
24. *Madirov E., Busko D., Cardona F.A., Hudry D., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Alexandrov A.A., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A.* Comparison of Quantum Yield of Upconversion Nanocrystals Determined by Absolute and Relative Methods // *Adv. Photonics Res.* 2023. V. 4. № 4. P. 2200187. <https://doi.org/10.1002/adpr.202200187>
25. *Monks M.-J., Würth C., Kemnitz E., Resch-Genger U.* Dopant Ion Concentration-Dependent Upconversion Luminescence of Cubic $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Nanocrystals Prepared by a Fluorolytic Sol–Gel Method // *Nanoscale.* 2022. V. 14. P. 11590–11599. <https://doi.org/10.1039/D2NR02337G>
26. *Kuznetsov S., Ermakova Y., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A.* Upconversion quantum yields of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ sub-micron particles prepared by precipitation from aqueous solution // *J. Mater. Chem.* 2018. V. 6. P. 598–604. <https://doi.org/10.1039/C7TC04913G>
27. *Kuznetsov S.V., Fedorov P.P.* Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ Solid Solutions // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 13. P. 1434–1458. <https://doi.org/10.1134/S0020168508130037>
28. *Попов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: Десяточка, 2012. 210 с.
29. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.Ch., Sorokin N.I., Fedorov P.P.* Thermal Conductivity and Expansion of PbF_2 Single Crystals // *Ionics.* 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
30. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
31. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита // *Кристаллография.* 1992. Т. 37. № 5. С. 1210–1219.
32. *Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т.* Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ // *Докл. РАН.* 2008. Т. 421. № 2. С. 183–185.

УДК 539.21

ЭФФЕКТ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ МЕМБРАННОЙ ФОЛЬГИ СПЛАВА Pd–4 ат. % In–1 ат. % Ru: СОРБЦИЯ И ВОДОРОДОПРОНИЦАЕМОСТЬ

© 2023 г. В. М. Иевлев¹, *, К. А. Солнцев¹, С. В. Горбунов¹, Н. Р. Рошан¹,
В. С. Касьянов¹, Н. Б. Морозова¹, А. И. Донцов¹

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

*e-mail: rnileme@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2023 г.

После доработки 15.09.2023 г.

Принята к публикации 16.09.2023 г.

Методами циклической вольтамперометрии, оже-электронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследовано влияние ультразвуковой обработки поверхности мембранной фольги твердого раствора системы Pd–In–Ru на сорбцию водорода и водородопроницаемость. Показано, что такая обработка приводит к увеличению сорбции водорода в приповерхностный слой фольги при сохранении величины ее водородопроницаемости. Установлено, что ультразвуковая обработка позволяет сохранить без изменений морфологию, состав и структуру фольги.

Ключевые слова: твердый раствор Pd–4 ат. % In–1 ат. % Ru, тонкая фольга, очистка поверхности, ультразвуковая обработка, вольтамперометрия, оже-электронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, водородопроницаемость

DOI: 10.31857/S0002337X23110052, EDN: WVHLII

ВВЕДЕНИЕ

Мембраны на основе Pd имеют высокую селективность по водороду и водородопроницаемость. Чтобы уберечь эти мембраны от отравления серой и избежать фазовых переходов в системе Pd–H при низкой температуре [1], а также повысить водородопроницаемость и термостойкость, был проведен ряд исследований, направленных на разработку оптимизированных Pd-сплавов.

В [2, 3] установлено, что для изготовления мембран перспективны сплавы трехкомпонентной системы Pd–In–Ru, введение рутения в систему Pd–In повышает предел прочности на разрыв и практически не снижает водородопроницаемость сплавов.

Исследования [2, 4–10] показали возможность использования легированных сплавов для изготовления высокоэффективных мембран глубокой очистки водорода [3, 11–15], для разработки мембранно-интегрированных реакторов [16–18].

Цель данной работы – установить эффективность ультразвуковой (УЗ) обработки в очистке поверхности мембранной фольги твердого раствора Pd–4 ат. % In–1 ат. % Ru, полученной методом прокатки. Основанием к выбору состава служили: стабильность структуры [12], высокая водородопроницаемость [13], механические характеристики [8],

высокая стойкость к агрессивным газам (CH₄, CO, CO₂) [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы фольги толщиной 70 мкм были изготовлены способом многостадийной холодной прокатки. С учетом особой роли поверхности мембраны в процессе переноса водорода необходимо обеспечить ее высокой чистоты [19–21].

Контроль структуры и фазового состава фольги проводили методом рентгеновской дифрактометрии¹ (ARL X'TRA). Морфологию поверхности исходной фольги и после обработки исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver Pro EC). Элементный состав поверхности образцов исследовали методом оже-электронной спектроскопии (анализатор DESA-100). Сопоставлены результаты следующих вариантов очистки: I – промывание в УЗ-ванне с ацетоном в течение 30 мин с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 30 мин; II – промывание в УЗ-ванне с ацетоном в течение 120 мин с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 60 мин; III – промывание в УЗ-ванне

¹ ЦКПНО, ФГБОУ ВО «ВГУ».

с ацетоном в течение 180 мин с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 60 мин; IV — промывание в УЗ-ванне с ацетоном в течение 240 мин с последующим промыванием в дистиллированной воде в течение 60 мин.

Оценку эффективности обработки фольги проводили методом циклической вольтамперометрии [22, 23] по степени чувствительности к циклированию потенциала, проявляющейся в локальном повышении тока в области 0.1–0.5 В, соответствующей ионизации водорода [24], и комплексного параметра сорбции (K_D , моль/(см² с^{1/2})) [24, 25]. Поскольку образцы имеют толщину более 10 мкм и атомарный водород не проходит сквозь фольгу за время проведения эксперимента, в рамках используемой модели нет возможности определить коэффициент диффузии атомарного водорода D .

Удельную водородопроницаемость измеряли на экспериментальной установке с использованием высокотемпературной рабочей ячейки, схемы и принцип действия которых представлены в работе [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы на рис. 1 характеризуют исходную структуру фольги после прокатки (1) и после УЗ-обработки (2). Из них следует, что фольга имеет однофазную структуру твердого раствора с

текстурой $\langle 001 \rangle$, УЗ-обработка не приводит к изменению фазового состава и структуры фольги.

Морфологию поверхности фольги характеризуют АСМ-изображения на рис. 2 до (а) и после обработки в режиме IV (б). Шероховатость исходной поверхности находится в пределах 30 нм, средняя высота рельефа на разных участках поверхности — 150–200 нм, максимальная высота — около 300 нм. Рельеф поверхности отражает следы деформации, а также наличие других артефактов процессов термообработки и прокатки. Шероховатость поверхности после очистки находится в пределах 40 нм, средняя высота рельефа на разных участках поверхности — 120–150 нм, максимальная высота — около 250 нм. Таким образом, УЗ-обработка приводит к удалению части артефактов процесса прокатки с поверхности фольги.

На рис. 3 представлен профиль распределения элементов по глубине приповерхностного слоя, построенный по данным оже-электронной спектроскопии. Элементный состав (ат. %) неочищенной поверхности (рис. 3а) следующий: Pd — 42, С — 31, S — 15, O — 7, N — 5. Переходы, соответствующие атомам индия и рутения, не выявлены, что можно объяснить наличием на поверхности фольги артефактов прокатки и небольшим, в сравнении с выявленными элементами, коэффициентом выхода электронов индия и рутения. На глубине 300–500 нм элементный состав (ат. %) следующий: Pd — 91, In — 4, Ru — 1, O — 4, С — 4.

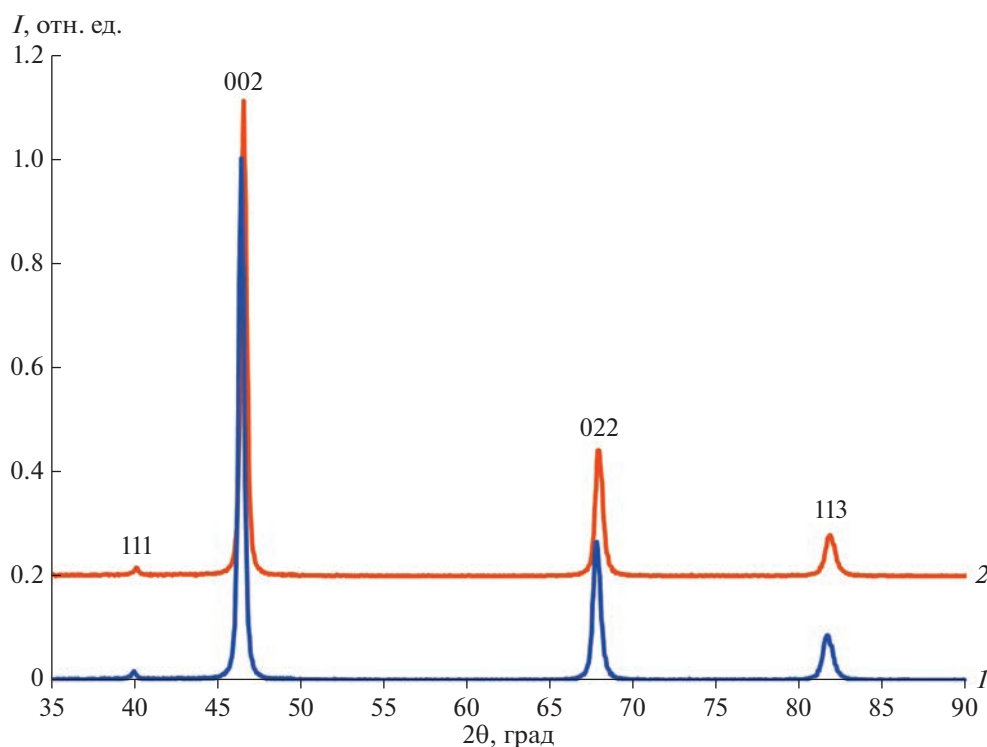


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходного образца фольги (1) и после УЗ-обработки (2).

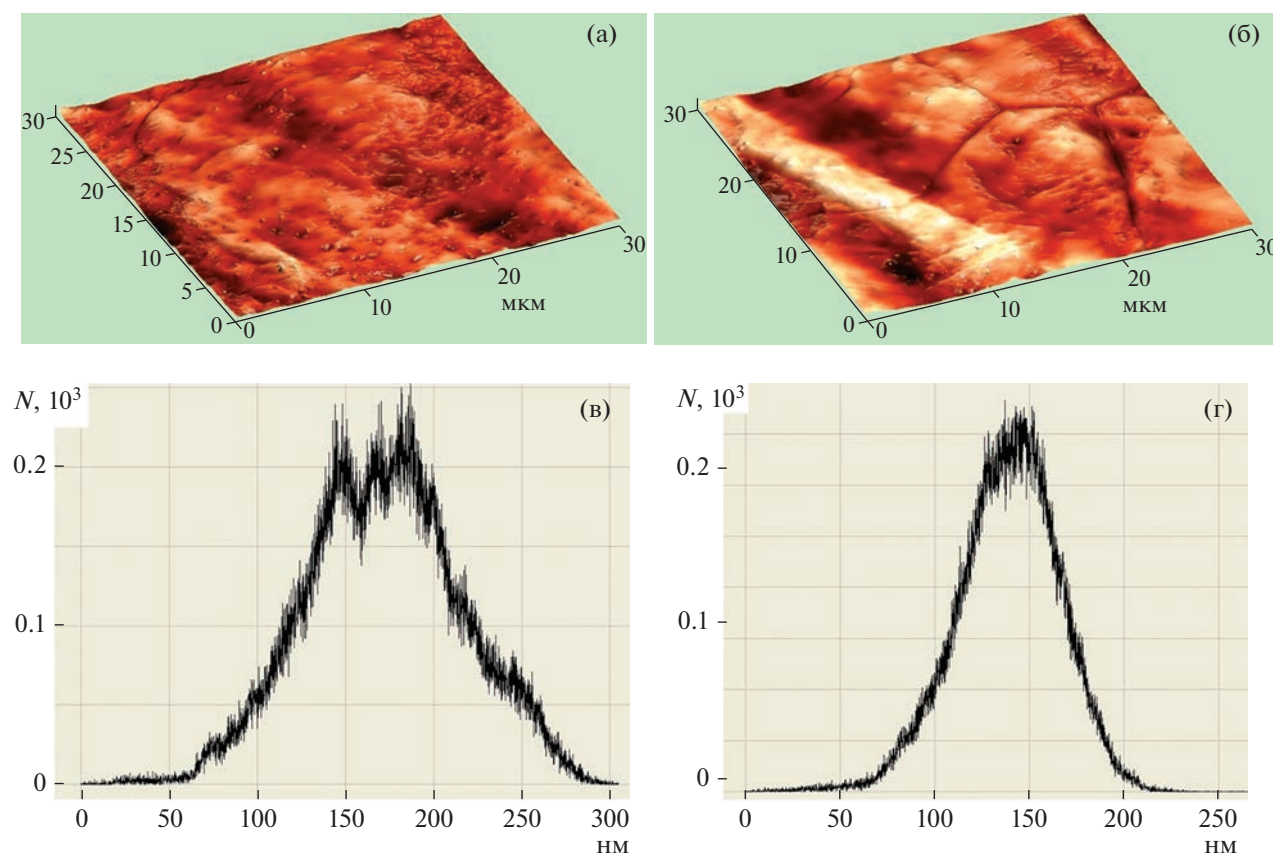


Рис. 2. АСМ-изображения (а, б) и распределение высот рельефа поверхности (в, г) исходного образца (а, в) и после очистки в режиме IV (б, г).

Элементный состав поверхности фольги после УЗ-обработки в режиме IV представлен на рис. 3б. Концентрация атомов углерода снижается до 22 ат. %, а сера не выявляется. На глубине около 20 нм концентрации углерода и кислорода составили ~1 ат. %. Таким образом, следы артефактов существенно уменьшаются, находятся в пределах погрешности измерения. Это свидетельствует о том, что эти элементы сорбированы в поверхностный слой фольги из атмосферы, а не в результате процесса прокатки. Дальнейшее увеличение длительности УЗ-обработки не приводит к существенному снижению концентрации кислорода и углерода.

На рис. 4 приведены вольтамперограммы исходного образца (а) и после обработки поверхности в режиме IV (б), из которых следует нечувствительность поверхности к циклированию потенциала, о чем свидетельствует отсутствие локального максимума в области потенциала 0.3–0.5 В, характеризующего процесс ионизации атомарного водорода. Судя по концентрации углерода, большая часть центров адсорбции водорода заблокирована, что проявляется небольшим перегибом на анодной ветви кривой (в области потенциала 0.8–1.2 В) [27]. Дальнейшее циклирование потенциала приводит

к проявлению пика ионизации и одновременно подавлению пика электроокисления, что свидетельствует об очистке поверхности фольги в процессе циклирования.

После очистки поверхности фольги в режимах I–IV происходит освобождение центров сорбции водорода на поверхности фольги, но после окончания процесса очистки эти центры оказываются заняты молекулами газа, адсорбированными из атмосферы воздуха (см. рис. 4б). После первого циклирования потенциала молекулы отделяются от поверхности и переходят в раствор, что приводит к ионизации водорода на поверхности мембраны (табл. 1).

На рис. 5 представлены вольтамперограммы, полученные в четвертом цикле на исходном образце и после обработки поверхности в режимах I–IV. По мере увеличения длительности УЗ-обработки происходит многократное увеличение (примерно в 5 раз) локального максимума в зоне потенциала 0.3 В и смещение его в сторону меньшего потенциала. Коэффициент водородопроницаемости достигает 7.2×10^{-8} моль/(см² с^{1/2}), т.е. увеличивается почти в 2 раза по сравнению с исходной фольгой (табл. 1), что является следствием разблокирования центров сорбции водорода на поверхности фольги.

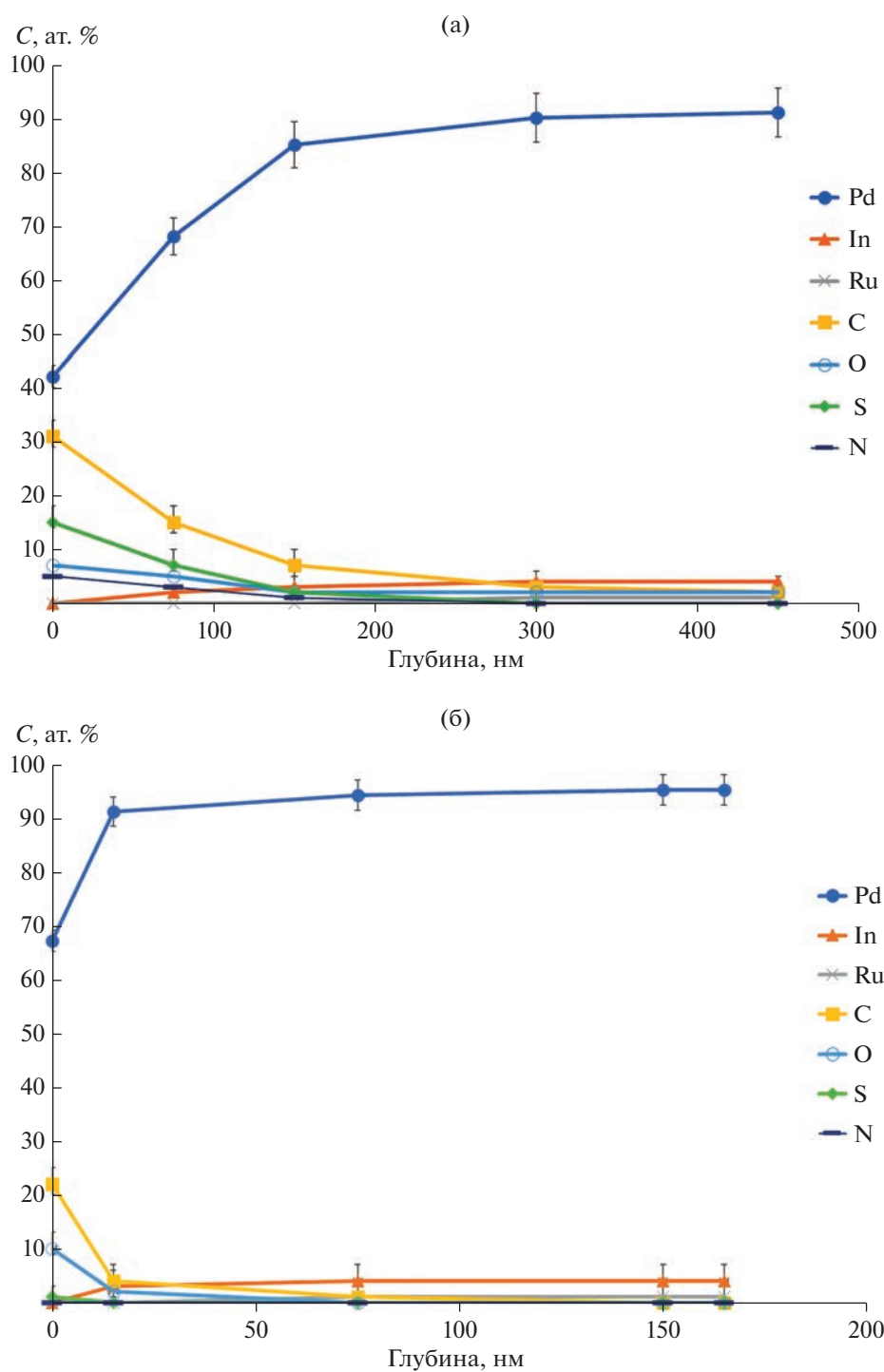


Рис. 3. Профили распределения элементов по глубине приповерхностного слоя исходной фольги (а) и после очистки в режиме IV (б).

Количественная оценка сорбции проведена с применением математической модели образцов полубесконечной толщины, описывающей инжекцию ($\bar{k}$) и экстракцию ($\bar{k}$) атомарного водорода (табл. 1).

Увеличение коэффициента сорбции, констант скорости инжекции и экстракции атомарного во-

дорода есть результат увеличения длительности УЗ-обработки, отражающий постепенное освобождение поверхности фольги от артефактов прокатки и адсорбированных из среды молекул газа. Тот факт, что константа скорости экстракции практически не меняется при использовании УЗ-об-

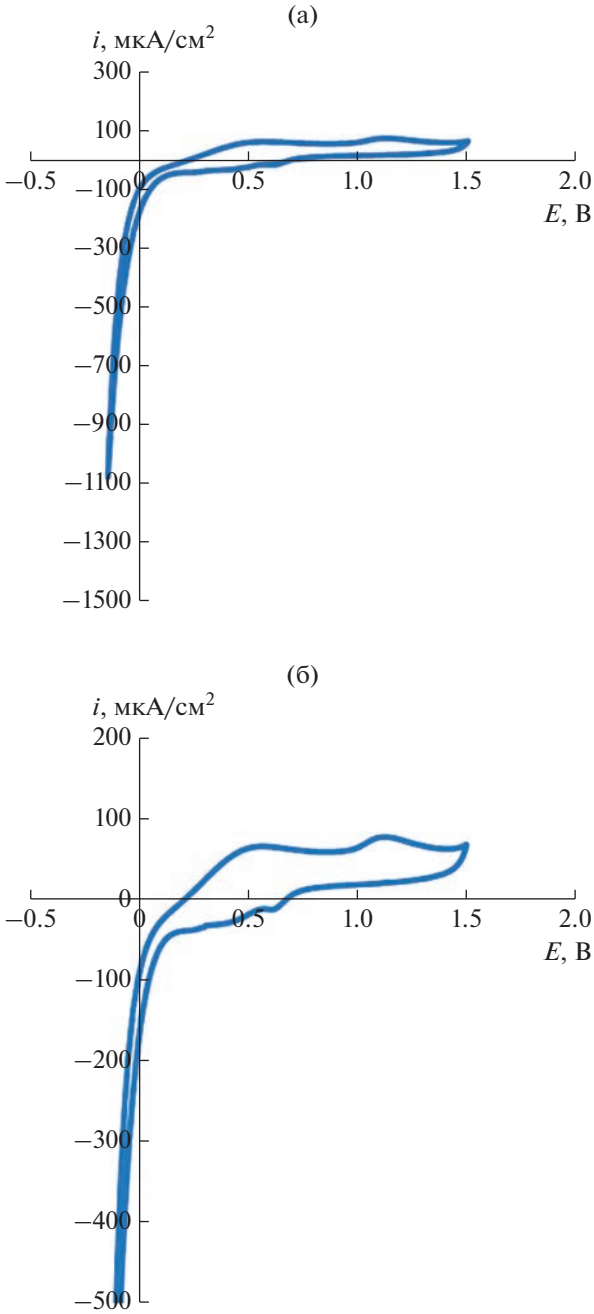


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы в первом цикле при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с: исходная фольга (а) и после очистки в режиме IV (б).

работки и составляет $\sim 4 \times 10^4$ см/с, объясняется тем, что УЗ-обработка не оказывает влияния на фазовый состав и структуру, а только эффективно очищает поверхность фольги от артефактов.

На рис. 6 показана водородопроницаемость Q исходной фольги и обработанной в режиме IV. Из графиков следует практически нулевой эффект очистки поверхности при работе мембраны в области температур 315–515°С. Этот резуль-

Таблица 1. Параметры сорбции, рассчитанные по катодным спадам тока

Режимы очистки	$K_D \times 10^8$, моль/($\text{cm}^2 \text{ c}^{1/2}$)	$\bar{k} \times 10^4$, см/с	$\bar{k}$, c^{-1}
Исходный	2.44	3.89	13.62
I	2.24	4.01	12.85
II	3.81	3.87	21.11
III	3.31	3.87	18.42
IV	7.2	4.15	41.85

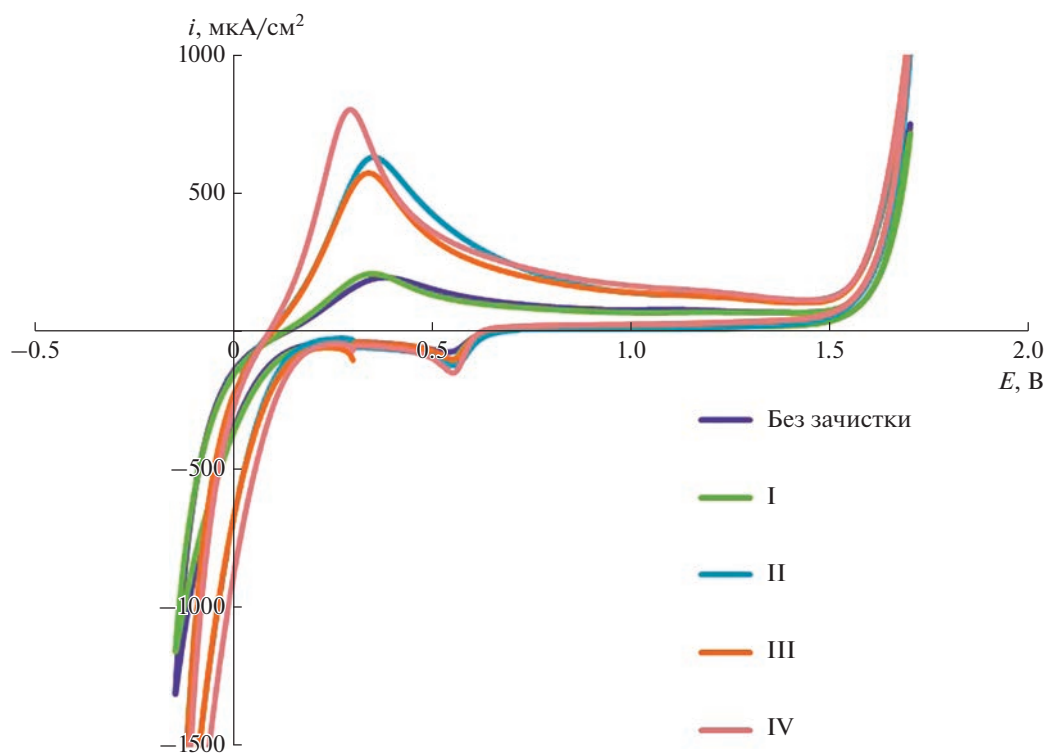


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, полученные в четвертом цикле на исходном образце и после очистки в режимах I, II, III, IV.

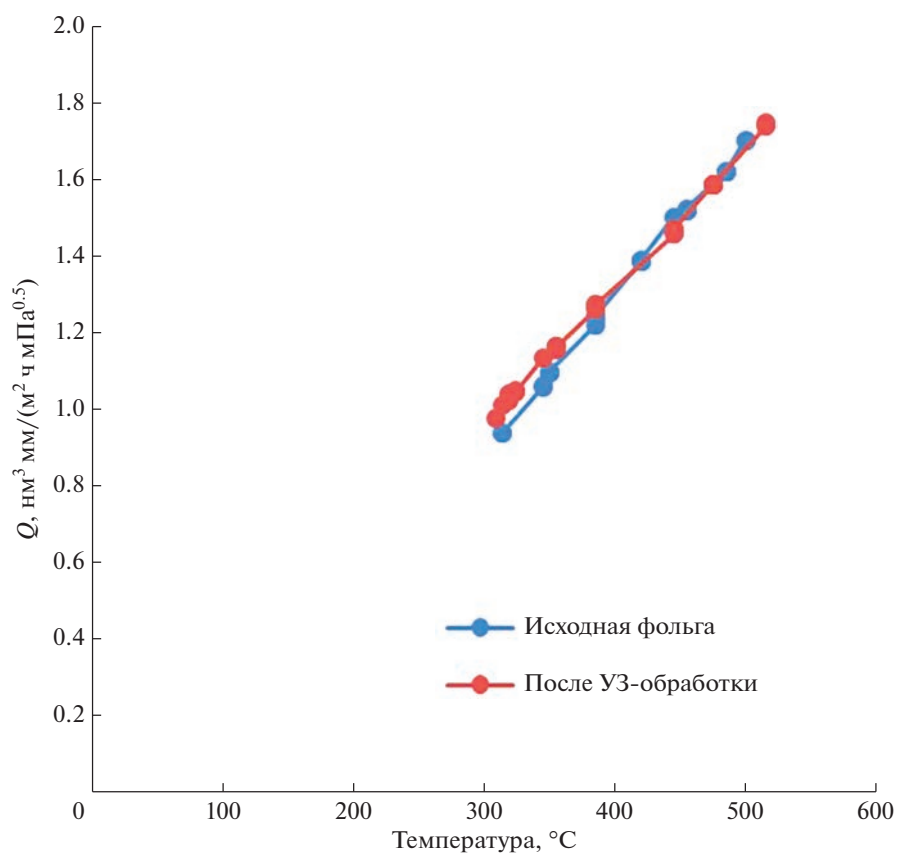


Рис. 6. Температурные зависимости удельной водородопроницаемости (Q) исходной фольги и после УЗ-обработки в ацетоне в течение 240 ч.

тат свидетельствует о том, что определяющим фактором является энергия активации диффузии в объеме образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сужение распределения высот рельефа свидетельствует об удалении части артефактов процесса прокатки с поверхности фольги без изменения ее субструктуры.

Элементный состав поверхности мембранной фольги, соответствующий составу исходного сплава, достигается при ее очистке в течение 240 мин, включающей промывание в УЗ-ванне с ацетоном и последующее промывание в дистиллированной воде.

Установлено, что замедление процесса сорбции водорода на начальном этапе циклирования происходит вследствие адсорбции молекул газа из среды после очистки поверхности фольги.

При увеличении длительности УЗ-обработки происходит увеличение коэффициента сорбции и констант скорости инъекции и экстракции атомарного водорода.

Сохранение водородопроницаемости после УЗ-обработки свидетельствует о том, что определяющим фактором является энергия активации диффузии в объеме образца.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00767, <https://rscf.ru/project/23-19-00767/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Conde J.J., Marono M., Sanchez-Hervas J.M.* Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and their Influence on Membrane Properties // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 46. P. 152–177. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>
2. *Paglieri S.N., Way J.D.* Innovations in Palladium Membrane Research // *Separ. Purif. Rev.* 2002. V. 31 P. 1–169. <https://doi.org/10.1081/SPM-120006115>
3. *Yun S., Oyama S.T.* Correlations in Palladium Membranes for Hydrogen Separation: a Review // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 375. P. 28–45. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.03.057>
4. *Sazali N., Mohamed M.A., Salleh W.N.* Membranes for Hydrogen Separation: a Significant Review // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2020. V. 107. P. 1859–1881. <https://doi.org/10.1007/s00170-020-05141-z>
5. *Ockwig N.W., Nenoff T.M.* Membranes for Hydrogen Separation // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 4078–4110. <https://doi.org/10.1021/cr0501792>
6. *Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K.* Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-Component Alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2008. V. 10. P. 534–538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
7. *Schoots K., Ferioli F., Kramer G.J., B.C.C. van der Zwaan.* Learning Curves for Hydrogen Production Technology: an Assessment of Observed Cost Reductions // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. P. 2630–2645.
8. *Khakurel H., Taufique M.F.N., Roy A., Balasubramanian G., Ouyang G., Cui J., Johnson D.D., Devanathan R.* Machine Learning Assisted Prediction of the Young's Modulus of Compositionally Complex Alloys // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. P. 17149. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-96507-0>
9. *Morreale B.D., Ciocco M.V., Enick R.M., Morsi B.I., Howard B.H., Cugini A.V., Rothenberger K.S.* The permeability of hydrogen in bulk palladium at elevated temperatures and pressures // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 212. P. 87–97. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00456-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00456-8)
10. *Grashoff G.J., Pilkington C.E., Corti C.W.* The Purification of Hydrogen: a Review of the Technology Emphasizing the Current Status of Palladium Membrane Diffusion // *Platin. Met. Rev.* 1983. V. 27. P. 157–169.
11. *Ma Y.H., Mardilovich I.P., Engwall E.E.* Thin composite palladium and palladiumalloy membranes for hydrogen separation // *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 2003. V. 984. P. 346–360. <https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.2003.tb06011.x>
12. *Peters T.A., Kaleta T., Stange M., Bredesen R.* Development of Thin Binary and Ternary Pd-Based Alloy Membranes for Use in Hydrogen Production // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 383. P. 124–134. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.08.050>
13. *Habib M.A., Harale A., Paglieri S., Alrashed F.S., Al-Sayoud A., Rao M.V., Nemitallah M.A., Hossain S., Hussien M., Ali A., Haque M.A., Abuelyamen A., Sha-keel M.R., Mokheimer E.M.A., Ben-Mansour R.* Palladium-Alloy Membrane Reactors for Fuel Reforming and Hydrogen Production: a Review // *Energy Fuels.* 2021. V. 35. P. 5558–5593. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04352>
14. *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. P. 15572–15594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.082>
15. *Uemiya S., Kajiwaru M., Kojima T.* Composite Membranes of Group VIII Metal Supported on Porous Alumina // *AIChE J.* 1997. V. 43. P. 2715–2723.
16. *Braun F., Tarditi A.M., Miller J.B., Cornaglia L.M.* Pd-Based Binary and Ternary Alloy Membranes: Morphological and Perm-Selective Characterization in the Presence of H₂S // *J. Membr. Sci.* 2014. V. 450. P. 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.026>
17. *Gryaznov M.V., Orekhova N.V.* Reactors with Metal and Metalcontaining Membranes // *Structured Catalysts and Reactors* / Eds. Cybulski Andrej, Moulijn Jacob A. N. Y.: CRC, 2005. P. 435–462.
18. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* Palladium-Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen-Containing Gas Mixtures // *Platin. Met. Rev.* 2011. V. 55. P. 3–12. <https://doi.org/10.1595/147106711X540346>
19. *Petrie I.S., Lutsenko I.S., Voronin K.A., Pushankina P.D., Baryshev M.G.* Hydrogen Permeability of Surface-Modi-

- fied Pd-Ag Membranes at Low Temperatures // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 791. P. 012058.
20. *Иевлев В.М., Донцов А.И., Морозова Н.Б., Рошан Н.Р., Сербин О.В., Прижимов А.С., Солнцев К.А.* Способы очистки поверхности мембранной фольги твердых растворов на основе палладия // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1117–1122. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2010005X>
21. *Fernandez E., Medrano J.A., Melendez J., Parco M., Viviente J.L., Van Sint Annaland M., Gallucci F., Pacheco Tanaka D.A.* Preparation and Characterization of Metallic Supported Thin Pd–Ag Membranes for Hydrogen Separation // Chem. Eng. J. 2016. V. 305. P. 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.119>
22. *Uluc A.V., Moa J.M.C., Terry H., Böttger A.J.* Hydrogen Sorption and Desorption Related Properties of Pd-Alloys determined by Cyclic Voltammetry // J. Electroanal. Chem. 2014. V. 734. P. 53–60.
23. *Wvarezza R.C., Montemayor M.C., Fatas E.* Electrochemical Study of Hydrogen Absorption in Polycrystalline Palladium // J. Electroanal. Chem. 1991. V. 313. P. 291–301.
24. *Морозова Н.Б., Введенский А.В., Максименко А.А., Донцов А.И.* Тонкослойная многоцикловая катодно-анодная хроноамперометрия процессов инжекции/экстракции атомарного водорода в металл с учетом стадии фазограничного обмена // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 4. С. 395–407. <https://doi.org/10.7868/S0424857018040023>
25. *Морозова Н.Б., Введенский А.В.* Фазограничный обмен и нестационарная диффузия атомарного водорода в металлической пленке I. Анализ токового транциента // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 4. С. 451–458.
26. *Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N., Roshan N.R., Chustov E.M., Burkhanov G.S.* Palladium–Lead Alloys for the Purification of Hydrogen-Containing Gas Mixtures and the Separation of Hydrogen from Them // Russ. Metall. (Met.). 2017. № 1. P. 54–59. <https://doi.org/10.1134/S0036029517010050>
27. *Иевлев В.М., Прижимов А.С., Донцов А.И.* Структура межфазной границы α – β в твердом растворе PdCu // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 1. С. 53–58. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48733.521>

УДК 538.9:539.8

ПРОЦЕССЫ АДГЕЗИИ/ДЕКОГЕЗИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. О. В. Акимова^{1, *}, А. В. Овчаров², С. В. Горбунов³

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

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

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: akimova@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 27.11.2023 г.

Методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучены процессы адгезии/декогезии для поверхности плотных металлических диффузионных мембран при прямом контакте с водородом. Элементный состав исследуемых образцов — Pd_{93}Y_7 , $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$) и $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$ (мас. %). Выявлена эмиссия свинца с поверхности мембран $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ и адгезия его к поверхности мембран Pd_{93}Y_7 . Адгезия частиц иттрия к поверхности мембран палладий–свинец не установлена. Поверхность образцов состава $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$ показала устойчивость к процессам адгезии/декогезии.

Ключевые слова: сплавы на основе палладия, водород, растровая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23110015, **EDN:** TWABMT

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе палладия, рассмотренные в настоящей работе, унаследовали уникальную избирательную водородопроницаемость палладия и имеют хорошие физико-химические характеристики. В связи с этим они востребованы для ряда наукоемких технологий [1–3], представляют прикладной и научный интерес для решения задач водородной энергетики [4–8].

Легирование палладия проводится с целью усовершенствования структурочувствительных свойств [1–3, 9]. Для стабильной водородопроницаемости мембранных диффузионных фильтров критерий степени загрязнения либо разрушения их поверхности является одним из важнейших показателей [10–12]. Процессы адгезии/декогезии могут вносить существенный вклад в образование вакансионных воронок, микрополостей и микротрещин, нарушая целостность поверхности мембранных фильтров [10], что приводит к понижению степени чистоты сепарируемого водорода и уменьшает временной интервал надежной работы мембран [8, 13, 14]. Многие исследователи отмечают [2, 8, 12], что процессы декогезии ухудша-

ют рабочие возможности сплавов системы палладий–иттрий.

В наших более ранних работах по сплавам палладий–иттрий и палладий–свинец [15–19] были выявлены изменения морфологии поверхности мембранных фильтров при взаимодействии сплавов с водородом, но детально обнаруженные изменения не рассматривались. Процессы декогезии на поверхности мембранных фильтров сплавов палладий–рутений при гидрировании ранее не исследовались. В литературе также отсутствуют сведения по данному вопросу.

В настоящее время систематизация экспериментальных данных, которая позволит предвещать нежелательные эффекты взаимодействия металлов с водородом, находится в стадии развития. В связи с этим изучение основных закономерностей процессов, активизируемых на фоне усиления водородом диффузии атомов металлов, является актуальной задачей. Многие вопросы в аспекте термостимулированных в водородной среде процессов еще остаются малоизученными. Цель настоящей работы — анализ процессов адгезии/декогезии для мембранных фильтров составов Pd_{93}Y_7 , $\text{Pd}_{1-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$) и $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы плотных мембранных диффузионных фильтров Pd_{93}Y_7 , $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$ и $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$ мас. %) изготовлены из металлов высокой степени чистоты (99.95%) методом холодного проката заготовок на четырехвалковом прокатном стане с промежуточными отжигами [1, 9]. Образцы представляли собой фольги толщинами 130, 30 и 50 мкм соответственно. Взаимодействие с водородом образцов Pd_{93}Y_7 , $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$) проходило при температуре 573 К и давлении 16 атм в установке типа Сиверста; образцов $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$, $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$) и Pd_{93}Y_7 – в высокотемпературной мембранной ячейке при температуре 573 К и давлении 10 атм [9]. Время водородного воздействия в первом случае составило 2.5 ч, во втором – 2 ч.

С использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Helios NanoLab 600i получены изображения поверхности мембранных фильтров в обратно рассеянных и вторичных электронах до и после гидрирования. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) исследованы изменения структуры поверхности и элементного состава. Погрешность определения концентрации легирующих компонентов не превышала 0.5 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы декогезии. Методами РЭМ для образцов состава Pd_{93}Y_7 выявлено пластинчатое декогезионное повреждение поверхности в обоих случаях гидрирования (рис. 1). ЭДРС-анализ элементного состава поверхности сплава Pd_{93}Y_7 показал (рис. 1б), что из примесных элементов только кислород в составе материала превышает пороговое значение погрешности эксперимента. Области декогезии обогащены в среднем кислородом до 16.0 ± 0.5 мас. % и иттрием до 16.5 ± 0.5 мас. %. Области поверхности вязкого разрушения содержат в среднем 5.0 ± 0.5 мас. % иттрия, 3.5 ± 0.5 мас. % кислорода. Учитывая, что глубина сбора информации при микроанализе составляет примерно 1.2 мкм (значение глубины формирования сигнала согласно формуле Каная–Окаями [20]), можно предположить, что в приповерхностном слое мембран состава Pd_{93}Y_7 формируются включения Y_2O_3 , которые, как и предрасположенность сплава к процессам порядок $\leftrightarrow$ беспорядок [21, 22], формируют высокодисперсную (средний размер элементов субструктуры 25 нм) субструктуру приповерхностного слоя (рис. 1в). Совместное действие включений оксида иттрия и доменов упорядочения атомов сплава ввиду сложных внутренних деформационных процессов вызывает пластинчатое декогезионное отторжение (рис. 1в, 1г). Толщина пластинок декогезии варьируется от 100

до 140 нм. Их субструктура не только высокодисперсная, но и столбчатая. Подобные столбчатые структуры при разработке эффективных покрытий вакуумных камер [23] отмечены как максимально улавливающие водород и отличающиеся высокой пропускной способностью по отношению к нему.

Матричные области при отслоении пластинок декогезии представляют собой фракции разрушения поверхности при разломах по плоскостям скольжения (рис. 1г – короткие желтые стрелки). Наблюдается образование чашечного излома, локализованного в местах сосредоточения деформации в ограниченном объеме (рис. 1г – длинные желтые стрелки). Глубина наиболее крупных чашечных дефектных участков находится в пределах 140–160 нм.

Снимки поверхности двух других сплавов, где элементный анализ не выявил столь высокого содержания кислорода, а рентгеновская дифракция интенсивных, как в сплавах системы палладий–иттрий, процессов порядок–беспорядок, подтверждают наше предположение (рис. 2). Отсутствие выраженного контраста по порядковому номеру элементов на изображениях поверхности образцов $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$, полученных в обратно рассеянных электронах, свидетельствует о гомогенном фазовом составе мембранного сплава (рис. 2а). На изображениях поверхности мембран, полученных в режиме вторичных электронов (рис. 2б), видна плотная дендритная укладка наноструктурированных ламелей (примеры показаны в рамках), что подтверждается исследованиями с использованием оптического и атомно-силового микроскопов [24].

Для сплавов палладий–свинец проявления кавитации показаны на рис. 3. Кавитационные воронки (отмечены красными стрелками на рис. 3) окружены областями локальной деформации и имеют схожую сложную форму, несмотря на различия в размерах. На рис. 3б в увеличенном масштабе показана наиболее крупная воронка из выявленных в теле зерна. Видно, что воронка состоит из двух кратеров.

Процессы адгезии. При гидрировании в режиме 573 К–16 атм выявлены области интенсивного адгезионного покрытия свинцом поверхности образца состава Pd_{93}Y_7 (рис. 4). Толщина покрытия свинцом варьируется от 210 до 380 нм. При выполнении ЭДРС поверхности образцов установлено наличие участков со средней концентрацией иттрия (5.0 мас. %), участков с повышенным содержанием иттрия (до 18.0 мас. %) и кислорода (до 17.0 мас. %) и участков с содержанием свинца до 20.0 мас. % (рис. 4в).

Нагрев образцов ослабил взаимодействие атомов металлов, тем более что гидрирование прошло при температуре, близкой к температуре плавления

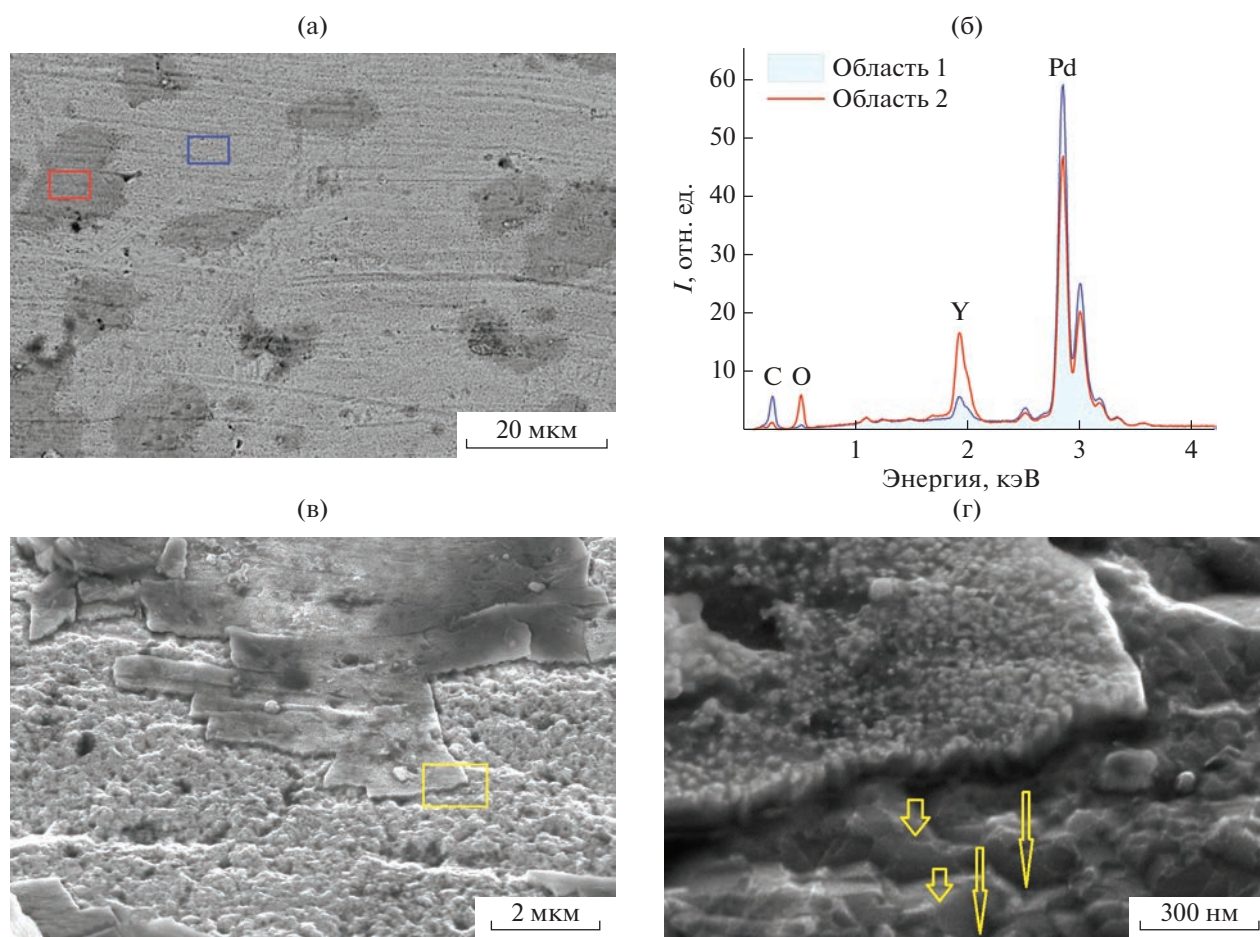


Рис. 1. Сплав Pd_{93}Y_7 : а – изображение поверхности, полученное в обратно рассеянных электронах; б – элементный состав поверхности; в – область декогезии при гидрировании в режиме 573 К–16 атм; г – увеличенное изображение декогезионных пластинок и поверхности разрушения при их отслаивании.

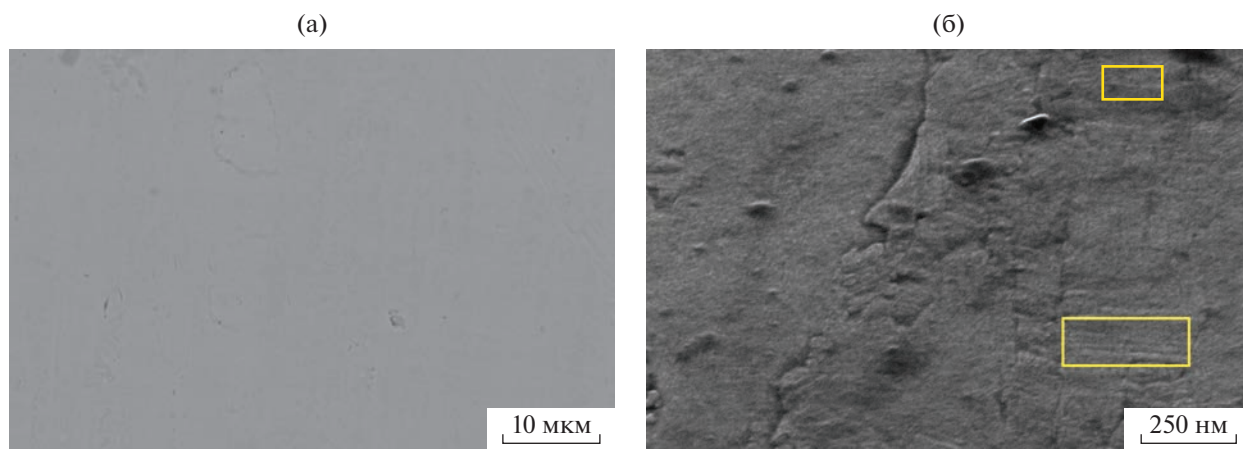


Рис. 2. Изображение поверхности сплава $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$, полученное в обратно рассеянных электронах (а), во вторичных электронах (б).

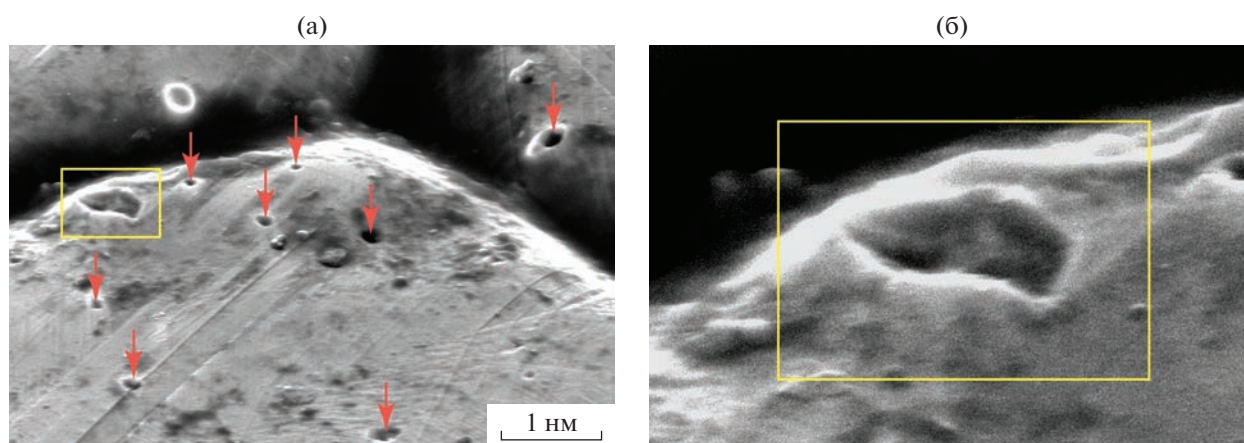


Рис. 3. Сплав $\text{Pd}_{80}\text{Pb}_{20}$: а — изображение поверхности зерна, полученное во вторичных электронах; б — увеличенное изображение крупной кавитационной воронки.

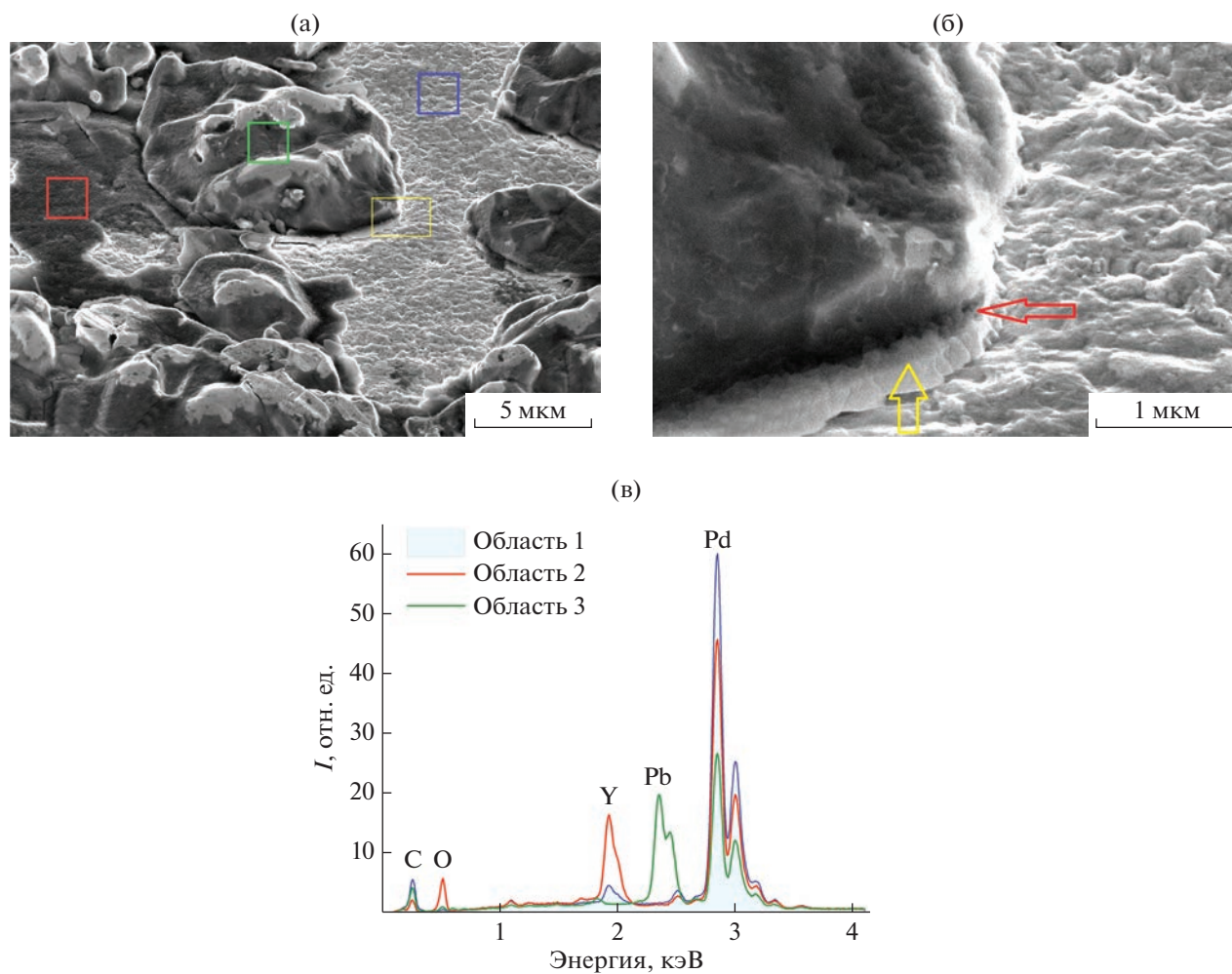


Рис. 4. Изображение поверхности сплава палладий—итрий на участке адгезии частиц свинца (а); увеличенное изображение границы участка адгезии (желтая стрелка указывает на элементы нанодисперсной структуры, красная — на вакансионные воронки) (б); элементный состав поверхности (в).

свинца [25]. Дополнительное к этому водородное воздействие, которое, как известно, повышает коэффициент диффузии атомов металлов, минимально (от 10 до 20 раз) [26]. В работе получен результат, определяющий существенное влияние давления водорода на наблюдаемые в эксперименте процессы адгезии, т.к. в режиме гидрирования 573 К—10 атм адгезионные частицы свинца получены в небольшом количестве, с локализацией преимущественно в областях поверхности, обогащенных иттрием.

Следует отметить, что мембраны системы Pd—Pb (5, 8, 12, 16, 20 мас. % Pb) без изменения водородопроницаемости работали при температурах от 573 до 873 К в атмосфере водорода в течение 50 ч [9]. Поверхность мембран после работы не исследовалась. Если и происходила декогезия свинца с поверхности мембран, то она не повлияла на их работоспособность. По-видимому, на температурный интервал работы мембран влияет режим работы: сорбционный или проточный.

Описанное явление установлено для сплавов системы палладий—свинец впервые и требует продолжения исследований в этом направлении.

В местах адгезии частиц свинца к поверхности мембраны палладий—иттрий не установлено формирование трещин либо существенное изъязвление поверхности (рис. 4), что свидетельствовало бы о выраженном эффекте Киркендалла [27, 28]. Полученные результаты указывают на то, что добавление иттрия к палладию снижает различие в скорости интердиффузии атомов палладия и свинца (при адгезии последнего) и существенно ослабляет проявление эффекта Киркендалла. Наноразмерные микрообъемы в основании бугорков свинца на рис. 4б (красная стрелка) указывают на наличие вакансий, сопровождавших более быстро диффундирующие атомы, и их кластеризацию на дефектах границ адгезионного соединения [29]. Желтая стрелка указывает на наноструктурированность бугорков свинца. В работах [18, 19] мы писали, что в мембранах палладий—свинец хорошо восстанавливаются исходные параметры субструктуры при однократном обратимом легировании водородом.

Адгезия иттрия к поверхности мембран палладий—свинец и палладий—рутений не выявлена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые рассматривается проблема возможной адгезии металлических частиц к поверхности мембранных сплавов Pd_{93}Y_7 , $\text{Pd}_{100-x}\text{Pb}_x$ ($x = 5, 20$) и $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$. Результаты исследования имеют как прикладное, так и фундаментальное значение для понимания основных механизмов термостимулированных в водородной среде процессов.

Впервые выявлена высокодисперсная столбчатая субструктура пластин декогезии сплава Pd_{93}Y_7 и определен элементный состав.

Установлены высокая степень гомогенности фазового состава и устойчивость поверхности в процессах гидрирования сплава $\text{Pd}_{94}\text{Ru}_6$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Значительная часть экспериментальной работы выполнена на оборудовании Ресурсного центра зондовой и электронной микроскопии при поддержке НИЦ “Курчатовский институт”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Мембраны были изготовлены по госзаданию № 075-01176-23-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkhanov G.S., Gorina N.B., Kolchugina N.B., Roshan N.R.* Palladium — Based Alloy Membranes for Separation of High Purity Hydrogen from Hydrogen — Containing Gas Mixtures // *Platinum Met. Rev.* 2011. V. 55. № 1. P. 3—12.
2. *Knapp A.G.* Palladium Alloys for Hydrogen Diffusion Membranes // *Platinum Met. Rev.* 1977. V. 21. P. 44—50.
3. *Al-Mufachi N.A., Rees N.V., Steinberger-Wilkens R.* Hydrogen Selective Membranes: A Review of Palladium-Based Dense Metal Membranes // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2015. V. 47. P. 540—551.
4. *Brian D. Adams, Chen A.* The Role of Palladium in Hydrogen Economy // *Mater. Today.* 2011. V. 14. P. 282—290. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70143-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70143-2)
5. *Sharma B., Kim J.-S.* Pd/Ag Alloy as an Application for Hydrogen Sensing // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. P. 2544—25452. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.142>
6. *Gallucci F., Medrano J.A., Fernandez E., Melendez J., Annal M. van Sint, Pacheco-Tanaka D.A.* Advances on High Temperature Pd-Based Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Purification and Production // *J. Membr. Sci. Res.* 2017. V. 3. P. 142—156. <https://doi.org/10.22079/jmsr.2017.23644>
7. *Бурханов Г.С., Кореньковский Н.Л., Ключева Н.Е., Гусев А.В., Корнев Р.А.* Извлечение водорода из сбросовой смеси кремниевого производства с использованием металлических мембран из сплавов на основе палладия // *Перспективные материалы.* 2007. № 3. С. 62—68.
8. *Conde J.J., Marañón M., Sánchez-Hervás J.M.* Pd-Based Membranes for Hydrogen Separation: Review of Alloying Elements and Their Influence on Membrane Properties // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 46. P. 152—177. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1212379>
9. *Горбунов С.В., Канькин С.В., Пенкина Т.Н., Рошан Н.Р., Чистов Е.М., Бурханов Г.С.* Сплавы палладия со свинцом для очистки и выделения водорода из водородсодержащих газовых смесей // *Металлы.* 2017. № 1. С. 63—69.

10. Miyamoto M., Tokiwa M., Oumi Y., Uemiya Sh. Effect of Adhesion of Metals on Deterioration of Pd and Pd Alloy Membranes // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 577. P. 445–450.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.034>
11. Rakesh K. Joshi, Subramanian Krishnan, Mashamichi Yoshimura, Ashok Kumar. Pd Nanoparticles and Thin Films for Room Temperature Hydrogen Sensor // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. V. 4. P. 1191–1196.
<https://doi.org/10.1007/s11671-009-9379-6>
12. Vanotti M., Blondeau-Patissier V., Moutarlier V., Ballandras S. Analysis of palladium and yttrium–palladium alloy layers used for hydrogen detection with SAW device // *Sens. Actuators, B.* 2015. V. 217. P. 30–35.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.049>
13. Буснюк А.О., Ноткин М.Е., Григориади И.П., Алимов В.Н., Лившиц А.И. Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия // *ЖЭТФ.* 2010. Т. 80. № 1. С. 11–19.
14. Gabitto J.F., Tsouris C. Sulfur Poisoning of Metal Membranes for Hydrogen Separation // *Int. Rev. Chem. Eng.* 2009. V. 1. № 5. P. 394–411.
15. Akimova O.V., Tereshina I.S., Kaminskaya T.P. Effect of Doping Atoms in the Surface Morphology of Dense Palladium-Based Diffusion Membrane-Filters // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. V. 2103. P. 0112228.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012228>
16. Akimova O.V., Svetogorov R.D., Gorbunov S.V. Effect of Pb Small Additives on the Phase Composition and Microstructure Pd-Based Membrane Alloys // *Key Eng. Mater.* 2022. V. 910. P. 767–772.
<https://doi.org/10.4028/p-j60795>
17. Акимова О.В., Велигжанин А.А., Светогоров Р.Д. Кинетика структурной эволюции диффузионных фильтров системы Pd-Y после гидрирования // *Поверхность. Рентген., синхр. и нейтр. исследования.* 2020. № 9. С. 3–11.
18. Akimova O.V., Svetogorov R.D., Ovcharov A.V., Roshan N.R. The Structure Stability of Metal Diffusion Membrane-Filters in the Processes of Hydrogen Absorption/Desorption // *Membranes.* 2022. V. 12. P. 1132.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111132>
19. Акимова О.В., Рошан Н.Р., Горбунов С.В. Исследование абсорбции водорода мембранными фильтрами системы Pd–Pb // *Матер. междунар. науч.-практ. конф. “Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022”.* Симферополь: Изд. дом КФУ. С. 8–16.
20. Kanaya K., Okayama S. Penetration and Energy Loss Theory of Electrons in Solid Targets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1972. V. 5. P. 43–58.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/1/308>
21. Fort D., Harris I.R. The Physical Properties of Some Palladium Alloy Hydrogen Diffusion Membrane Materials // *J. Less-Common Met.* 1975. V. 41. P. 313–327.
22. Акимова О.В., Велигжанин А.А. Влияние отжига на структурное состояние металлических диффузионных фильтров-мембран на основе палладия // *ФММ.* 2019. Т. 120. С. 1050–1057.
<https://doi.org/10.1134/S0015323019080023>
23. Malyshev O.B., Valizadeh R., Hannah A.N. Pumping and Electron-Stimulated Desorption Properties of a Dual-Layer Nonevaporable Getter // *J. Vac. Sci. Technol., A.* 2016. V. 34. P. 061602.
<https://doi.org/10.1116/1.4964612>
24. Акимова О.В., Каминская Т.П., Попов В.В., Горбунов С.В. Морфология поверхности плотных мембранных фильтров на основе палладия с различными легирующими элементами // *Матер. 6-й Междунар. науч.-техн. конф. “Живучесть и конструкционное материаловедение”.* М.: ИМАШ РАН, 2022. С. 7–10.
25. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение. Т. 3. Кн. 1. 873 с.
26. Iida T., Yamazaki Y., Kobayashi T., Iijima Y., Fukai Y. Enhanced Diffusion of Nb in Nb–H Alloys by Hydrogen-Induced Vacancies // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 3083–3089.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.02.049>
27. Smigelskas A.D., Kirkendall E.O. Zink Diffusion in Alfa Brass // *Trans. AIME.* 1947. V. 171. P. 130–142.
28. Seitz F. On the Porosity Observed in the Kirkendall Effect // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 355–369.
29. Balluffi R.W., Seigle L.L. Effect of Grain Boundaries upon Pore Formation and Dimensional Changes During Diffusion // *Acta Metall.* 1955. V. 3. P. 170–177.

ПОПРАВКА

DOI: 10.31857/S0002337X23110106, **EDN:** YQQTUQ

К статье А.В. Павленко, Я.Ю. Матяш, Д.В. Стрюков, Н.В. Маломыжева “Структура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства гетероструктуры $\text{BiFeO}_3/\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6/\text{Pt}(001)/\text{MgO}(001)$ ”, опубликованной в № 7. 2023. Т. 59. С. 814–821. DOI: 10.31857/S0002337X23070126, EDN: QSGOST

На рис. 3а вместо нÅ должно быть нА.

На рис. 3б вместо Å должно быть град.