

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ,
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЁКЛА, КЕРАМИКА,
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ.
НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ



ТОМ 49

№ 6

2023

Определение механических характеристик керамики “Идеал” (композита алмаз—карбид кремния)	
<i>В. Я. Шевченко, А. С. Орыщенко, А. Н. Беляков, С. Н. Перевислов</i>	573
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры-прекурсоры K15, K6, K5, K4 для самосборки кристаллических структур $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$, $Pu_{20}Os_{12}-tI32$, $(Pu_4Co)_2(Pu_4)-tI28$, $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$, Bi_4-tI8	
<i>В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин</i>	580
Люминесцентные свойства композиционных материалов на основе пористых стекол, активированных серебром и лантаном	
<i>М. А. Гирсова, Л. Н. Куриленко, И. Н. Анфимова, Т. В. Антропова</i>	597
Исследование теплофизических свойств алюмофосфатных и боросиликатных стекол методом ДСК	
<i>В. А. Казаков, Н. П. Старовойтов, В. А. Дудкин, С. В. Корнев, П. В. Козлов, М. Б. Ремизов</i>	606
Спектральные свойства наноструктурированных композиционных стекломатериалов, активированных иттрием в присутствии меди либо висмута	
<i>М. А. Гирсова, Г. Ф. Головина, Л. Н. Куриленко, И. Н. Анфимова</i>	619
Молекулярно-динамическое моделирование структуры боросиликатного стекла марки Е по кристаллическому структурному шаблону	
<i>Г. И. Макаров, Т. М. Макарова</i>	632
Синтез и структура новых цинковых дифосфатов калия и цезия	
<i>Д. И. Цыганкова, О. Ю. Синельщикова, В. Л. Уголков</i>	642
Влияние условий синтеза ксерогелей и порошков на свойства керамики на основе $t-ZrO_2$ в системе $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$	
<i>О. Л. Белоусова, А. Н. Парунова, Н. Ю. Федоренко, В. Л. Уголков, Т. В. Хамова, О. А. Шилова</i>	651
Исследование и оптимизация процессов кристаллизации растворов гибридных галогенидных перовскитов состава $CH_3NH_3PbI_3$	
<i>Е. Н. Муратова, В. А. Мошников, А. Н. Алешин, И. А. Врублевский, Н. В. Лушпа, А. К. Тучковский</i>	662
Влияние условий маннит-нитратного синтеза на фотокаталитические свойства $\varphi-Bi_8Pb_5O_{17}$	
<i>Д. С. Ершов, Н. В. Беспрозванных, О. Ю. Синельщикова</i>	672
Исследование влияния низких температур на физико-химические свойства ксерогелей, порошков и керамики на основе ZrO_2	
<i>О. Л. Белоусова, В. А. Кузнецова, Н. Ю. Федоренко, В. Л. Уголков, Т. В. Хамова, О. А. Шилова</i>	681
Атмосферостойкость органосиликаных покрытий в условиях тропического климата в зависимости от выбора пигмента	
<i>В. И. Воицкий, Л. Н. Красильникова, Chi Vãn Nguyêñ, А. М. Николаев, В. А. Асеев, О. А. Шилова</i>	689

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Анализ степени кристалличности алюмосиликатов подгруппы каолинита по данным ИК-спектроскопии <i>Ю. А. Аликина, О. Ю. Голубева</i>	700
Исследование стабильности цеолитов в модельных биологических средах <i>Н. Ю. Ульянова, Е. Ю. Бразовская, О. Ю. Голубева</i>	706
Кристаллическая структура твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ <i>А. П. Шаблинский, С. Н. Волков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов</i>	710

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИКИ “ИДЕАЛ” (КОМПОЗИТА АЛМАЗ–КАРБИД КРЕМНИЯ)

© 2023 г. В. Я. Шевченко¹, А. С. Орыщенко², А. Н. Беляков², *, С. Н. Перевислов^{1, 2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²НИИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,
Шпалерная ул., 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия

*e-mail: anton_belyakov_n@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В работе исследован новый композиционный керамический материал алмаз–карбид кремния – “Идеал”. Определены его механические характеристики. Впервые проведено комплексное определение коэффициента Пуассона, модуля сдвига, модуля объемного сжатия и поперечная скорость звука. Коэффициент Пуассона близок от 0.008 до 0.01, что в свою очередь свидетельствует о абсолютно хрупком характере разрушения керамики “Идеал” при нагружении. Рассчитаны критерии, позволяющие оценивать разные материалы, используемые для бронезащиты.

Ключевые слова: коэффициент Пуассона, “Идеал”, композит алмаз–карбид кремния, механические свойства, упругие свойства, динамические свойства

DOI: 10.31857/S0132665123600401, **EDN:** EEEKRV

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе алмазных частиц представляют большой интерес для различных применений, благодаря сочетанию таких свойств, как высокая твердость, высокая теплопроводность, повышенная износостойкость и др. [1, 2].

Синтез новой керамики осуществляется при пропитке жидким кремнием [3] пористых заготовок из алмазных частиц. В соответствии с реакционно-диффузионным механизмом Тьюринга образуется композиционный материал алмаз–карбид кремния [4], в результате на поверхности алмазных частиц формируются кристаллы в виде трижды периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ), образуя “забор” Тьюринга [5–7]. Плотные слои SiC заполняют все пространства между алмазами и формируют монолитный композиционный материал алмаз–карбид кремния.

Полученная новая керамика “Идеал” характеризуется весьма высокими прочностными свойствами (выше только у монокристаллического алмаза), однако некоторые механические и упругие характеристики керамики “Идеал”, определяющие его динамические прочностные свойства, еще не изучены.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали алмазные порошки с размером частиц 20–28 мкм (*D_s*) и 225–250 мкм (*D_b*). Из порошков 30 об. % *D_s* + 70 об. % *D_b* (состав 1),

Таблица 1. Физико-механические свойства керамики “Идеал” по сравнению с керамикой на основе SiC и B₄C

Материал	ρ , кг/м ³	E , ГПа	C_l , м/с	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{1C} , МПа м ^{1/2}	HV , ГПа
“Идеал”, состав 1	3367	754	14967	405	4.5	62
“Идеал”, состав 2	3367	760	15034	425	4.7	64
“Идеал”, состав 3	3368	768	15108	420	4.8	68
Реакционно-спеченный SiC [9]	3050–3100	380–410	10200	380–400	3.5–4.0	20–21
Реакционно-спеченный B ₄ C [10]	2600–2650	380–420	11800	350–380	3.2–3.5	28–30

35 об. % *Ds* + 65 об. % *Db* (состав 2) и 40 об. % *Ds* + 60 об. % *Db* (состав 3) получали керамику в соответствии с технологией [8].

Плотность (ρ) образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) определяли на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX. Модуль упругости (модуль Юнга) (E) и продольную скорость звука в материале (C_l) определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130, а поперечную (C_t) на экспериментальной установке, разработанной в СПбГЭТУ “ЛЭТИ”. Твердость по Виккерсу (HV) и трещиностойкости (K_{1C}) методом индентирования на твердомере ТП-7р-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-механические свойства керамики “Идеал”. При создании определенных условий (концентрация компонентов, температура пропитки, давление среды и т.д.) реакционно-диффузионного взаимодействия на исходных частицах алмаза формируются зерна SiC – “забор” Тьюринга. Микроструктура материала алмаз–карбид кремния состоит из трижды периодических поверхностей, формируя монолитный материал, обладающий высокими механическими характеристиками (табл. 1).

Изучение упругих характеристик керамики “Идеал”. Коэффициент Пуассона определяется отношением относительного поперечного сжатия к относительному продольному растяжению материала. Когда к объекту прикладывается внешняя сила, его длина увеличивается, а площадь поперечного сечения уменьшается. Коэффициент Пуассона показывает, насколько больше поперечная деформация изделия по сравнению с продольной деформацией при растяжении или сжатии. Зная это отношение и модуль Юнга, можно точно определить все упругие свойства любого изотропного материала. Для абсолютно хрупкого материала коэффициент Пуассона равен 0, для абсолютно несжимаемого вещества он равен 0.5 [11]. Существуют материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона, такие материалы называются ауксетичными, впервые они были описаны К. Эвансом [12].

Впервые были комплексно измерены и рассчитаны такие величины, как поперечная скорость звука C_t керамики “Идеал” (приведены в табл. 2) и коэффициент Пуассона. Построена зависимость коэффициента Пуассона (по формуле (1)) от отношения волновых скоростей в керамике “Идеал” (рис. 1).

Таблица 2. Физические свойства и скорости распределения волн в керамике “Идеал”

№ образца	Плотность ρ , кг/м ³	Скорость звука, м/с		Отношение скоростей	
		продольная (C_l)	поперечная (C_t)	C_l/C_t	C_l/C_t
1	3367	14967	10533	1.421	0.704
2	3367	15034	10572	1.422	0.703
3	3368	15108	10639	1.420	0.704

Таблица 3. Упругие свойства керамики “Идеал”

№ образца	ν	E , ГПа	K , ГПа	G , ГПа
1	0.0094	754	256	373
2	0.0108	760	259	376
3	0.0081	768	260	381

$$\nu = \frac{1 - 2 \left(\frac{C_t}{C_l} \right)^2}{2 - 2 \left(\frac{C_t}{C_l} \right)^2}, \quad (1)$$

$$G = E/2(1 + \nu), \quad (2)$$

$$E = \frac{C_l^2 \rho [(1 + \nu)(1 - 2\nu)]}{(1 - \nu)}, \quad (3)$$

$$L = E/3(1 - 2\nu), \quad (4)$$

$$G = C_t^2 \rho, \quad (5)$$

где G – модуль сдвига, L – модуль объемного сжатия и C_t – поперечная скорость звука.

В однородных изотропных твердых телах существуют два типа объемных волн с различной поляризацией колебаний относительно направления распространения скоростей продольной (C_l) и поперечной волны (C_t). Скорость распространения продольных волн всегда выше скорости распространения поперечных волн. Кроме того, для нормальных изотропных твердых тел как правило $C_l = \sqrt{2}C_t$. В табл. 2 представлены скорости продольной и поперечной волн для керамики “Идеал”.

Все упругие константы в твердом теле определяются, в основном, скоростями продольных и поперечных звуковых волн, и являются взаимосвязанными. В табл. 3 представлены расчетные данные упругих свойств керамики “Идеал”. Коэффициент Пуассона близок к 0, что в твердом теле считается признаком хрупкого разрушения, т.е. без пластической составляющей закона Гука. Исходя из значений коэффициента Пуассона можно заключить, что керамика “Идеал” ведет себя практически как абсолютно хрупкий материал. Полученный коэффициент Пуассона значительно меньше, чем у кристаллического алмаза $\nu = 0.07$.

Исходя из полученных данных можно оценить и другие свойства этой керамики. Обычно, при некоторых допущениях скорость Рэлеевской волны составляет [13]:

$$C_R = 0.9194C_t. \quad (6)$$

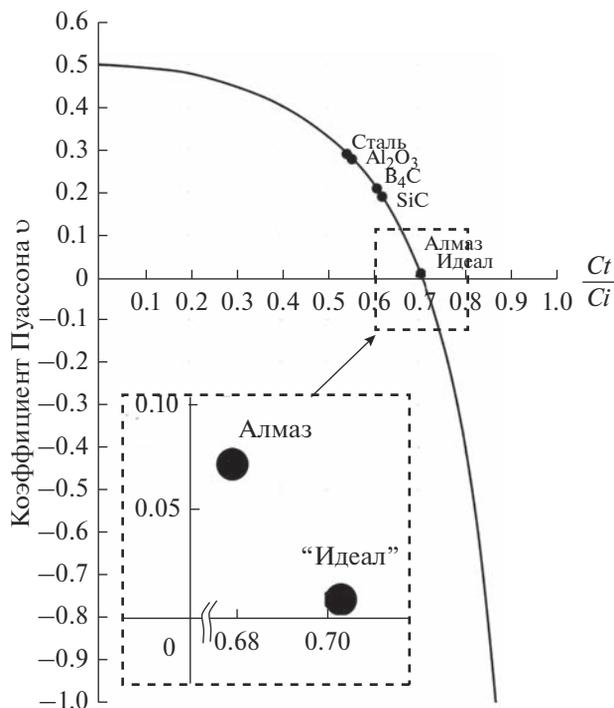


Рис. 1. Зависимость коэффициента Пуассона от отношения волновых скоростей.

Максимальная скорость трещины отождествляется со скоростью распространения Рэлеевских волн [14]. Известно, что при приложении импульсной нагрузки рост трещин резко ускоряется, по оценкам [15]:

$$r = \sqrt{\rho C_t^{3/2}}, \quad (7)$$

где r – радиус разрушения идеально хрупкого бесконечного тела, вызванного ассиметричным импульсом.

Разрушение является хрупким, если для его протекания и завершения достаточно упругой энергии разрушаемого тела.

Пластическое поведение керамики является только следствием хрупкого измельчения, и определяется разрывом связей между частицами [16].

Особо интересно рассмотреть упругие характеристики в рамках объяснения динамических характеристик материала. Рассмотрим процесс взаимодействия ударника и преграды последовательно.

При динамическом воздействии ударника на конструкцию, на первой стадии (0–9 мкс) трещины образуются вблизи границы раздела керамика–подложка из-за сдвиговых напряжений подложки и начинают расширяться по направлению движения ударника. На второй стадии (9–15 мкс) ударник разрушается, а керамика измельчается из-за множества трещин. После 15 мкс разрушение ударника и керамики прекращается, и оставшаяся энергия поглощается подложкой [17].

Для большинства керамик упругая волна, возникающая вследствие высокоскоростного удара, состоит из поверхностных волн (Рэлеевская волна), сдвиговых волн и волн сжатия [18].

Таблица 4. Распределение энергии ударной волны в комбинированной бронепреграде [21]

Энергия нагружения	Волны сжатия, %	Разрушение ударника, %	Волны сдвига		Воздействие на подложку, %
			герцинское разрушение керамики, %	измельчение керамики в зоне Мескала, %	
Малая	10	40	25	5	20
Большая	10	30	35	20	5

При средних скоростях динамического нагружения ($V_{уд} \ll C_l$) энергия рассеивается на торможение и разрушение ударника и материала преграды (керамика разрушается с образованием так называемого “конуса” Герца – радиальных и круговых трещин, образуя зону Мескала и измельчая керамику в ней) [19]. В этих зонах пластичность (или квазипластичность) керамики играет важную роль.

При больших скоростях нагружения ($V_{уд} \geq C_l$) преобладают в основном эффекты, связанные с рассеиванием ударных волн в керамике и ее разрушением.

Квазипластичность можно охарактеризовать как возникновение упругой деформации перед катастрофическим разрушением материала [16].

Ударные волны сжатия в конце концов отражаются от задней поверхности как волны растяжения. Интерференция волн сжатия и растяжения усиливает волны сдвига в соответствующих местах преграды и приводит к разрушению (дроблению) материала.

В табл. 4 показана количественная оценка распределения энергии удара по комбинированной (керамика с подложкой) бронепреграде [20]. Все указанные в табл. 4 стадии рассеивания энергии ударной волны зависят от упругих характеристик керамики и ударника.

В упругом режиме давление, возникающее в волне сжатия, линейно пропорционально плотности и скорости ударной волны, так называемый “упругий импеданс”.

При высокоскоростном ударе зависимость сжатия материала от давления определяется упругим пределом Гюгонио (HEL), при котором материал начинает переходить в необратимый сдвиг. В керамике предел Гюгонио гораздо выше, чем в металлах. В общем случае этот предел может быть выражен как $\Delta_{HEL} = (1 - \nu)\sigma_{сж} / (1 - 2\nu)$, где $\sigma_{сж}$ – прочность при одноосном сжатии, ν – коэффициент Пуассона.

Факторами, определяющими способность рассеивать энергию в керамике, являются ее упругий импеданс и HEL. Эти величины связаны простыми отношениями упругих свойств материала [22].

Изучение упругих характеристик материала позволяет оценить его качество и возможность поглощать (рассеивать) энергию динамического нагружения, а также построить ряд материалов для выбора их в качестве преграды. Обычно используют несколько критериев из которых самыми распространенными являются критерий Шевиченко (1984 г.) (коэффициент относительного проникновения ударника “ K ”) и критерий Ashby (1993 г.) (критерий “ M ”), которые позволяют оценивать материалы, используемые для различных защитных функций:

$$K = \frac{l_{пр}}{l_{стали}} = (\ln 2)^{\frac{2}{3}} \sqrt[3]{\frac{\rho_{стали} C_{l(стали)}^2}{\rho_{кер} C_{l(кер)}^2}}, \quad (8)$$

$$M = \frac{E^{\frac{1}{2}}}{\rho} = \frac{C_l}{\rho^{\frac{1}{2}}}. \quad (9)$$

Таблица 5. Критерии, позволяющие оценить материалы, используемые в качестве защиты

Образец	K	M	C_R , м/с
1	0.65	257.94	9683
2	0.65	259.09	9720
3	0.66	260.33	9781
Для сравнения			
Al ₂ O ₃	0.83	160.03	6371
SiC	0.84	184.99	6696
B ₄ C	0.79	247.44	8451
Сталь	1.0	58.54	3363
Алмаз	0.59	286.94	11052

В табл. 5 приведены расчетные данные коэффициента относительного проникновения ударника “ K ” (критерия Шевченко [16, 23]) и критерия Ashby “ M ”, который позволяет оценивать материалы, используемые для бронезащиты [21], а также скорости Рэлеевских волн для керамики “Идеал” и других наиболее распространенных в качестве защиты материалов.

Анализ кривых коэффициента относительного проникновения ударника “ K ” и критерия “ M ” (рис. 2) показывает, что определяющими факторами оценки сопротивления различных материалов, в том числе и керамики, динамическому нагружению являются скорость звука и модуль упругости материала, что позволяет объяснить и изучить распространение ударных волн в керамике. Керамика “Идеал” характеризуется лучшими свойствами из существующих броневых материалов. Кроме того, используя эти фундаментальные характеристики, можно оценить множество других материалов с различной степенью устойчивости к динамическим нагрузкам.

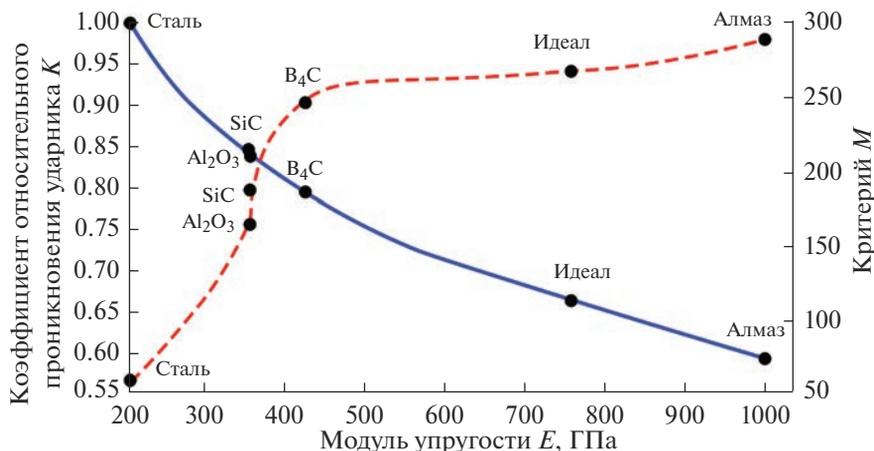


Рис. 2. Зависимость коэффициента относительного проникновения стального ударника в керамику “ K ” (сплошная линия) и критерий Ashby “ M ” (пунктирная линия) от модуля упругости для разных материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые комплексно изучены механические свойства керамики “Идеал”. Определены коэффициент Пуассона, модуль сдвига, модуль объемного сжатия и поперечная скорость звука. Показано, что коэффициент Пуассона близок к 0, что свидетельствует о хрупком разрушении керамики “Идеал” при нагружении. Полученный коэффициент Пуассона значительно меньше, чем у кристаллического алмаза, что характеризует керамику “Идеал” как идеально хрупкий материал. Оценки показывают, что керамика “Идеал” является наилучшим защитным материалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда “Новые физические и химические принципы технологии металлических, металлокерамических и керамических материалов с управляемой макро-, микро- и наноструктурой и уникальными служебными характеристиками” (№ 21-73-30019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knippenberg W.F.* Growth phenomena in silicon carbide // Philips Res. Report. 1963. V. 18. P. 161–274.
2. *Riedel R.* Handbook of ceramic hard materials. Wiley-VCH. 2000. 1020 p.
3. *Ковальчук М.В., Орыщенко А.С., Шевченко В.Я., Перевислов С.Н.* Композиционный материал. Патент № 2731703 С1 от 08.09.2020. Заявка № 2019136844 от 15.11.2019.
4. *Turing A.* The chemical basis of morphogenesis // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B. 1952. V. 237. № 641. P. 37–72.
5. *Shevchenko V.Y., Kovalchuk M.V., Oryshchenko A.S.* New chemical technologies based on Turing reaction–diffusion processes // Doklady Chemistry. Pleiades Publishing. 2021. V. 496. № 2. P. 28–31.
6. *Shevchenko V.Y., Perevislov S.N., Ugolkov V.L.* Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)–silicon system // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 3. P. 197–208.
7. *Shevchenko V.Y., Perevislov S.N.* Reaction–diffusion mechanism of synthesis in the diamond–silicon carbide system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. № 8. P. 1107–1114.
8. *Ковальчук М.В., Орыщенко А.С., Шевченко В.Я., Петров С.Н.* Способ получения композиционного материала. Патент № 2732258 С1 от 14.09.2020. Заявка № 2019143480 от 19.12.2019.
9. *Perevislov S.N., Tomkovich M.V., Markov M.A., Kravchenko I.N., Kuznetsov Y.A., Erofeev M.N.* The influence of dispersed composition of SiC on the physico-mechanical properties of reactive-sintered silicon carbide // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2020. V. 49. P. 511–517.
10. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Omkovich M.V., Nesmelov D.D., Markov M.A.* Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. 2019. V. 525. № 1. P. 012074.
11. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Механика сплошных сред. Гостехиздат. 1953. 737 с.
12. *Evans K.E.* Auxetic polymers: a new range of materials. Endeavour. New series. 1991. V. 15. № 4. P. 170–174.
13. *Raileigh W.S.* On waves propagation along the plate surface of an elastic solid // Proc. London Math. Soc. 1887. V. 17. P. 4–11.
14. *Финкель В.М.* Физика разрушения. Рост трещин в твердых телах. Изд-во Металлургия: М. 1970. 376 с.
15. *Черепанов Г.П.* О влиянии импульсов на развитие начальных трещин // Журнал ПМТФ. 1963. № 1. С. 97–103.
16. *Шевченко В.Я.* Введение в техническую керамику. М.: Наука. 1993. 114 с.
17. *Woodward R.* A simple one-dimension approach to modeling ceramic composite armor defeat // Int. J. Impact. Engng. 1990. V. 9. № 4. P. 455.
18. *Crouch J.G.* Introduction to armor materials. The Science of Armor Materials. 2017. Elsevier. Part I. P. 33.
19. *Hazell P.J.* Armor, Materials, Theory, Design, CRC Press. 2016. 231 p.
20. *Шевченко В.Я., Изотов А.Д., Лазарев В.Б., Жаворонков Н.М.* Энергия диссоциации и предельная упругая деформация в модели двухчастичного взаимодействия // Неорганические материалы. 1984. T. 20. № 6. С. 1047–1052.
21. *Ashby M.F., Cebon D.* Materials selection in mechanical design // Le Journal de Physique IV. 1993. V. 3. № C7. P. 1–9.
22. *McCauley J.* An introduction to Materials by Design Including a Dynamic Stress Environment. Engineering ceramics: Current Status and Future Prospects, First edition. Ed. By T. Ohji and M. Singh, Published 2016 by J. Wiley and Sons, Inc.
23. *Шевченко В.Я., Орыщенко А.С., Перевислов С.Н., Сильников М.В.* О критериях выбора материалов преград механическому динамическому нагружению // Физика и химия стекла. 2021. V. 47. № 4. P. 365–375.

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K15$, $K6$, $K5$, $K4$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$, $Pu_{20}Os_{12}-tI32$,
 $(Pu_4Co)_2(Pu_4)-tI28$, $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$, Bi_4-tI8

© 2023 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, Г. Д. Илюшин^{2, **}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

**e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур с пространственной группой $I4/mcm$: $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$: $a = 11.076 \text{ \AA}$, $c = 36.933 \text{ \AA}$, $V = 4530.86 \text{ \AA}^3$, $Pu_{20}Os_{12}-tI32$: $a = 10.882 \text{ \AA}$, $c = 5.665 \text{ \AA}$, $V = 670.8 \text{ \AA}^3$, $(Pu_4Co)_2(Pu_4)-tI28$: $a = 10.475 \text{ \AA}$, $c = 5.340 \text{ \AA}$, $V = 585.9 \text{ \AA}^3$, $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$: $a = 10.554 \text{ \AA}$, $c = 4.814 \text{ \AA}$, $V = 536.2 \text{ \AA}^3$, Bi_4-tI8 : $a = 8.518 \text{ \AA}$, $c = 4.164 \text{ \AA}$, $V = 302.15 \text{ \AA}^3$. Для кристаллической структуры $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$ установлены 113 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 4 (14 вариантов), 5 (61 вариант) и 6 (38 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием трех типов каркас-образующих полиэдров: $K15 = Pu@14(Rh_2Pu_5)_2$ с симметрией $-42m$, сдвоенных пирамид $K10 = (Rh@Pu_4)_2$ с симметрией 4, октаэдров $K6 = 0@8(Rh_2Pu_6)$ с симметрией mmm и спейсеров Rh. Для кристаллической структуры $Pu_{20}Os_{12}-tI32$ определены каркас-образующие полиэдры в виде пирамиды $K5 = 0@OsPu_4$ с симметрией 4, и спейсеры Pu и Os. Для кристаллической структуры $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)$ определены каркас-образующие пирамиды $K5 = 0@Ti_4Ni$ и тетраэдры $K4 = 0@Bi_4$. Для кристаллической структуры $(Pu_4Co)_2(Pu_4)-tI28$ определены каркас-образующие пирамиды $K5 = 0@Pu_4Co$ и тетраэдры $K4 = 0@Pu_4$. Для кристаллической структуры Bi_4-tI8 определены каркас-образующие тетраэдры $K4 = 0@Bi_4$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$, $Pu_{20}Os_{12}-tI32$, $(Pu_4Co)_2(Pu_4)-tI28$, $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$, Bi_4-tI8 , самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры $K15$, $K6$, $K5$, $K4$

DOI: 10.31857/S0132665123600413, **EDN:** ENRTPB

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $A-B$ с участием 73 химических элементов установлено образование 30926 двойных соединений A_nB_m [1, 2].

В системах $Pu-M$ установлена кристаллизация 197 соединений с участием 52 элементов. Наибольшее число интерметаллидов – девять – образуются в системе $Pu-Pt$

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов Pu_nPt_m и Pu_nRh_m

Интерметаллид	Группа симметрии	Последовательность Вайкоффа	Параметры элементарной ячейки, Å	$V, \text{Å}^3$
Pu_2Pt - <i>oP12</i> [3]	<i>Pnma</i> (62)	c3	7.046, 4.707, 8.865	294.0
Pu_5Pt_3 - <i>hP16</i> [4]	<i>P6_3/mcm</i> (193)	g2 d	8.490, 8.490, 6.084	379.8
Pu_5Rh_3 - <i>tP32</i> [5]	<i>P4/ncc</i> (130)	g f c b	10.941, 10.941, 6.020	720.7
$Pu_{31}Pt_{20}$ - <i>tI204</i> [6]	<i>I4/mcm</i> (140)	m3 l3 h2 g2 f2 c b a	11.302, 11.302, 37.388	4775.8
$Pu_{31}Rh_{20}$ - <i>tI204</i> [6]	<i>I4/mcm</i> (140)	m3 l3 h2 g2 f2 c b a	11.076, 11.076, 36.933	4530.9
Pu_5Rh_4 - <i>oP36</i> [7]	<i>Pnma</i> (62)	d3 c3	7.276, 14.332, 7.419	773.7
Pu_4Pt_4 - <i>oC8</i> [8]	<i>Cmcm</i> (63)	c2	3.816, 10.694, 4.428	180.7
$Pu_2(Pt_4)$ - <i>cF24</i> [9]	<i>Fd-3m</i> (227)	d a	7.633, 7.633, 7.633	444.7
$Pu_2(Rh_4)$ - <i>cF24</i> [10]	<i>Fd-3m</i> (227)	d a	7.488, 7.488, 7.488	419.9
$PuPt_3$ - <i>tI32</i> [11]	<i>I-4</i> (82)	g4	10.390, 10.390, 4.600	496.6
$PuPt_3$ - <i>cP4</i> [10]	<i>Pm-3m</i> (221)	c a	4.107, 4.107, 4.107	69.3
$PuRh_3$ - <i>cP4</i> [12]	<i>Pm-3m</i> (221)	c a	4.009, 4.009, 4.009	64.4
$PuPt_4$ - <i>oS10</i> [13]	<i>Cmmm</i> (65)	i f a	5.258, 8.759, 5.463	251.6
$PuPt_5$ - <i>hP6</i> [13]	<i>P6/mmm</i> (191)	g c a	5.262, 5.262, 4.393	105.3

(табл. 1, [3–13]). В системе Pu–Rh образуются пять интерметаллидов и три имеют аналогов в системе Pu–Pt (табл. 1). В системе U–Pt установлена кристаллизация восьми интерметаллидов и только интерметаллид U_4Pt_4 -*oC8* [14] имеет кристаллохимический аналог Pu_4Pt_4 -*oC8*.

Наиболее кристаллохимически сложными интерметаллидами с 204 атомами в элементарной ячейке являются $Pu_{31}Pt_{20}$ -*tI204* и $Pu_{31}Rh_{20}$ -*tI204* (табл. 1 и 2). Для 8 независимых атомов Pt и Rh определены значения КЧ = 9 (1 атом), 10 (6 атомов), 11 (1 атом) и для 7 атомов Pu – значения КЧ = 13 (1 атом), 14 (2 атома), 15 (3 атома). Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров для интерметаллидов $Pu_{31}Pt_{20}$ -*tI204* и $Pu_{31}Rh_{20}$ -*tI204* не известен.

В настоящей работе проведены геометрический и топологический анализы кристаллических структур с пространственной группой *I4/mcm* семейства $Pu_{31}Pt_{20}$ -*tI204*, семейства $Pu_{20}Os_{12}$ -*tI32*, семейства $(Pu_4Co)_2(Pu_4)$ -*tI28*, семейства $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)$ -*tI28* и семейства Bi_4 -*tI8* [15] (табл. 2). Впервые для этих семейств установлены кластеры-прекурсоры *K15*, *K6*, *K5*, *K4* и осуществлена реконструкция процессов самосборки кристаллических структур из в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [16–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [21].

Таблица 2. Кристаллохимические семейства интерметаллидов и металлов с пр. группой $I4/mc$ (140) [1, 2]

Соединение		
$(Pu_4Fe)_2(Pu_4)-tI28$	10.410,10.410,5.359	580.7
$(Pu_4Co)_2(Pu_4)-tI28$	10.475,10.475,5.340	585.9
$(U_4Ni)_2(U_4)-tI28$	10.384,10.384,5.156	556.0
$(U_4Co)_2(U_4)-tI28$	10.360,10.360,5.210	559.2
$(U_4Fe)_2(U_4)-tI28$	10.290,10.290,5.240	554.8
$(U_4Mn)_2(U_4)-tI28$	10.290,10.290,5.240	554.8
$(Np_4Fe)_2(U_4)-tI28$	10.224,10.224,5.238	547.5
$(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$	10.554,10.554,4.814	536.2
$(Ti_4Co)_2(Bi_4)-tI28$	10.506,10.506,4.882	538.9
$(Ti_4Fe)_2(Bi_4)-tI28$	10.486,10.486,4.933	542.4
$(Ti_4Mn)_2(Bi_4)-tI28$	10.491,10.491,4.978	547.9
Pu_5Ru_3-tI32	10.745,10.745,5.719	660.3
Pu_5Os_3-tI32	10.882,10.882,5.665	670.8
Pu_5Ir_3-tI32	11.012,11.012,5.727	694.5
Pu_5Ga_3-tI32	11.735,11.735,5.511	758.9
Pu_5Pb_3-tI32	12.310,12.310,6.084	921.9
$Pu_{31}Rh_{20}-tI204$	11.076,11.076,36.933	4530.9
$Pu_{31}Pt_{20}-tI204$	11.302,11.302,37.388	4775.8
Sc_4-tI8	7.550,7.550,3.439	196.0
Sr_4-tI8	6.958,6.958,3.959	191.7
Ba_4-tI8	8.346,8.346,4.697	327.2
Sb_4-tI8	8.032,8.032,3.899	251.5
Bi_4-tI8	8.518,8.518,4.164	302.2

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [21], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде фактор-графов.

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k – число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для интерметаллидов $(U_4Ni)_2(U_4)-tI28$, $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$, $Pu_{20}Os_{12}-tI32$, $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$ приведены в табл. 3.

Кристаллическая структура $(U_4Ni)_2(U_4)-tI28$ и $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$

Пространственная группа $I4/mc$ (но. 140) с симметрией частных позиций 422 (4a), $-42m(4b)$, $4/m(4c)$, $mmm(4d)$, $2/m(8e)$, $4(8f)$, $m2m(8h)$, $2mm(8g)$ и др. Кратность общего положения 32.

Таблица 3. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллических структурах интерметаллидов

Интерметаллид	Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
			N1	N2	N3	N4	N5
$(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)\text{-}tI28$	Co1	2Co+8Pu	10	34	94	178	294
	Pu1	13Pu	13	54	114	191	314
	Pu2	2Co + 11Pu	13	46	110	204	309
$\text{Pu}_{20}\text{Os}_{12}\text{-}tI32$	Os1	2Os + 8 Pu	10	46	110	214	330
	Os2	10Pu	10	51	114	211	354
	Pu1	4Os + 10 Pu	14	54	118	214	334
$\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}\text{-}tI204$	Pu2	6Os + 9 Pu	15	52	122	223	351
	Pu1	4Rh + 10Pu	14	54	120	210	358
	Pu2	6Rh + 7Pu	13	50	118	204	349
	Pu3	4Rh + 10Pu	14	59	116	221	350
	Pu4	5Rh+ 10Pu	15	56	120	219	342
	Pu5	6Rh + 9Pu	15	53	122	224	358
	Pu6	6Rh + 8Pu	14	49	119	218	351
	Pu7	6Rh + 9Pu	15	51	120	222	350
	Rh1	2Rh+8Pu	10	50	110	202	326
	Rh2	2Rh+8Pu	10	46	110	230	330
	Rh3	2Rh + 8Pu	10	46	110	206	334
	Rh4	2Rh+ 8Pu	10	42	102	202	318
	Rh5	1Rh + 9Pu	10	49	113	200	326
	Rh6	1Rh+ 8Pu	9	45	106	206	327
	Rh7	1Rh + 10Pu	11	51	115	214	353
Rh8	10Pu	10	51	113	212	362	

Атом Ni занимает позицию с симметрией 422 , атомы U – позицию с симметрией $m2m$ и позицию в плоскости $m(16k)$.

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов U и Ni и значения их координационных последовательностей в $3D$ атомной сетке. Определены КЧ атома Ni = 9, атомов U = 13 (табл. 3). Установлены структурные единицы в виде пирамид $K5 = 0@NiU_4$ с центром в позиции $8f(0, 0, 0.05)$ с симметрией 4, и тетраэдров $K4 = 0@U_4$ с центром $4b(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ с симметрией $-42m$ (рис. 1).

Самосборка первичных цепей S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания металлокластеров $K5 = 0@NiU_4$ с индексом связанности $P = 8 + 1$ (рис. 2).

Другая первичная цепь S_3^1 образуется при связывании тетраэдров $K4 = 0@U_4$ с индексом связанности $P = 4$.

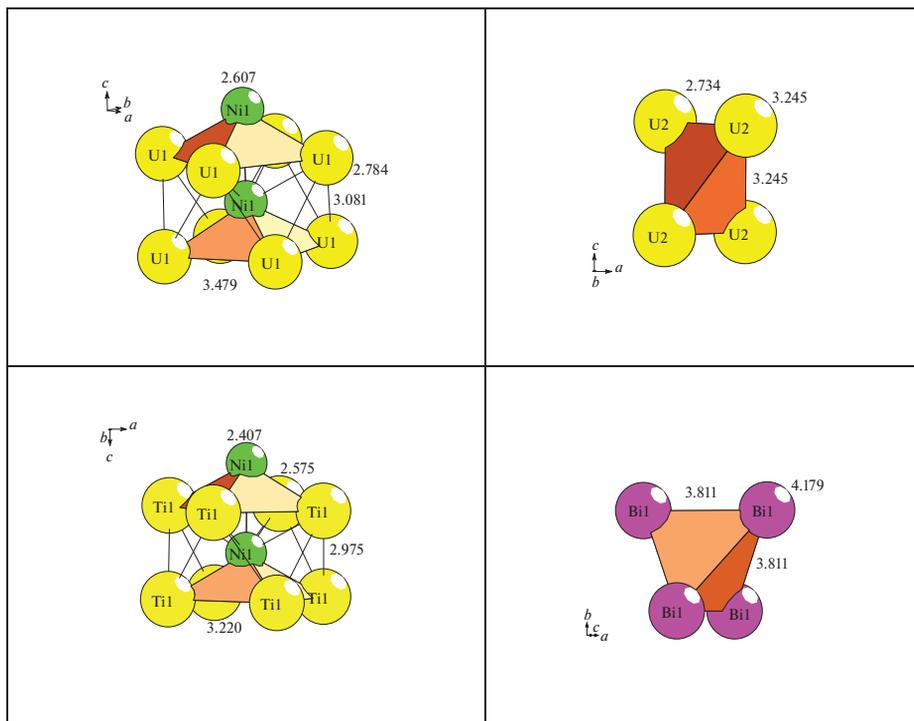


Рис. 1. Кластерные прекурсоры интерметаллида $(U_4Ni)_2(U_4)-tI28$ (слева) и $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-tI28$ (справа). Цифры – длины связей атомов в Å.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывания цепей образованных из пирамид $K5 = 0@NiU_4(U_4Ni)$ с цепями образованных из тетраэдров $K4 = 0@U_4$ (рис. 3).

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев. Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствуют значению параметров тетрагональной ячейки $a = b = 10.370$ Å (рис. 3).

Кристаллическая структура Bi_4-tI8

Атом Bi занимает позицию 8h с симметрией $m2m$. Значение КЧ атома Bi = 11.

Кластер-прекурсор – тетраэдр $K4 = 0@Bi_4$ с симметрией $-42m$ и с центром в позиции 4b.

Самосборка первичных цепей S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 образуется при связывании тетраэдров $K4 = 0@U_4$ с индексом связанности $P = 8$. Расстояние между центрами кластеров $K4$ определяет значение вектора трансляции $c = 4.164$ Å (рис. 4).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей $S_3^1 + S_3^1$ (рис. 4).

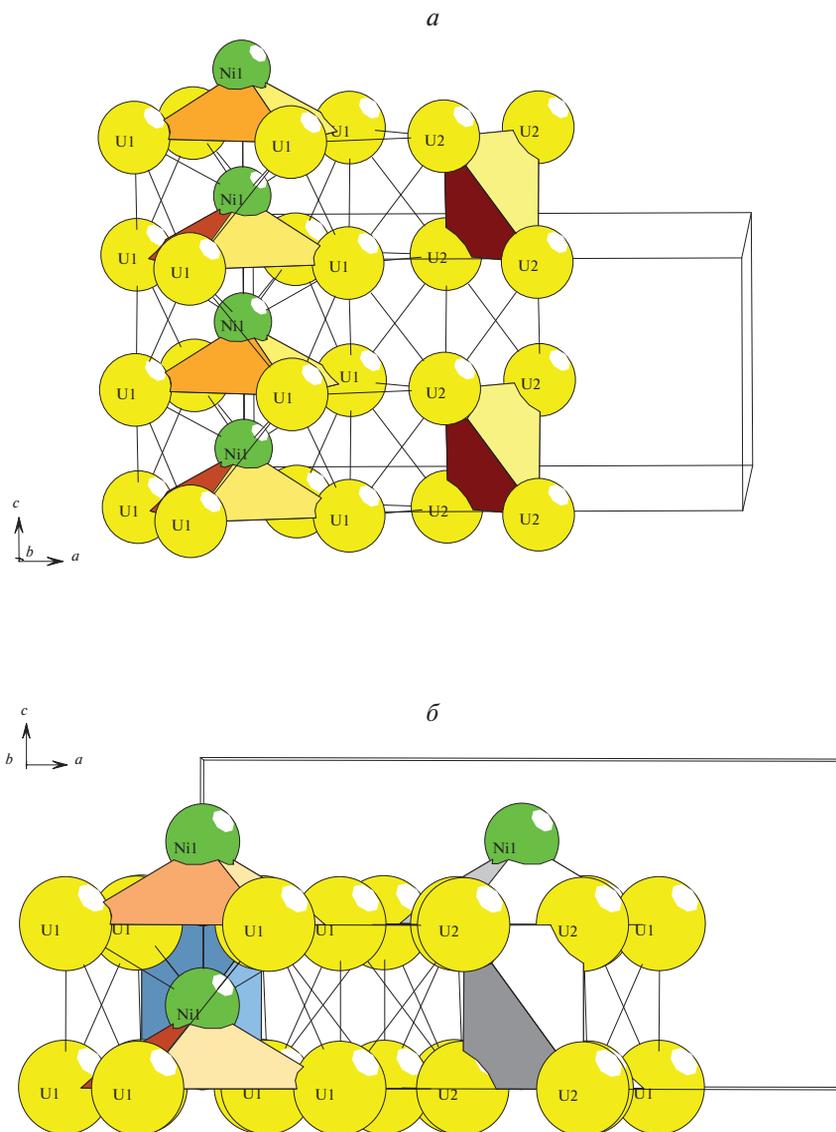


Рис. 2. $(U_4Ni)_2(U_4)-tI28$. Слой S_3^2 (а) и каркас S_3^3 (б).

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев $S_3^2 + S_3^2$ (рис. 4). Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствуют значению параметров тетрагональной ячейки $a = b = 8.518 \text{ \AA}$.

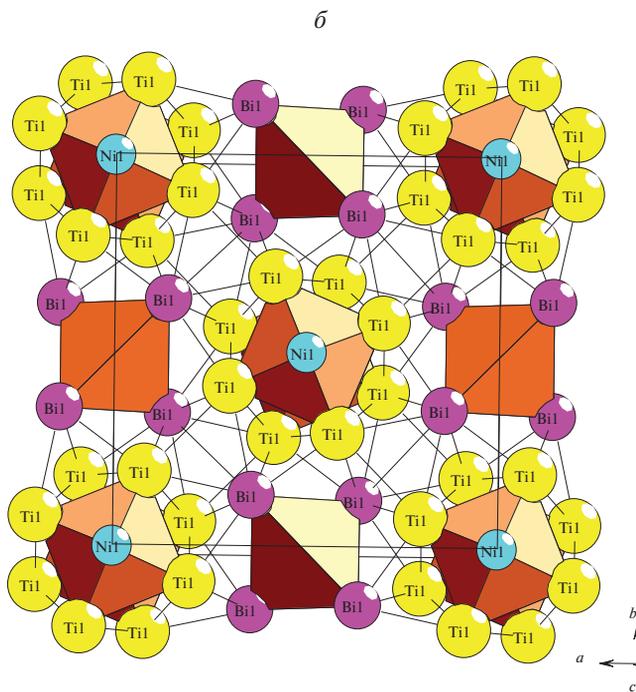
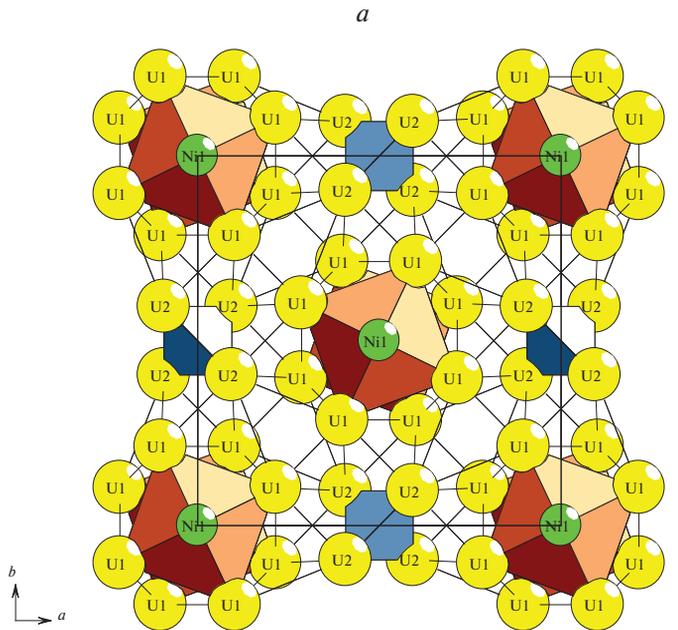


Рис. 3. $(U_4Ni)_2(U_4)-t/28$ и $(Ti_4Ni)_2(Bi_4)-t/28$. Каркас S_3^3 .

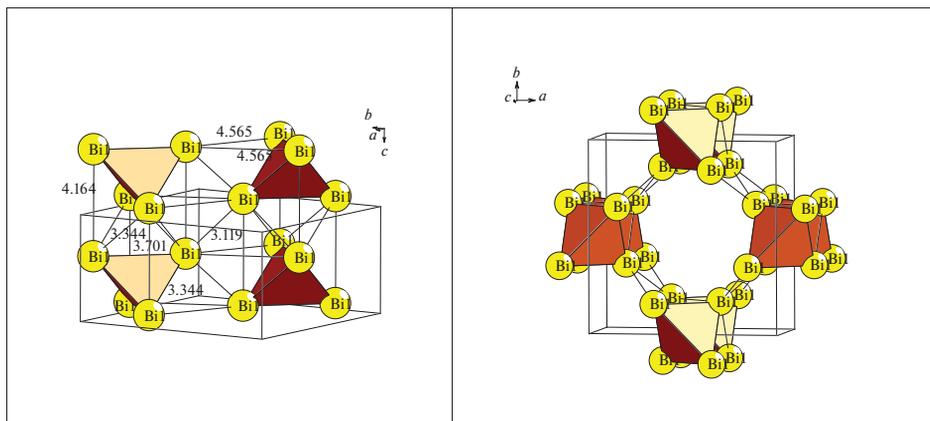


Рис. 4. $\text{Bi}_4\text{-t/8}$. Слой S_3^2 (слева) и каркас S_3^3 (справа).

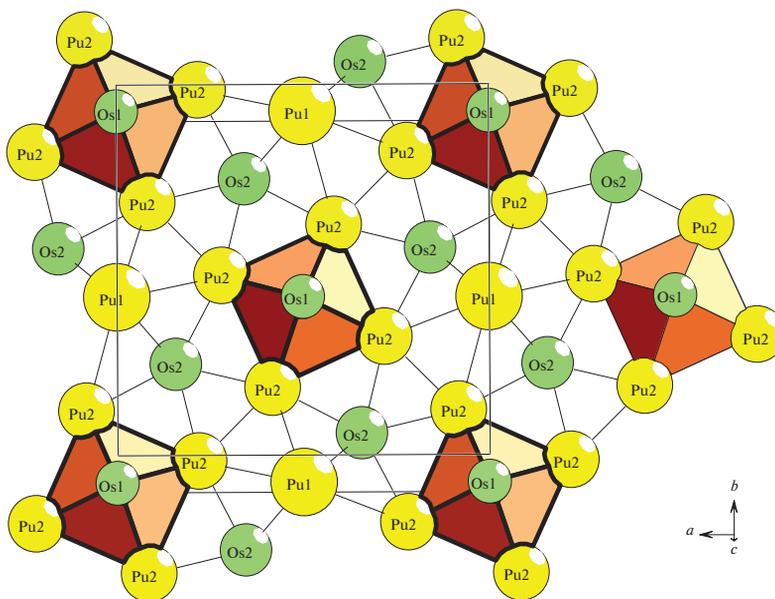


Рис. 5. $\text{Pu}_5\text{Os}_3\text{-t/32}$. Слой S_3^2 .

Кристаллическая структура $\text{Pu}_5\text{Os}_3\text{-t/32}$

Значения КЧ атомов Os = 10, атомов U – 14 и 15 (табл. 3).

Определены структурные единицы в виде пирамиды $K5 = 0@OsPu_4$ с центром в позиции $8f(0, 0, 0.05)$ с симметрией 4, и спейсеры Pu1 и Os2.

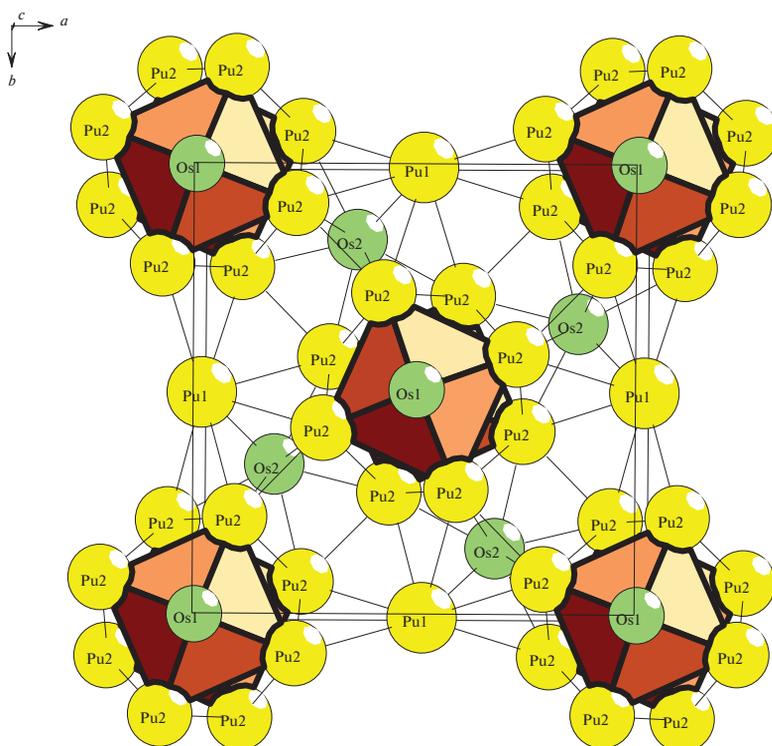


Рис. 6. $\text{Pu}_5\text{Os}_3\text{-tI32}$. Каркас S_3^3 .

Самосборка первичных цепей S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания металлокластеров $K5$ с индексом связности $P = 8 + 1$.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит за счет связывания первичных цепей S_3^1 из пирамид $K5$ (рис. 5). Атомы спейсеры Pu1 и Os2 занимают позиции между первичными цепями S_3^1 .

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев (рис. 6). Расстояния между осями первичных цепей из соседних слоев в направлениях $[100]$ и $[010]$ соответствуют значению параметров тетрагональной ячейки $a = b = 10.370 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}\text{-tI204}$

В табл. 3 приведено локальное окружение 7 и 8 кристаллографически-независимых атомов Pu и Rh и значения их координационных последовательностей в $3D$ атомной сетке. Для атомов Rh значения КЧ = 9 (1 атом), 10 (6 атомов), 11 (1 атом) и для атомов Pu значения КЧ = 13 (1 атом), 14 (2 атома), 15 (3 атома).

Таблица 4. Pu₃₁Rh₂₀. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 4, 5 и 6 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2

4 структурные единицы

4:Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
 4:Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
 4:Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
 4:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
 4:Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
 4:Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
 4:Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
 4:Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
 4:Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13) Rh8(1)(1@10)
 4:Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)

5 структурных единиц

5:Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
 5:Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
 5:Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
 5:Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
 5:Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
 5:Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1) Rh8(1)(1@10)
 5:Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
 5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
 5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)

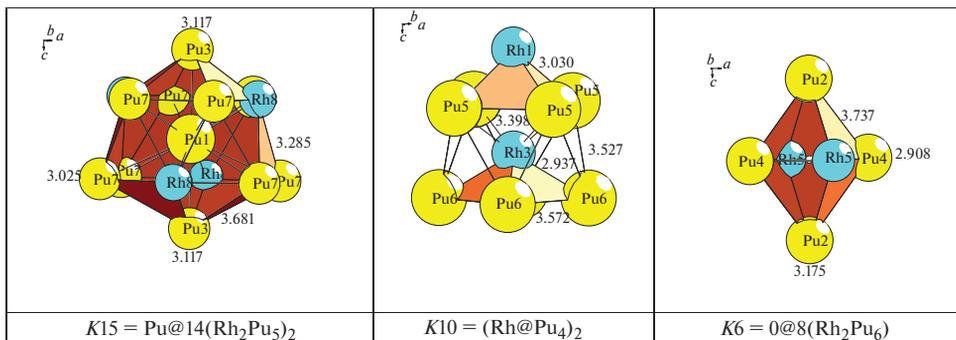
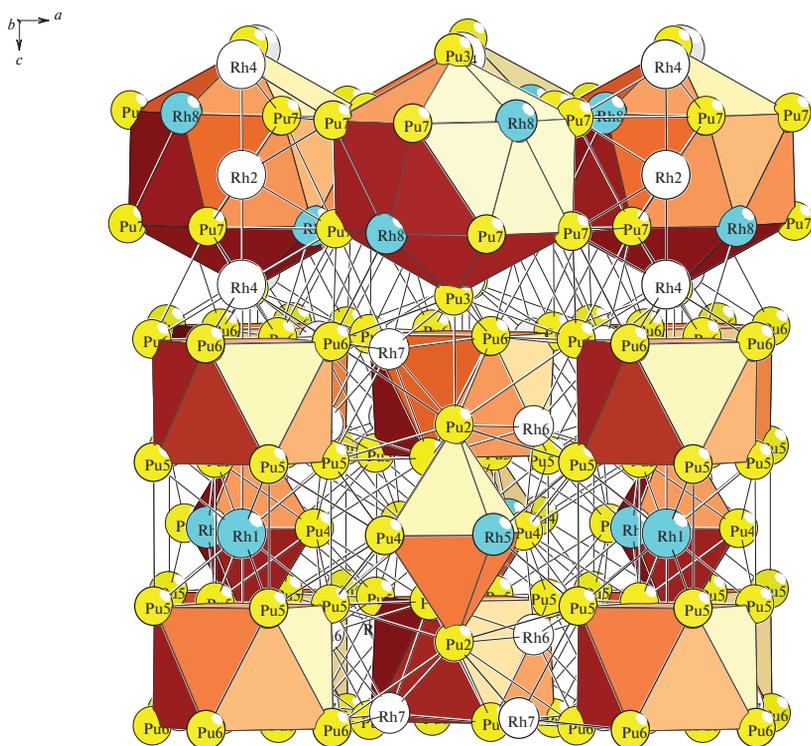
Таблица 4. Продолжение

5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh7(1)(1@11)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9) Rh8(1)(1@10)
5:ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11) Rh8(1)(1@10)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu2(1)(1@13)
5:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Pu4(1)(1@15)

Таблица 4. Окончание

6 структурных единиц

6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Pu4(1)(1@15) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh4(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh2(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh1(1)(1@10) Rh4(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(0)(1) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(0)(1) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh6(1)(1@9)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Pu1(1)(1@14) Rh3(1)(1@10) Rh7(1)(1@11)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(0)(1)
6:ZA2(8e)(1)(0@6) ZA1(4d)(1)(0@6) Rh2(1)(1@10) Rh3(1)(1@10) Pu3(1)(1@14) Rh6(1)(1@9)

Рис. 7. $\text{Pu}_{124}\text{Rh}_{80}/\text{I}204$. Кластеры.Рис. 8. $\text{Pu}_{124}\text{Rh}_{80}/\text{I}204$. Четырехслойный пакет.

Для кристаллической структуры установлены 113 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 4 (14 вариантов), 5 (61 вариант) и 6 (38 вариантов) (табл. 4).

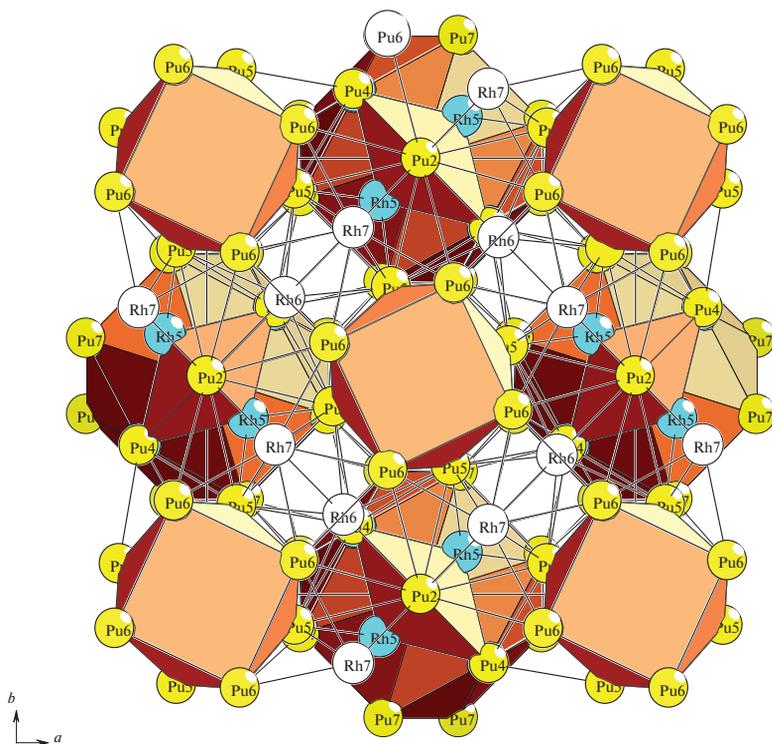


Рис. 9. $\text{Pu}_{124}\text{Rh}_{80-t/204}$. Проекция каркаса S_3^3 в направлении оси c .

Рассматривается вариант с участием трех типов каркас-образующих полиэдров: $K15(4b) = \text{Pu}@14(\text{Rh}_2\text{Pu}_5)_2$ с симметрией $-42m$, двоянных пирамид $K10(8f) = (\text{Rh}@\text{Pu}_4)_2$ с симметрией 4, октаэдров $K6(4d) = 0@8(\text{Rh}_2\text{Pu}_6)$ с симметрией mmm (рис. 7).

Самосборка 4-слойного пакета S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании трехслойного пакета из полиэдров $K10$ и октаэдров $K6$ со слоем из полиэдров $K15(4b) = \text{Pu}@14(\text{Rh}_2\text{Pu}_5)_2$ (рис. 8). Атомы-спейсеры $\text{Rh}2$ и $\text{Rh}4$ расположены в слое из полиэдров $K15$ (рис. 8 и 9). Другие атомы-спейсеры $\text{Rh}6$ и $\text{Rh}7$ расположены в трехслойном пакете из полиэдров $K10$ и октаэдров $K6$. Толщина четырехслойного пакета S_3^2 соответствует половине значения параметра тетрагональной ячейки $c/2 = 36.933 \text{ \AA}/2$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке 4-х слойных пакетов S_3^2 в направлении оси c . В элементарной ячейке находятся два четырехслойных пакета S_3^2 (рис. 10). Толщина восьмислойного пакета S_3^3 соответствует значению параметра тетрагональной ячейки $c = 36.933 \text{ \AA}$.

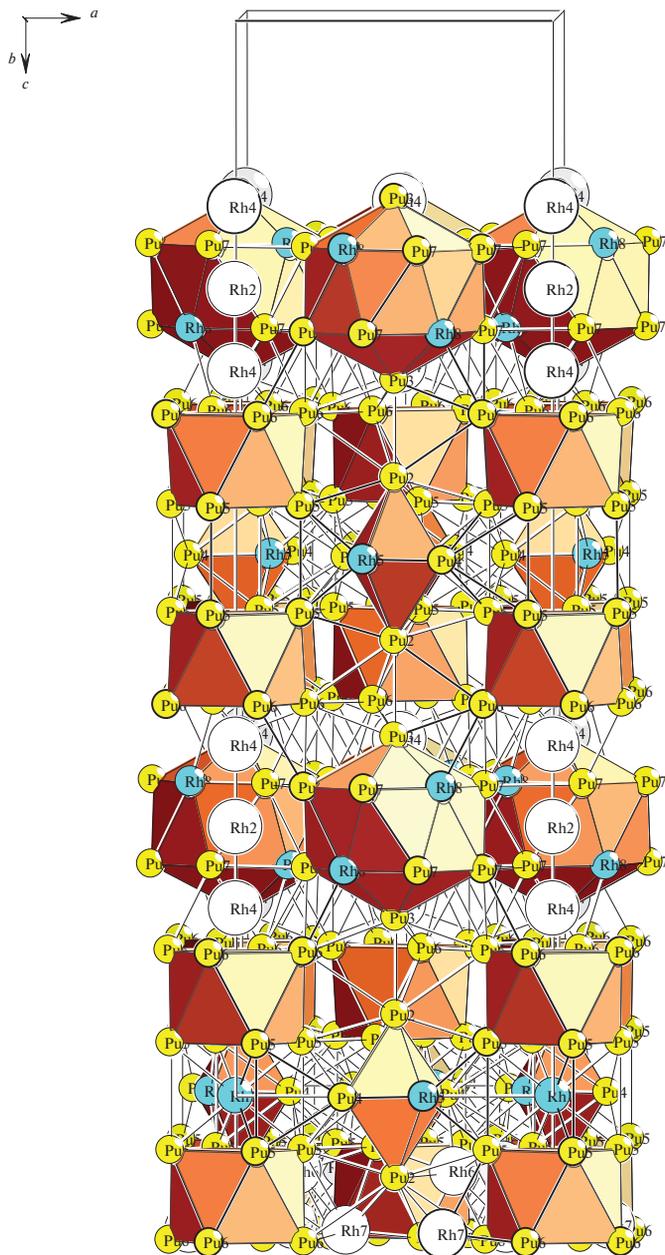


Рис. 10. $\text{Pu}_{124}\text{Rh}_{80-t}/204$. Проекция каркаса S_3^3 в направлении оси b .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров используя пакет программ TorosPro. Самосборка кристаллической структуры $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20-t}/204$ происходит с участием трех типов каркас-образующих полиэдров: $K15$, $K10$ и октаэдр-

ров K_6 . В слое из полиэдров K_{15} и в трехслойном пакете из полиэдров K_{10} и октаэдров K_6 расположены спейсеры Rh. Для кристаллической структуры $\text{Pu}_{20}\text{Os}_{12}$ - $t/32$ определены каркас-образующие полиэдры в виде пирамиды $K_5 = 0@Os\text{Pu}_4$ с симметрией 4, и спейсеры Pu и Os. Для кристаллической структуры $(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)$ определены каркас-образующие полиэдры в виде пирамиды K_5 и тетраэдры K_4 . Для кристаллической структуры $(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)$ - $t/28$ определены каркас-образующие полиэдры в виде пирамиды K_5 и тетраэдры K_4 . Для кристаллической структуры Bi_4 - $t/8$ определены каркас-образующие тетраэдры $K_4 = 0@Bi_4$.

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. *Cromer D.T.* Plutonium-platinum Pu_2Pt // *Acta Crystallographica B*. 1978. V. 34. P. 2608–2610.
4. *Cromer D.T., Larson A.C.* The structure of Pu_5Pt_3 // *Acta Crystallographica B*. 1975. V. 31. P. 1758–1759.
5. *Beznosikova A.V., Chebotarev N.T., Lukyanov A.S., Chernyi A.V., Smirnova A.E.* Crystal structures of Pu_5Ru_3 , Ph_5Rh_3 , Pu_5Os_3 , Pu_5Ir_3 , Pu_5Pt_3 // *Atomnaya Energiya*. 1974. V. 37. P. 144–148.
6. *Cromer D.T., Larson A.C.* The crystal structure of $\text{Pu}_{31}\text{Pt}_{20}$ and $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}$ // *Acta Crystallographica B*. 1977. V. 33. P. 2620–2627.
7. *Cromer D.T.* Plutonium-rhodium Pu_5Rh_4 . The crystal structures of the compounds Pu_5Rh_4 and Pu_5Ir_4 // *Acta Crystallographica B*. 1977. V. 33. P. 1993–1995.
8. *Kutaitsev V.I., Chebotarev N.T., Andrianov M.A., Konev V.N., Lebedev I.G., Bagrova V.I., Beznosikova A.V., Kruglov A.A., Petrov P.N., Smotritskaya E.S.* Phase diagrams of plutonium with metals of groups IIA, IVA, VIII, and IB // *Soviet Atomic Energy*. 1967. V. 23. P. 1279–1287.
9. *Erdman B., Keller C.* The preparation of actinide (+ zirconium and hafnium) – noble metal alloy phases by coupled reductions // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. 1971. V. 7. P. 675–683.
10. *Kutaitsev V.I., Chebotarev N.T., Lebedev I.G., Andrianov M.A., Konev V.M., Menshikova T.S.* Phase diagrams of plutonium with metals of groups IIA, IVA, VIII, and IB // *Plutonium 1965, Proc. Int. Conf.* 1967. P. 420–449. *Atomnaya Energiya*. 1967. V. 23 P. 511–519.
11. *Land C.C., Peterson D.E., Roof R.B.* Phase investigations of the Pu–Pt, Pu–Rh, and Pu–Pt–Rh systems // *Journal of Nuclear Materials*. 1978. 75. P. 262–273
12. *Erdman B., Keller C.* Noble metal alloy phases, preparation and properties // *Journal of Solid State Chemistry*. 1973. 7. P. 40–48
13. *Land C.C., Peterson D.E., Roof R.B.* Phase investigations of the Pu–Pt, Pu–Rh, and Pu–Pt – Rh systems // *Journal of Nuclear Materials*. 1978. 75. P. 262–273.
14. *Lawson A.C. Jr., Williams A., Huber J.G., Roof R.B. Jr.* Magnetic structure of UPt // *Journal of the Less-Common Metals*. 1986. V. 120. P. 113–122.
15. *Degtyareva O., McMahon M.I., Nelmes R.J.* Crystal structure of the high pressure phase of bismuth Bi-III // *Materials Science Forum*. 2001. V. 378. P. 469–474.
16. *Ilyushin G.D.* New Cluster Precursors K_5 Pyramids and K_4 Tetrahedra for Self-Assembly of Crystal Structures of $\text{Mn}_4(\text{ThMn}_4)(\text{Mn}_4)$ - $t/26$, $\text{Mn}_4(\text{CeCo}_4)(\text{Co}_4)$ - $t/26$, and MoNi_4 - $t/10$ Families // *Crystallography Reports*. 2022. V. 67. Issue 7. P. 1088–1094.
17. *Shevchenko V.Y., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics // *Structural Chemistry*. 2019. V. 30. P. 2015–2027.

18. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
20. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds Cs_nM_k ($M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2022 V. 67. Iss. 7. P. 1075–1087.
21. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ СЕРЕБРОМ И ЛАНТАНОМ

© 2023 г. М. А. Гирсова¹, *, Л. Н. Куриленко¹, И. Н. Анфимова¹, Т. В. Антропова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: girsovama@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе матриц из высококремнеземных нанопористых стекол, активированных серебром и лантаном. Установлено, что образцы КМ в зависимости от состава обладают люминесценцией в УФ, фиолетово-синем, зеленом, красном и инфракрасном спектральных диапазонах, обусловленной присутствием изолированных Ag^+ -ионов, парных центров Ag^+-Ag^+ , молекулярных кластеров и наночастиц серебра, кислородных вакансий в La_2O_3 наряду с различными кремниевыми дефектными центрами.

Ключевые слова: композиционные материалы, высококремнеземное нанопористое стекло, серебро, лантан, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665123600425, **EDN:** ERCREP

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что различные материалы (стекла, наноккомпозиты, покрытия, цеолиты), активированные серебром (в присутствии или без La_2O_3), обладают люминесценцией в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах за счет ионов, молекулярных кластеров (МК), наночастиц (НЧ) серебра [1–7]. Для наночастиц La_2O_3 характерна люминесценция в диапазоне 370–650 нм, которую приписывают одиночно ионизированным кислородным вакансиям в La_2O_3 , и излучение является результатом радиоактивной рекомбинации фотогенерированной дырки с электроном, занимающим кислородную вакансию [1, 8–12].

Известно, что на интенсивность и положение полос фотолюминесценции влияет режим (температура и длительность) тепловой обработки материалов [1, 3–7].

Тепловая обработка (отжиг) материалов, активированных серебром либо серебром и лантаном, приводит к формированию НЧ серебра (НЧ Ag) и НЧ La_2O_3 [1–5]. В такого рода полупроводниковых материалах формирование наночастиц приводит к межфазному взаимодействию между НЧ Ag и НЧ La_2O_3 , к возникновению явления поверхностного плазмонного резонанса (ППР) НЧ Ag [1, 2]. Увеличение концентрации НЧ Ag в материале приводит к агрегации плазмонных частиц и их более тесной упаковке, благодаря чему происходит снижение интенсивности фотолюминесценции и скорости рекомбинации электронно-дырочных пар в процессе переноса заряда из возбужденного состояния в основное состояние, а фотокаталитическая активность материала, наоборот, увеличивается [13, 14].

С учетом вышесказанного представляло интерес исследовать люминесцентные свойства термообработанных композиционных материалов, в которых одновременно присутствует и серебро, и лантан.

В настоящей работе методом люминесцентной спектроскопии проведено исследование композиционных материалов на основе высококремнеземных нанопористых стекол, активированных серебром либо серебром и лантаном, подвергнутых высоко-температурной изотермической выдержке.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись композиционные материалы (КМ) на основе нанопористых высококремнеземных стекол (ПС-8В-НТ-120), активированных серебром либо серебром и лантаном.

Образцы ПС-8В-НТ-120 (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~30%) состава по анализу, мас. %: 0.30 Na₂O, 3.14 В₂O₃, 0.11 Al₂O₃, 96.45 SiO₂ были получены по методике [15]. Для получения КМ образцы ПС-8В-НТ-120 были пропитаны в водно-солевых растворах AgNO₃ с добавлением или без La(NO₃)₃ (массовое соотношение нитратов в растворе Ag/La составляло 1 : 1 и 10 : 1, далее КМ обозначены как 100Ag, 100Ag/10La, 100Ag/100La) с последующей тепловой обработкой КМ в воздушной атмосфере по специально разработанному температурно-временному режиму с изотермической выдержкой при температуре $T_{т.о} = 800^{\circ}\text{C}$ [16]. При приготовлении растворов для синтеза КМ использовали нитрат серебра AgNO₃ (марка реактива “х. ч.”, 99.9%) и 6-водный нитрат лантана La(NO₃)₃·6H₂O (марка реактива “х. ч.”, 99.0%). По данным химического анализа КМ содержат, мас. %: (0.14–0.20) Na₂O, (0.01–0.05) K₂O, (0.60–0.79) Ag₂O. Содержание серебра и щелочных металлов определяли методом пламенной фотометрии на спектрометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение для Na₂O составляло 0.2–1.1%, для K₂O – 0.1–0.5%, для Ag₂O – 0.1–0.8%. Исследования КМ 100Ag/10La, 100Ag/100La в сравнении с КМ 100Ag (образцы КМ в форме плоскопараллельных пластин толщиной 1.50 ± 0.15 мм) методом люминесцентной спектроскопии были выполнены при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра RF 6000, SHIMADZU Corp. (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было установлено, что для ПС-8В-НТ-120 характерна УФ люминесценция с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 320$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 250$ нм) [17], которая может быть связана с $=\text{Si}^0$ центрами (электронный переход $S_1 \rightarrow S_0$) [18], а также сине-зеленая люминесценция с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 450$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) [19]. Авторы [18, 20, 21] связывают такую люминесценцию с $=\text{Si}^0$ центрами (электронный переход $T_1 \rightarrow S_0$) и с нейтральными вакансиями кислорода $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv \text{O}_3$ (the neutral oxygen vacancy, NOV).

Для всех синтезированных КМ характерна ИК люминесценция в области 800–900 нм (с максимумом в диапазоне 850–880 нм (~1.41–1.46 эВ)) вне зависимости от длины волны возбуждения в диапазоне 200–380 нм. На рис. 1 представлены в качестве примера спектры ИК люминесценции для КМ 100Ag при $\lambda_{\text{возб}}$ от 220 до 380 нм. Следует отметить, что у образцов КМ 100Ag с ростом длины волны возбуждения (350, 360, 380 нм) была обнаружена только ИК люминесценция в области 800–900 нм вне зависимости от $\lambda_{\text{возб}}$ (интенсивность ИК люминесценции сохраняется), а люминесценция в диапазоне 380–790 нм для этих образцов не наблюдалась.

На рис. 2 показаны спектры УФ люминесценции для образцов всех синтезированных КМ при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм. Следует отметить, что интенсивность люминесценции у

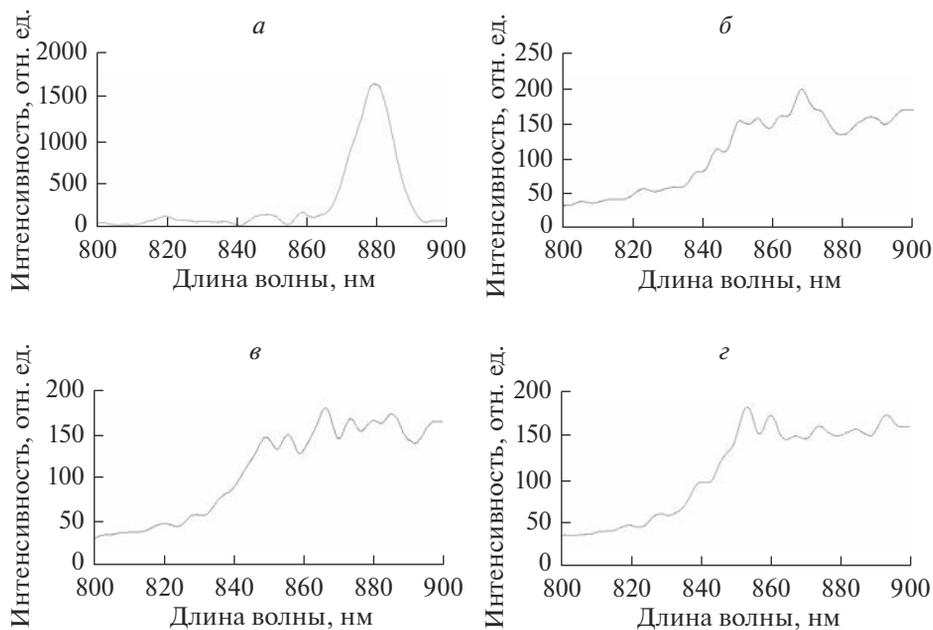


Рис. 1. Спектры ИК люминесценции КМ 100Ag в зависимости от длины волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$: а – 220, б – 350, в – 360, г – 380 нм.

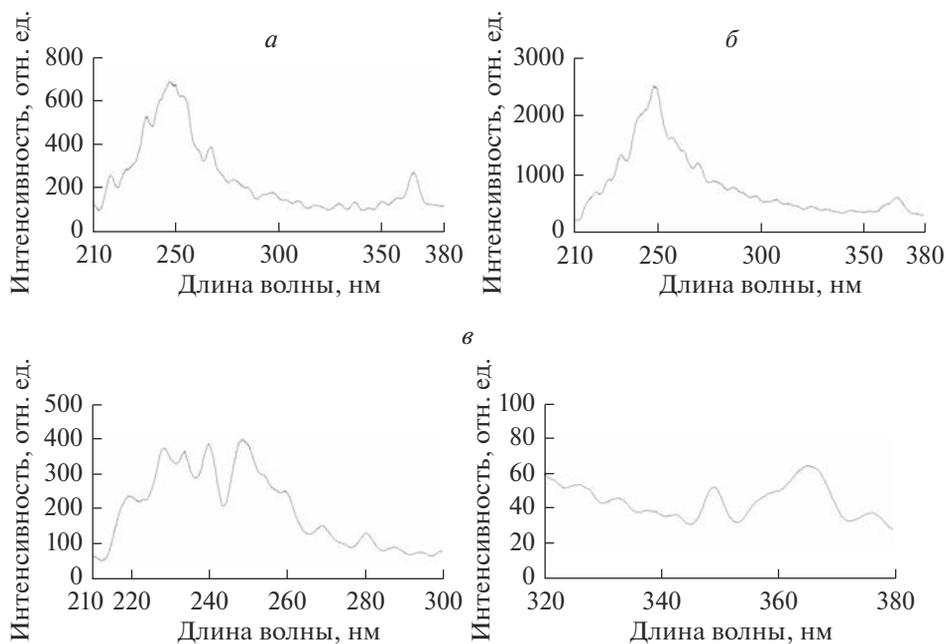


Рис. 2. Спектры УФ люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм) в зависимости от состава КМ: а – 100Ag, б – 100Ag/10La, в – 100Ag/100La.

КМ 100Ag/10La гораздо выше по сравнению с КМ 100Ag и 100Ag/100La. Для КМ 100Ag характерна широкополосная УФ люминесценция в области 210–270 нм (с максимумами при 218, 235, 247 (основной максимум), 266 нм) и узкая полоса люминесценции с максимумом при 365 нм, а для КМ 100Ag/10La – широкая полоса с максимумом при 249 нм и узкая полоса при 367 нм. Для КМ 100Ag/100La обнаружены узкие полосы УФ люминесценции с максимумами при 220, 228, 233, 240, 248, 260, 270, 280, 350, 365, 375 нм.

Следует отметить, что при $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм (рис. 3) у всех исследованных образцов КМ было отмечено снижение интенсивности полос УФ люминесценции в диапазоне 210–380 нм примерно в 1.3–4.5 раза по сравнению со спектрами, представленным на рис. 2. Форма спектров и положение полос люминесценции при 245 и 366 нм сохраняется только у КМ 100Ag/10La по сравнению со спектром при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм (рис. 2б). Для КМ 100Ag и КМ 100Ag/100La, помимо снижения интенсивности люминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм), было установлено следующее. Для КМ 100Ag была обнаружена только одна узкая полоса люминесценции слабой интенсивности с максимумом при 365 нм, а

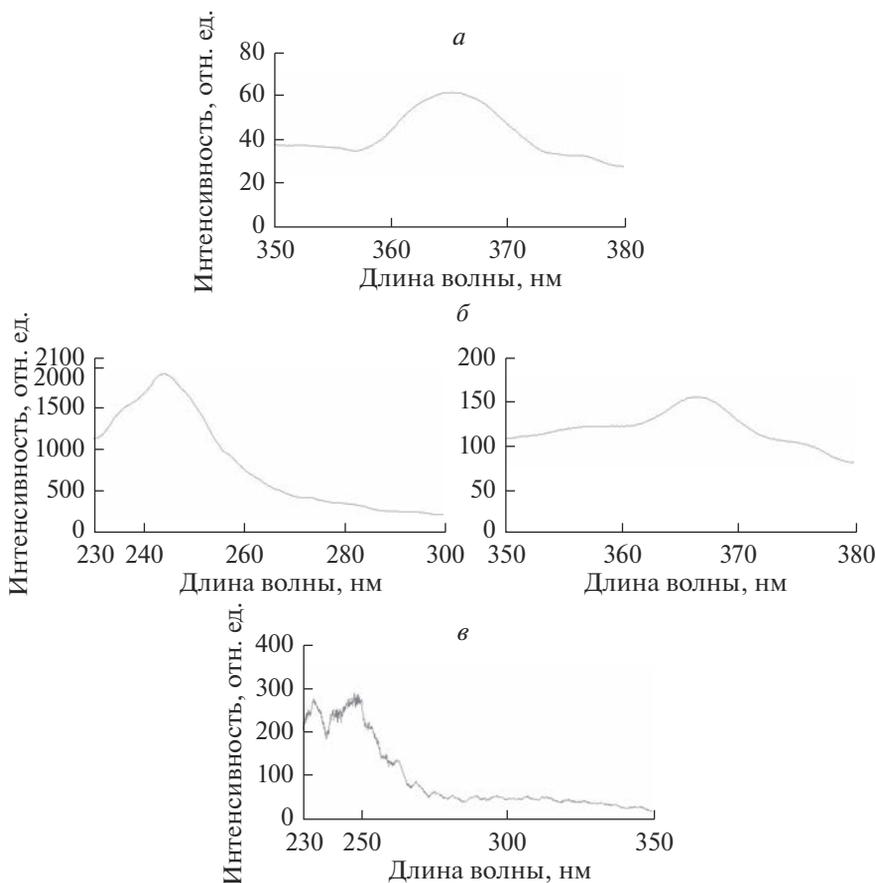


Рис. 3. Спектры УФ люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм) в зависимости от состава КМ: а – 100Ag, б – 100Ag/10La, в – 100Ag/100La.

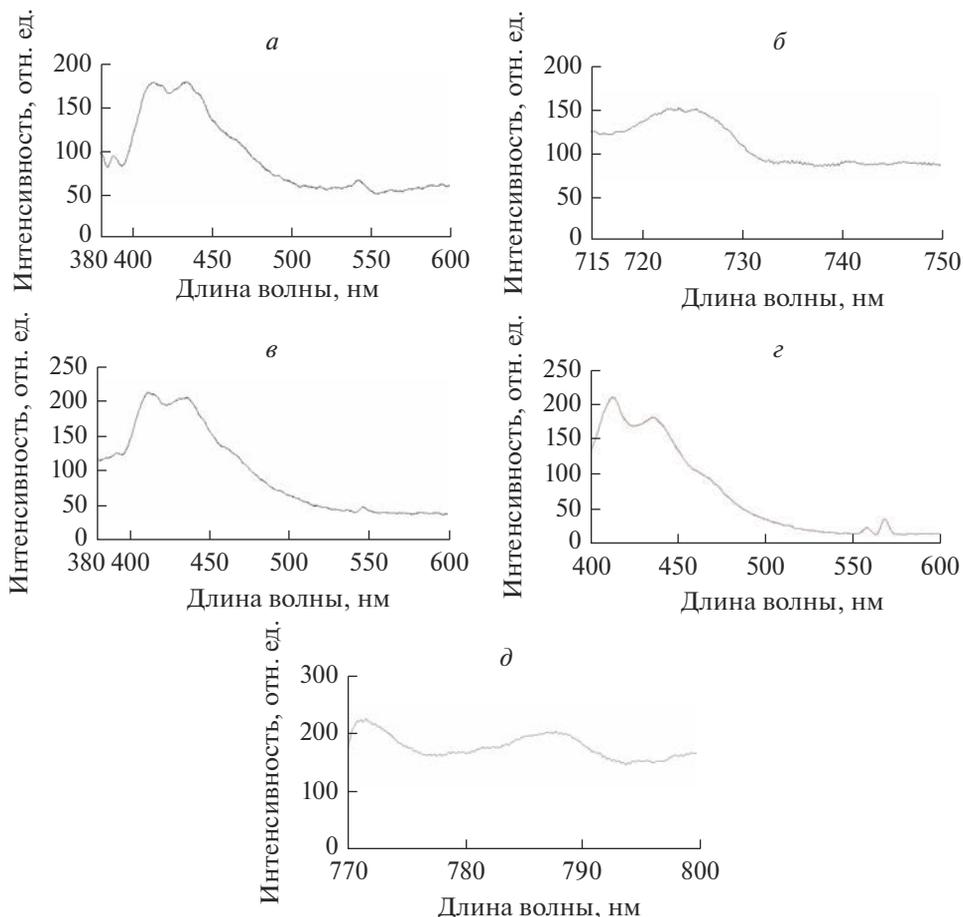


Рис. 4. Спектры люминесценции КМ 100Ag/10La в зависимости от длины волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$: а, б – 350, в – 360, г, д – 380 нм.

для КМ 100Ag/100La – слабые полосы в диапазоне 230–270 нм с максимумами при 234, 241, 247, 262, 268 нм.

Спектры видимой и ИК люминесценции (в диапазоне 380–810 нм) образцов КМ 100Ag/10La и 100Ag/100La при $\lambda_{\text{возб}} = 350, 360, 380$ нм представлены на рис. 4 и 5.

При $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм (рис. 4а, б) на спектрах люминесценции КМ 100Ag/10La присутствует пять полос видимой люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 389, 413, 435, 542, 725$ нм. При $\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм (рис. 4в) на спектре люминесценции КМ 100Ag/10La обнаружена фиолетово-синяя люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 392, 413, 435$ нм) и зеленая люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 546$ нм). При $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм на спектре люминесценции КМ 100Ag/10La (рис. 4г, д) видны полосы фиолетово-синей люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 413, 436$ нм), зеленой люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 558$ нм), желтой люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 568$ нм), инфракрасной люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 771$ и 787 нм). Следует отметить, что в отличие от $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм, при большей длине волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ и 380 нм) красная люминесценция в указанных КМ не обнаружена.

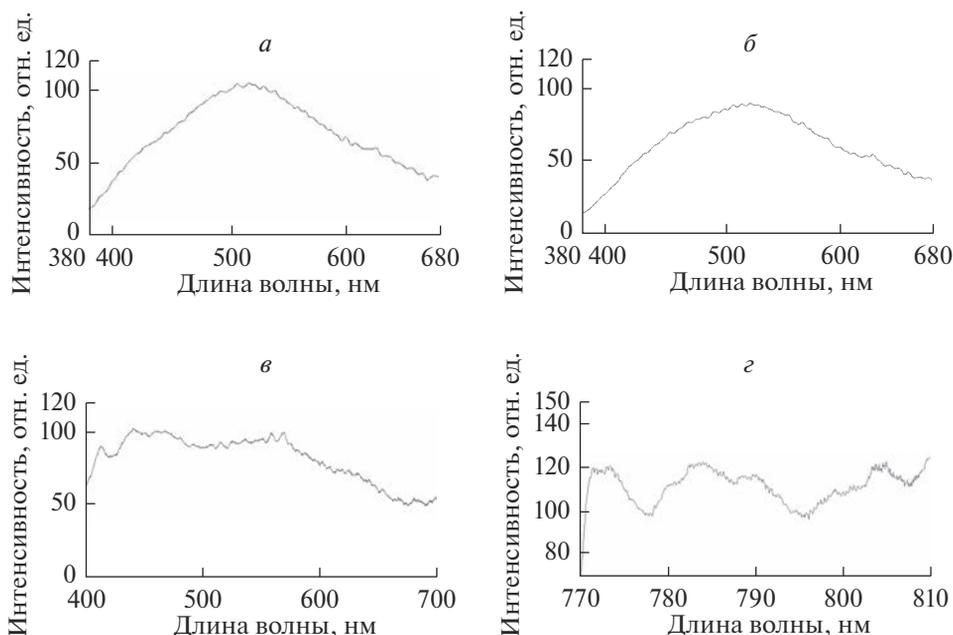


Рис. 5. Спектры люминесценции КМ 100Ag/100La в зависимости от длины волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$: а – 350, б – 360, в, г – 380 нм.

У КМ 100Ag/100La при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ и 360 нм (рис. 5а, б) обнаружена широкополосная люминесценция в диапазоне 380–680 нм с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 515$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 523$ нм. У КМ 100Ag/100La при $\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм (рис. 5в, г) была выявлена фиолетово-синяя ($\lambda_{\text{люм}} = 413, 442, 468$ нм), зелено-желтая ($\lambda_{\text{люм}} = 559, 570$ нм) и ИК люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 774, 784, 790, 804$ нм) слабой интенсивности.

Рассмотрим возможные причины возникновения люминесценции исследованных материалов.

Обнаруженная у всех синтезированных КМ ИК люминесценция в области 800–900 нм может быть связана с МК и НЧ Ag [4, 22], а также с немостиковыми кислородными дефектами (nonbridging oxygen defects, NBO) [23].

УФ ($\lambda_{\text{люм}} = 350, 365\text{--}367, 375$ нм) и фиолетовая ($\lambda_{\text{люм}} = 389, 392$ нм) люминесценция, возможно, связана с Ag^+ ионами [7, 24, 25]. Возникновение узких полос фиолетово-синей люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 413, 468$ нм) может быть связано с кислородными вакансиями в La_2O_3 [8, 9]. Кроме того, полосы фиолетово-синей люминесценции при 413, 435, 436, 442 и 468 нм, по всей вероятности, следует отнести к люминесценции МК серебра [6, 7, 26–30]. Обнаруженная зеленая люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 515, 523, 542, 546, 558$ нм) может быть связана с МК $\text{Ag}_1, \text{Ag}_2, \text{Ag}_3$ и с $\text{Ag}^+\text{--Ag}^+$ парами [6, 7, 25, 31]. Появление желтой люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 568, 570$ нм) и красной люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 725$ нм) может быть обусловлено люминесценцией МК Ag_3 [6, 31] и НЧ Ag [31]. ИК люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 771, 774, 784, 787, 790, 804$ нм), скорее всего, возникает из-за НЧ Ag [6, 22].

Обнаруженная УФ люминесценция в области 218–280 нм (~4.43–5.69 эВ), возможно, относится к различным кремниевым дефектным центрам и кислородным вакансиям в ПС-матрице [32–36].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы композиционных материалов на основе матриц из нанопористых высококремнеземных стекол путем их пропитки в водных растворах AgNO_3 без, либо в присутствии $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с последующей тепловой обработкой в воздушной атмосфере при 800°C.

Установлено, что синтезированные композиционные материалы обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от УФ до ближней ИК области, благодаря присутствию различных активных центров, включая изолированные Ag^+ ионы, $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ пары, молекулярные кластеры и наночастицы серебра, кислородные вакансии в La_2O_3 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jbeli R., Boukhachem A., Jemaa I.B., Mahdhi N., Saadallah F., Elhouichet H., Alleg S., Amlouk M., Ezzaouia H.* An enhancement of photoluminescence property of Ag doped La_2O_3 thin films at room temperature // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017. V. 184. № 5. P. 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.072>
2. *Venkataswamy P., Sudheera M., Vaishnavi K., Ramaswamy K., Ravi G., Vithal M.* A New Ag/AgBr/ LaAlO_3 Plasmonic Composite: Synthesis, Characterization, and Visible-Light Driven Photocatalytic Activity // *Journal of Electronic Materials*. 2020. V. 49. № 4. P. 2358–2370. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07938-5>
3. *Kumar P., Mathpal M.C., Tripathi A.K., Prakash J., Agarwal A., Ahmad M.M., Swart H.C.* Plasmonic resonance of Ag nanoclusters diffused in soda-lime glasses // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2015. V. 17. № 14. P. 8596–8603. <https://doi.org/10.1039/c4cp05679e>
4. *Lin H., Imakita K., Gui S.C.R., Fujii M.* Near infrared emission from molecule-like silver clusters confined in zeolite A assisted by thermal activation // *Journal of Applied Physics*. 2014. V. 116. P. 013509/1–013509/5. <https://doi.org/10.1063/1.4886697>
5. *Véron O., Blondeau J.P., Abdelkrim N., Ntsoenzok E.* Luminescence Study of Silver Nanoparticles Obtained by Annealed Ionic Exchange Silicate Glasses // *Plasmonics*. 2010. V. 5. P. 213–219. <https://doi.org/10.1007/s11468-010-9136-9>
6. *Sgibnev Y.M., Nikonorov N.V., Ignatiev A.I.* High efficient luminescence of silver clusters in ion-exchanged antimony-doped photo-thermo-refractive glasses: Influence of antimony content and heat treatment parameters // *Journal of Luminescence*. 2017. V. 188. P. 172–179. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.028>
7. *Dubrovina V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S.* Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses // *Optical Materials*. 2014. V. 36. № 4. P. 753–759. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.11.018>
8. *Hu C., Liu H., Dong W., Zhang Y., Bao G., Lao C., Wang Z.L.* $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 Nanobelts-Synthesis and Physical Properties // *Advanced Materials*. 2007. V. 19. P. 470–474. <https://doi.org/10.1002/adma.200601300>
9. *Mu Q., Wang Y.* Synthesis, characterization, shape-preserved transformation, and optical properties of $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, and La_2O_3 nanorods // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011.

- V. 509. № 2. P. 396–401.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.041>
10. Anastasiadou T., Loukazikou L.A., Costa C.N., Efsthathiou A.M. Understanding the Synergistic Catalytic Effect between La_2O_3 and CaO for the CH_4 Lean De- NO_x Reaction: Kinetic and Mechanistic Studies // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V. 109. P. 13693–13703.
<https://doi.org/10.1021/jp0515582>
 11. Bilel C., Jbeli R., Jemaa I.B., Dabaki Y., Alzaid M., Saadallah F., Bouaicha M., Amlouk M. Synthesis and physical characterization of Ni-doped La_2O_3 for photocatalytic application under sunlight // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. V. 32. P. 5415–5426.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-05264-3>
 12. Kabir H., Nandyala S.H., Rahman M.M., Kabir M.A., Pikramenou Z., Laver M., Stamboulis A. Polyethylene glycol assisted facile sol-gel synthesis of lanthanum oxide nanoparticles: Structural characterizations and photoluminescence studies // *Ceramics International*. 2019. V. 45. № 1. P. 424–431.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.18>
 13. Dal'Toé A.T.O., Colpani G.L., Padoin N., Fiori M.A., Soares C. Lanthanum doped titania decorated with silver nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under UV-visible light // *Applied Surface Science*. 2018. V. 441. P. 1057–1071.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.291>
 14. Kuzman S., Periša J., Đorđević V., Zeković I., Vukoje I., Antić Ž., Dramićanin M.D. Surface Plasmon Enhancement of Eu^{3+} Emission Intensity in LaPO_4/Ag Nanoparticles // *Materials*. 2020. V. 13. P. 3071/1–3071/10.
<https://doi.org/10.3390/ma13143071>
 15. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 401. P. 139–141.
 16. Girsova M.A., Golovina G.F., Kurilenko L.N., Anfimova I.N. Infrared Spectroscopy Study of Composite Materials Based on Nanoporous High-Silica Glasses Activated with Silver and Lanthanum Ions // *Glass Physics and Chemistry*. 2021. V. 47. Suppl. 1. P. S36–S40.
<https://doi.org/10.1134/S1087659621070051>
 17. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Антропова Т.В. Высококремнеземные стекла, легированные висмутом // *Физика и химия стекла*. Письма в журнал. 2012. Т. 38. № 6. С. 861–863.
 18. Sokolov V.O., Sulimov V.B. Theory of Twofold Coordinated Silicon and Germanium Atoms in Solid Silicon Dioxide // *Phys. Stat. Sol. B*. 1994. V. 186. № 3. P. 185–198.
 19. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 193. P. 29–33.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.005>
 20. Gong-Ru L., Chung-Jung L., Chi-Kuan L., Li-Jen C., Yu-Lun C. Oxygen defect and Si nanocrystal dependent white-light and near-infrared electroluminescence of Si-implanted and plasma-enhanced chemical-vapor deposition-grown Si-rich SiO_2 // *Journal of Applied Physics*. 2005. V. 97. P. 094306/1–094306/8.
<https://doi.org/10.1063/1.1886274>
 21. López J.A., López J.C., Valerdi D.E.V., Salgado G.G., Díaz-Becerril T., Pedraza A.P., Gracia F.J.F. Morphological, compositional, structural, and optical properties of Si-nc embedded in SiOx films // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. N 1. P. 604/1–604/10.
<https://doi.org/10.1186/1556-276x-7-604>
 22. Andolina C.M., Crawford S.E., Smith A.M., Johnston K.A., Straney P.J., Marbella L.E., Tolman N.L., Hochuli T.J., Millstone J.E. Near-Infrared Photoluminescence from Small Copper, Silver, and Gold Nanoparticles // *ChemNanoMat*. 2018. V. 4. № 3. P. 265–268.
<https://doi.org/10.1002/cnma.201700382>
 23. Zyubin A.S., Glinka Y.D., Mebel A.M., Lin S.H., Hwang L.P., Chen Y.T. Red and near-infrared photoluminescence from silica-based nanoscale materials: Experimental investigation and quantum-chemical modeling // *The Journal of Chemical Physics*. 2002. V. 116. № 1. P. 281–294.
<https://doi.org/10.1063/1.1425382>
 24. Gafi M., Reisfeld R., Panczer G., Boulon G., Saraidarov T., Erlish S. The luminescence of Bi, Ag and Cu in natural and synthetic barite BaSO_4 // *Optical Materials*. 2001. V. 16. № 1–2. P. 279–290.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00088-4)
 25. Belharouak I., Weill F., Parent C., Flem G.L., Moine B. Silver particles in glasses of the “ Ag_2O – ZnO – P_2O_5 ” system // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 293–295. P. 649–656.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00843-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00843-2)
 26. González B.S., Blanco M.C., López-Quintela M.A. Single step electrochemical synthesis of hydrophilic/hydrophobic Ag_5 and Ag_6 blue luminescent clusters // *Nanoscale*. 2012. V. 4. P. 7632–7635.
<https://doi.org/10.1039/c2nr31994b>
 27. Yang J.-S., Zhang M.-M., Han Z., Li H.-Y., Li L.-K., Dong X.-Y., Zang S.-Q., Mak T.C.W. A new silver cluster emitting brightly blue phosphorescence // *Chemical Communications*. 2020. V. 56.

- P. 2451–2454.
<https://doi.org/10.1039/c9cc09439c>
28. *Fares H., Castro T., Orives J.R., Franco D.F., Nalin M.* White light and multicolor emission tuning in Ag nanocluster doped fluorophosphate glasses // *RSC Advances*. 2017. V. 7. P. 44356–44365.
<https://doi.org/10.1039/c7ra08778k>
 29. *Rao T.U.B., Pradeep T.* Luminescent Ag₇ and Ag₈ Clusters by Interfacial Synthesis // *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. V. 49. № 23. P. 3925–3929.
<https://doi.org/10.1002/anie.200907120>
 30. *Cai Z.-F., Deng C.-H., Wang J., Zuo Y., Wu J.-I., Wang X.-P., Lv T.-Z., Wang Y.-Y., Feng D.-Y., Zhao J., Zhang C.-F., Zhang J.-M.* Sensitive and selective determination of aloin with highly stable histidine-capped silver nanoclusters based on the inner filter effect // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. V. 627. P. 127224.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127224>
 31. *Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S., Putilin S.E., Shakhverdov T.A., Tsympkin A.N., Nikonov N.V., Sidorov A.I.* Formation of luminescent and nonluminescent silver nanoparticles in silicate glasses by near-infrared femtosecond laser pulses and subsequent thermal treatment: the role of halogenides // *Optical Engineering*. 2016. V. 55. № 6. P. 067101/1–067101/7.
<https://doi.org/10.1117/1.OE.55.6.067101>
 32. *Trukhin A.N., Smits K., Jansons J., Berzins D., Chikvaizde G., Griscorn D.L.* UV and yellow luminescence in phosphorus doped crystalline and glassy silicon dioxide // *Journal of Luminescence*. 2015. V. 166. P. 346–355.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.045>
 33. *Trukhin A.N., Fitting H.-J.* Investigation of optical and radiation properties of oxygen deficient silica glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999. V. 248. № 1. P. 49–64.
[https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(99\)00089-7](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(99)00089-7)
 34. *Trukhin A., Liblik P., Lushchik C., Jansons J.* UV cathodoluminescence of crystalline α -quartz at low temperatures // *Journal of Luminescence*. 2004. V. 109. № 2. P. 103–109.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.01.087>
 35. *Зацепин А.Ф.* Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO₂ // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1104–1114. [*Zatsepin A.F.* Statics and dynamics of excited states of oxygen-deficient centers in SiO₂ // *Physics of the Solid State*. 2010. V. 52. № 6. P. 1176–1187. DOI: 10.1134/s1063783410060107.]
 36. *Skuja L.* Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 239. № 1–3. P. 16–48.
[https://doi.org/10.1016/s0022-3093\(98\)00720-0](https://doi.org/10.1016/s0022-3093(98)00720-0)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОФОСФАТНЫХ И БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ДСК

© 2023 г. В. А. Казаков¹, *, Н. П. Старовойтов¹, В. А. Дудкин¹, С. В. Коренев¹, П. В. Козлов¹, М. Б. Ремизов¹

¹Производственное объединение “Маяк”, пр. Ленина, 30, Озерск, 456783 Россия

*e-mail: kazakov_va89@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Предложена и опробована методика экспериментального определения теплофизических характеристик неактивных алюмофосфатных и боросиликатных стекол методом дифференциально сканирующей калориметрии. Показаны преимущества данной методики измерений. Для стеклоподобных матриц различного состава определены удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности. Полученные экспериментальные значения позволили рассчитать значения температуропроводности. Доказана применимость данного метода при работе с реальными образцами остеклованных высокоактивных отходов для изучения их свойств и формирования на их основе базы данных.

Ключевые слова: остеклованные высокоактивные отходы, безопасное хранение, коэффициент теплопроводности, теплоемкость, температуропроводность, дифференциально сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0132665123600127, **EDN:** EMUMNB

ВВЕДЕНИЕ

Одной из сложнейших экологических проблем современной России является обращение с радиоактивными отходами, накопившимися в результате реализации оборонных программ и накапливаемыми при переработке отработавшего ядерного топлива. Перспективным решением этой проблемы по сей день остается перевод высокоактивных отходов (далее – ВАО) в безопасную форму хранения – отверждение методом остекловывания на ФГУП “ПО “Маяк”.

Для иммобилизации ВАО в настоящее время применяют два вида стекол – алюмофосфатные и боросиликатные (далее – АФС и БСС соответственно). Базовый состав АФС, как правило, представлен оксидами алюминия, фосфора и натрия, а БСС – оксидами кремния, бора и натрия. Состав стекла ограничивается, с одной стороны, растворимостью отдельных компонентов ВАО в стекле, а с другой – технологическими параметрами остекловывания. Иммобилизация отходов методом остекловывания отличается относительно простой технологией: стекла варят вместе с одновременной дозировкой на поверхность расплава радиоактивных отходов. На ФГУП “ПО “Маяк” ВАО отверждаются в АФС в электропечах прямого электрического нагрева типа ЭП-500. В перспективе предполагается дополнительно использовать малогабаритные плавители прямого электрического нагрева для отверждения в БСС.

Для оценки возможности окончательной изоляции остеклованных ВАО в рамках сотрудничества с ФГУП “НО РАО”, а также обоснования долговременной стабильности остеклованных ВАО, предназначенных для возврата за рубеж, остается актуальной задача по определению теплофизических характеристик различных видов АФС и БСС.

В настоящей работе предложена и опробована методика экспериментального определения коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости неактивных АФС и БСС методом дифференциально сканирующей калориметрии (далее – ДСК) на приборе синхронного термического анализа.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Теплопроводность наряду с теплоемкостью широко используется для расчетов и оценки условий безопасного хранения получаемых материалов. Теплопроводность численно равна произведению коэффициента температуропроводности вещества на его удельную теплоемкость при постоянном давлении и плотность:

$$\lambda = \alpha C_p \rho, \quad (1)$$

где λ – теплопроводность вещества, Вт/(см °С); α – коэффициент температуропроводности, см²/с; C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(г °С); ρ – объемная плотность, г/см³.

Измерение теплопроводности затвердевших стекол является сложной экспериментальной задачей. Наиболее популярным экспериментальным методом измерения теплопроводности является метод лазерной вспышки. Измеряемой величиной в методе лазерной вспышки является температуропроводность, а теплопроводность рассчитывается по формуле (1), что требует определения других параметров в отдельных экспериментах. К прямым методам измерения теплопроводности можно, например, отнести метод нагретой нити, который используется для измерения теплопроводности расплавленных солей [1]. Однако данный метод может быть неприменим при исследовании реальных радиоактивных образцов АФС и БСС, содержащих ВАО.

Специалистами ФГУП “ПО “Маяк” накоплен большой опыт по определению термической стойкости и удельной теплоемкости АФС и БСС методом ДСК.

ДСК измеряет тепловой поток, связанный с изменениями в структуре материалов как функции от времени и температуры при контролируемой атмосфере, сопровождающимися поглощением или выделением тепла.

Одним из основных показателей качества фосфатного стеклоподобного компаунда является термическая стойкость. Согласно НП-019-2015 к допустимым значениям относится сохранение свойств, в том числе однородности, прочности и водоустойчивости, при воздействии температур, создаваемых при хранении компаунда, в том числе за счет тепловыделения компаунда. В результате долговременного хранения остеклованных ВАО в условиях повышенной температуры возможны структурные изменения матрицы, ведущие к ее расстекловыванию и кристаллизации.

Пример результатов исследования термической стойкости АФС методом ДСК приведен на рис. 1. Процесс нарушения термической стойкости начинает заметно проявляться на его свойствах только в области температуры размягчения (или стеклования), то есть около 425°С. Начиная с температуры 581°С и выше происходит кристаллизация фосфатного стекла, которая усиливается с течением времени его хранения при повышенной температуре. Пик кристаллизации имеет максимум при температуре 610°С.

Согласно НП-019-2015 при хранении стеклоподобного компаунда предельная температура должна быть на 100°С ниже температуры стеклования.

Таким образом, практический интерес представляет определение теплофизических характеристик (в частности коэффициента теплопроводности) различных видов АФС

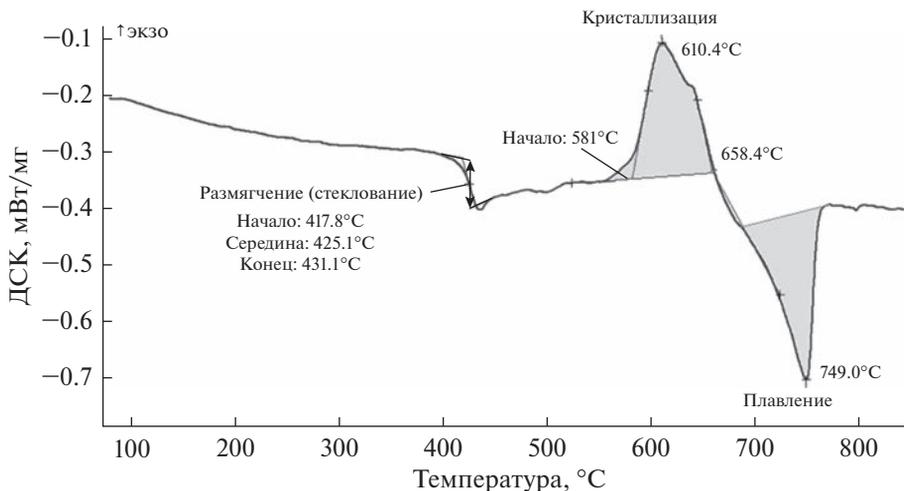


Рис. 1. ДСК-диаграмма исследования термической стойкости АФС.

и БСС, содержащих ВАО, в температурном диапазоне до 325°C. Однако теплопроводность стекол до недавнего времени на ФГУП “ПО “Маяк” методом ДСК не определялась.

Впервые практическая процедура для изучения теплопроводности методом ДСК была описана в 1985 г. Хаквортом и Ван-Райеном [2], которые предложили следить за плавлением чистого металла, находящегося на верхней поверхности цилиндра или диска из изучаемого материала. В ходе нагревания такой системы в измерительной ячейке ДСК-анализатора достигается точка плавления металла, и его температура остается постоянной, пока весь металл не расплавится. Таким образом, температура верхней поверхности диска в этот момент постоянна и известна. Температура нижней поверхности диска и подводимый к ней тепловой поток измеряются ДСК анализатором. Из известной разности температур между двумя поверхностями диска и потока тепла предлагалось вычислять теплопроводность образца.

Преимуществом ДСК-измерений является возможность измерить удельную теплоемкость материала на том же приборе и вычислить температуропроводность по формуле (1), что позволяет получить весь спектр теплофизических характеристик стеклоподобных матриц. Метод определения теплоемкости заключается в сравнении тепловых потоков базовой линии, анализируемого и стандартного образца.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Возникновение ДСК-сигнала на примере плавления металла хорошо иллюстрирует диаграмма, приведенная на рис. 2.

Исходя из данной диаграммы, до начала плавления (t_1) температуры образца и эталона совпадают. Во время плавления ($t_1 - t_p$) температура образца не изменяется. Образец принимает тепло. Температура эталона продолжает возрастать. Разница температур возрастает до полного плавления металла (t_p). Температура образца затем принимает значение температуры эталона (t_2). Разница температур сокращается. От значения (t_2) температуры образца и эталона снова совпадают. Площадь пика А пропорциональна теплоте плавления.

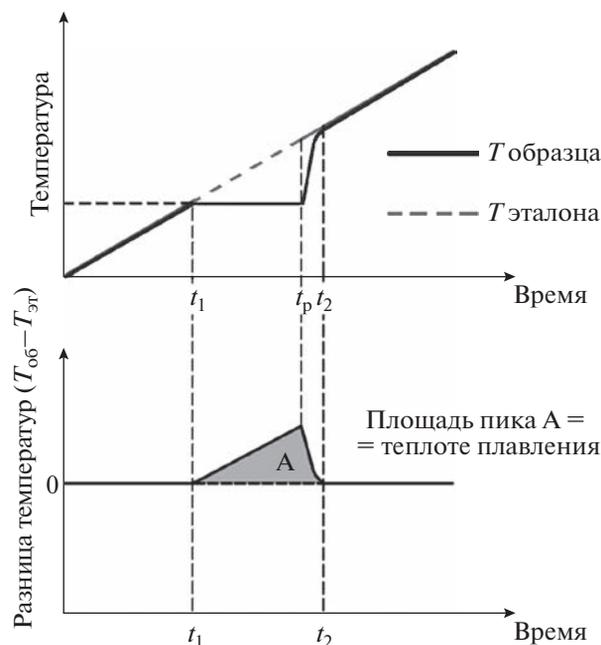


Рис. 2. Возникновение ДСК-сигнала на примере плавления металла.

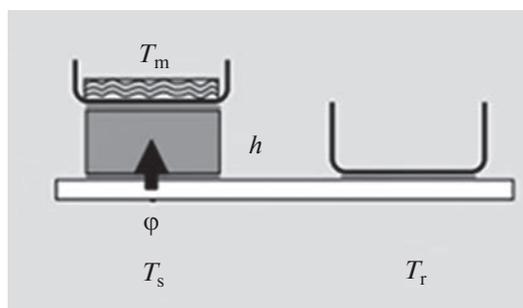


Рис. 3. Схема размещения исследуемого образца. h – высота исследуемого цилиндрического образца; T_m – температура расплавленного чистого металла; T_r – температура сенсора сравнения; ϕ – измеряемый тепловой поток от датчика к образцу без тигля и к порошку в тигле; T_s – температура сенсора (температура нижней поверхности цилиндрического образца).

Далее рассмотрим теоретические и методические вопросы определения теплопроводности методом ДСК.

Схема размещения исследуемого образца на датчике ДСК-анализатора представлена на рис. 3.

В стационарных условиях поток тепла ϕ , Вт, через образец с тепловым сопротивлением пропорционален разности температур между нижней и верхней границами образца и вычисляется по формуле

$$\varphi = \frac{1}{R_s} \Delta T, \quad (2)$$

где R_s – тепловое сопротивление образца, °C/Вт; ΔT – разница температур на границе образца, °C.

Тепловое сопротивление образца определяется коэффициентом теплопроводности материала и геометрией образца и вычисляется по формуле

$$R_s = \frac{h}{\lambda A}, \quad (3)$$

где λ – коэффициент теплопроводности образца, Вт/(м °C); A – площадь поперечного сечения образца, м²; h – высота исследуемого образца АФС или БСС, м.

Величина потока тепла от датчика анализатора к металлу на верхней поверхности образца зависит не только от теплового сопротивления самого образца, но и от теплового сопротивления границ датчик–образец (R_1) и образец–металл (R_2). Поэтому формула (2) должна быть переписана в следующем виде

$$\varphi = \frac{(T_s - T_m)}{R_1 + R_s + R_2}, \quad (4)$$

где T_s – температура датчика под образцом, °C; T_m – температура расплавленного чистого металла, °C; R_1 – тепловое сопротивление границ датчик–тигель–образец, °C/Вт; R_2 – тепловое сопротивление границ образец–тигель–металл, °C/Вт.

В экспериментах для воспроизводимости величин R_1 и R_2 зазоры на границах устанавливали минимальными. В этих условиях можно считать, что при использовании образцов с одинаковым поперечным сечением величины R_1 и R_2 не зависят от образца, и можно ввести параметр R_t

$$R_t = R_1 + R_2. \quad (5)$$

Параметр R_s и искомый коэффициент теплопроводности образца λ может быть определен при условии, что известны входящие в уравнения (4) и (5) величины φ , R_t , T_s , T_m . Поскольку используется чистый металл, то величина T_m во время плавления известна. Величины φ и T_s определяются ДСК анализатором в ходе измерений, а величина R_t может быть найдена из серии измерений. Если $R_t \ll R_s$, то этой величиной можно пренебречь. В этом случае для определения коэффициента теплопроводности λ достаточно снять всего одну кривую плавления.

Подставив уравнение (3) в выражение (2), получим формулу

$$\lambda = \frac{\varphi h}{\Delta T A}. \quad (6)$$

Формула (6) справедлива только в ходе плавления чистого металла. В этом случае ΔT в формуле (6) численно равна разности температуры T_s в любой момент времени t и точки плавления металла.

$$\frac{\varphi}{\Delta T} = \frac{\varphi_t - \varphi_{\text{onset}}}{T_s - T_{\text{onset}}} = S, \quad (7)$$

где φ_t – тепловой поток в момент времени t , Вт; φ_{onset} – тепловой поток в точке начала плавления металла, Вт; T_{onset} – температуры начала плавления металла, °C; S – угловой коэффициент, тангенс угла наклона кривой ДСК, Вт/°C (см. рис. 4).

Из уравнений (4)–(7) получаем уравнение

$$\frac{1}{S} = R_t + \frac{h}{A\lambda}. \quad (8)$$

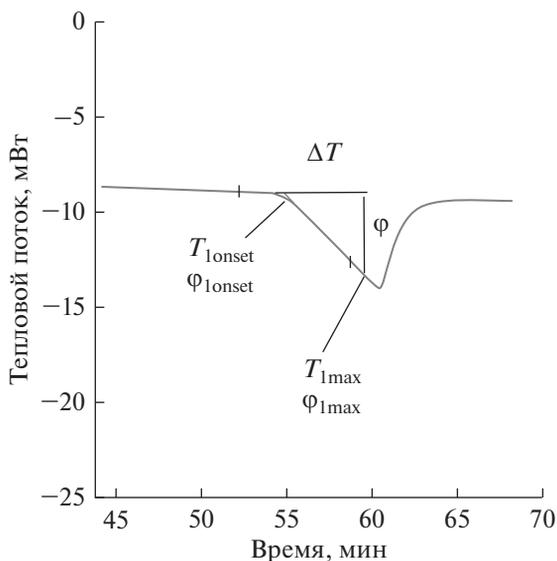


Рис. 4. Кривая плавления без образца со стандартным металлом (определение углового коэффициента S).

Проведя два измерения (одно с образцом в тигле и металлом, а второе с пустым тиглем и металлом), можно вычислить значение коэффициента теплопроводности λ с учетом тепловых сопротивлений R_t

$$\lambda = \frac{\Delta h}{A \left(\frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1} \right) R_t} = \frac{\Delta h}{A \left(\frac{T_{2\max} - T_{2\text{onset}}}{\Phi_2} - \frac{T_{1\max} - T_{1\text{onset}}}{\Phi_1} \right) R_t}, \quad (9)$$

где Δh — высота образца, м; S_1 — угловой коэффициент наклона кривой ДСК со стандартным металлом, Вт/°С; S_2 — угловой коэффициент наклона кривой ДСК для образца и металла, Вт/°С; $T_{2\max}$ — температура в любой момент времени t_2 , взятая на кривой плавления металла в алюминиевом тигле при измерении образца в тигле, °С; $T_{1\max}$ — температура в любой момент времени t_1 , взятая на кривой плавления металла в алюминиевом тигле при измерении пустого тигля без образца, °С; R_t — тепловое сопротивление, которое находится из серии измерений с образцами с известными теплофизическими характеристиками (табличное значение коэффициента теплопроводности материала), °С/Вт.

$$R_t = \left(\frac{1}{S_2} - \frac{1}{S_1} \right) - \frac{\Delta h}{A \lambda_{\text{табл}}}. \quad (10)$$

Допущение постоянства входящих в R_t контактных термических сопротивлений при переходе от стандартных образцов к образцам из исследуемого материала дает возможность определить коэффициент теплопроводности для АФС и БСС.

Погрешность данного метода составляет от ± 5 до $\pm 10\%$ [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Суть наших экспериментов по определению теплопроводности АФС и БСС заключалась в следующем. Для измерения теплопроводности по изложенной выше методи-

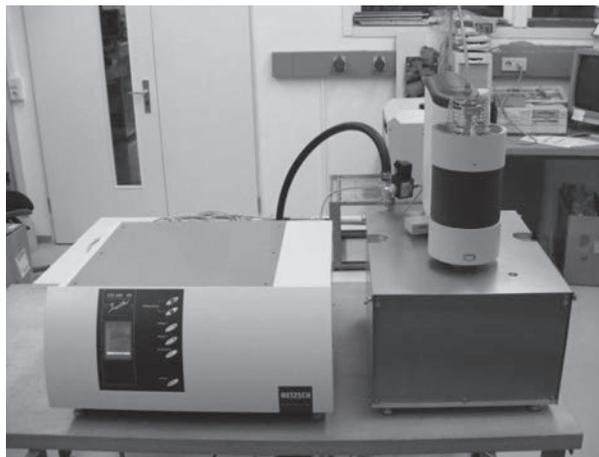


Рис. 5. Прибор синхронного термического анализа STA F3 Jupiter.

ке использовались стандартные образцы чистого металла с известной температурой плавления: индий, олово и свинец, плавящиеся при температурах 156.6, 231.9, 327.5°C, соответственно. Данные материалы являлись калибровочными стандартными образцами к STA F3 Jupiter с чистотой не менее 99,99 %.

Измерения выполнялись на приборе синхронного термического анализа STA F3 Jupiter. Данный прибор выбран не случайно, поскольку на ФГУП «ПО «Маяк» он выполнен по специальному заказу в исполнении, позволяющем разместить измерительную ячейку прибора в перчаточном боксе для работы с активными пробами отдельно от основного блока управления и электроники (рис. 5).

В отличие от первоначального варианта методики [2], когда чистый металл помещался на цилиндрический образец (в нашем случае, стекло), мы использовали алюминиевый тигель объемом 20 мкл без крышки. В тигель помещалась навеска (около 80 мг) чистого металла с таким расчетом, чтобы при плавлении металл полностью покрыл дно тигля. Подготовленный таким образом тигель можно использовать несколько раз. Кроме того, после проведения двух экспериментов проверяли, что температура плавления и энтальпия плавления металла в тигле не изменились, т.к. любые отклонения от исходных значений означают либо образование сплава (возможно появление второго пика), либо окисление. Для этого проводили отдельный эксперимент без стекла. Исследования проводились в атмосфере аргона со скоростью нагрева 10°C/мин.

Предварительно для учета тепловых сопротивлений R_T по формуле (10) и получения коэффициента пропорциональности была проведена серия экспериментов с эталонными образцами с известным значением теплопроводности. Аналогичный подход к вычислению коэффициента пропорциональности был использован специалистами Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского при измерении теплопроводности теллуридных стекол методом ДСК [3]. Полученные в их исследованиях коэффициенты пропорциональности позволили получить значения коэффициента теплопроводности исследуемых образцов с погрешностью не более 4%.

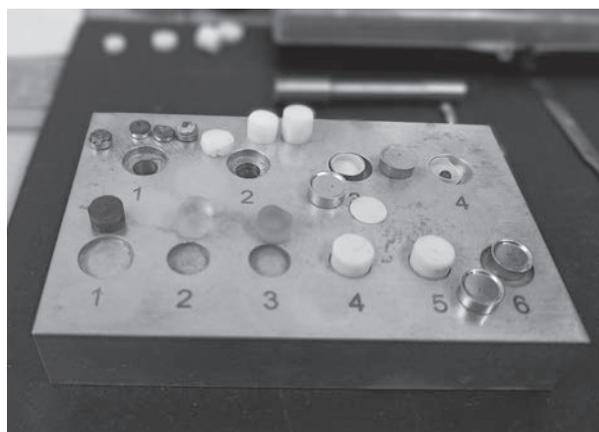
В наших экспериментах в качестве эталонных образцов использовались образцы тефлона (фторопласта-4) с известным значением теплопроводности $\lambda_{\text{табл}}$ (0.25 Вт/м К), которые удобны при пропеподготовке образцов различной высоты. Объектами исследования настоящей работы являлись неактивные образцы АФС и БСС, состав которых приведен в табл. 1. Данные стекла были синтезированы специалистами

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов АФС и БСС

Оксиды	Состав исследуемых стекол, мас. %		
	АФС № Ф1 (темно-зеленое)	БСС № Б1 (прозрачное)	БСС № Б2 (желтое)
Na ₂ O	23.5	10.6	17.0
Al ₂ O ₃	15.8	4.8	3.7
P ₂ O ₅	53.3	–	–
B ₂ O ₃	–	19.4	14.9
SiO ₂	–	59.0	45.5
MgO	–	0.7	0.6
CaO	1.0	5.4	4.2
SrO	1.0	–	1.6
Cs ₂ O	0.5	–	1.0
ZrO ₂	0.5	–	2.2
MoO ₃	0.5	–	2.0
Ce ₂ O ₃	0.6	–	2.5
Nd ₂ O ₃	0.6	–	2.1
Fe ₂ O ₃	1.6	–	1.3
	2.51	Плотность, г/см ³ 2.49	2.55

центральной заводской лаборатории ФГУП “ПО “Маяк” в 2021 году и соответствуют составам расплавов, используемых или планирующихся к использованию для иммобилизации ВАО.

На рис. 6 приведено фото столика пробоподготовки, где видны исследуемые стекла, образцы тефлона (фторопласта-4), керамические и алюминиевые тигли со стандартными образцами.

**Рис. 6.** Столик пробоподготовки с исследуемыми и стандартными образцами.

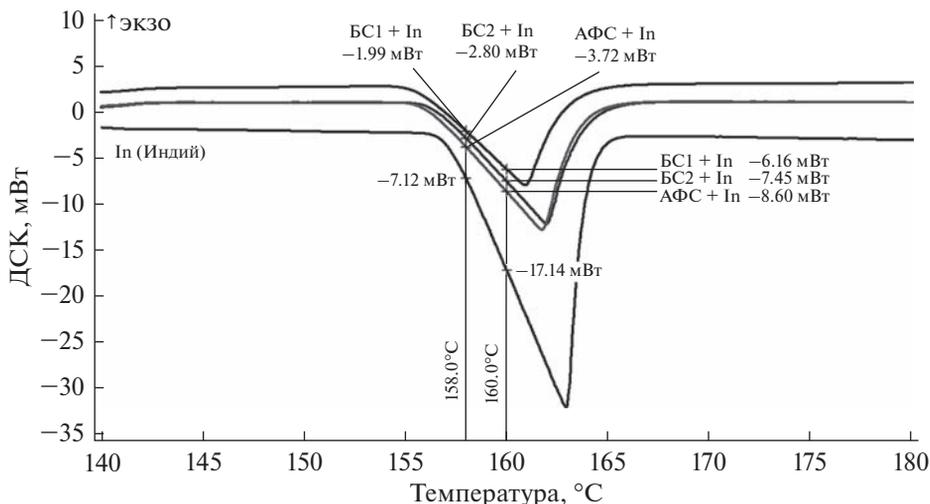


Рис. 7. ДСК-диаграммы в диапазоне плавления стандартного образца (индия) для определения углового коэффициента S для каждого исследуемого образца стекла.

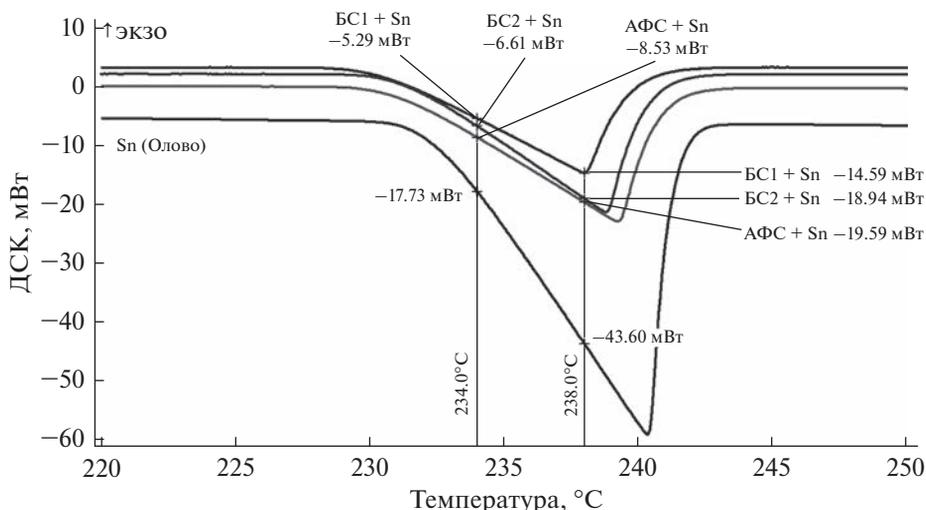


Рис. 8. ДСК-диаграммы в диапазоне плавления стандартного образца (олова) для определения углового коэффициента S для каждого исследуемого образца стекла.

Полученные экспериментальные ДСК-диаграммы для определения углового коэффициента S приведены на рис. 7–9.

По вычисленным значениям угловых коэффициентов далее вычисляется коэффициент теплопроводности по формуле (9). Для оценки достоверности получаемых значений, были проанализированы результаты исследований измерения теплопроводности стекол схожего состава по другим методикам.

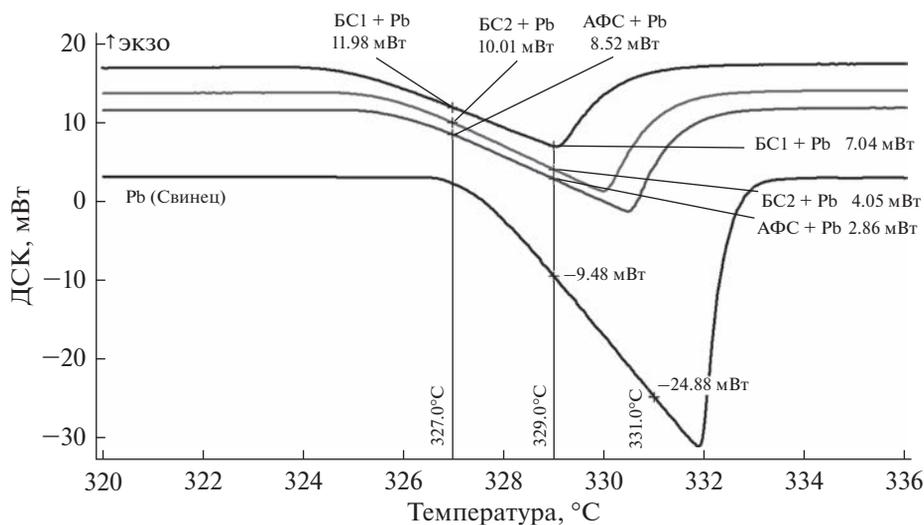


Рис. 9. ДСК-диаграммы в диапазоне плавления стандартного образца (свинца) для определения углового коэффициента S для каждого исследуемого образца стекла.

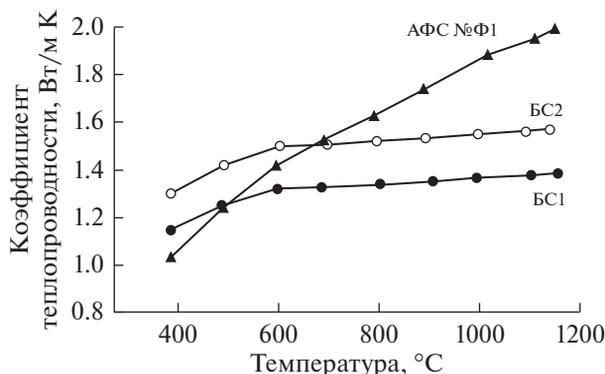


Рис. 10. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности интересующих нас образцов боросиликатных № Б1 и БС2 и фосфатного № Ф1 стекла.

В 2019 г. специалисты ФГУП «ПО «Маяк» совместно с Институтом высокотемпературной электрохимии УрО РАН проводили измерения теплопроводности образцов АФС и БСС методом коаксиальных цилиндров в интервале температур от 300 до 1150°C [4]. В данной работе исследовались изменения в диапазоне температур стеклования и выше в зависимости от состава стекол и расплавов.

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности стекол схожего с нашими образцами состава представлена на рис. 10.

Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности для АФС и БСС методом ДСК, полученные в нашей работе при обработке ДСК-диаграмм на рис. 7–9 и значения теплопроводности при высоких температурах, опубликованные в работе [4], приведены в табл. 2. Линейная зависимость, подстроенная по четырем точкам с

Таблица 2. Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности для АФС и БСС

Тип стекла	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К			
	Стандарт – In	Стандарт – Sn	Стандарт – Pb	Данные [4]
	156.6°C	231.9°C	327.5°C	388°C
АФС № Ф1	0.76 (± 5–10%)	0.77 (± 5–10%)	0.88 (± 5–10%)	1.03
БСС № Б1	0.81 (± 5–10%)	0.91 (± 5–10%)	1.05 (± 5–10%)	1.14
БСС № Б2	0.90 (± 5–10%)	1.10 (± 5–10%)	1.19 (± 5–10%)	1.30

известной температурой определения теплопроводности, приведена на рис. 11. Отклонение от линейного поведения температурной зависимости коэффициента теплопроводности для АФС при температурах около 400°C можно объяснить нарушением термической стойкости стекла в связи с приближением к фазе размягчения. Для БСС данная фаза начинается при температурах на 50–70°C выше, чем у АФС.

Затем приступали к определению теплоемкости. Как отмечалось выше, определение теплоемкости с помощью ДСК заключается в сравнении тепловых потоков анализируемого и калибровочного образцов (в наших экспериментах в качестве стандарта использовался сапфир). Погрешность данного метода составляет 2.5%.

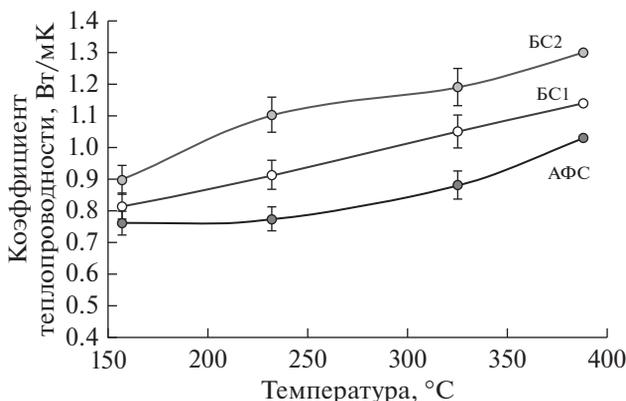
Выполнение всех экспериментов проводили по одной программе:

- установление начальной температуры 40°C,
- изотермическая выдержка в течение 20 мин,
- нагрев со скоростью 10°C/мин до температуры 450°C,
- изотермическая выдержка в течение 20 мин,
- охлаждение до комнатной температуры.

Теплоемкость образцов $C_{p, \text{обр}}$, Дж/(кг °С), вычисляли по формуле

$$C_{p, \text{обр}} = \frac{Q_{\text{обр}} - Q_{\text{нул}}}{Q_{\text{стд}} - Q_{\text{нул}}} \frac{m_{\text{стд}}}{m_{\text{обр}}} C_{p, \text{стд}}, \quad (11)$$

где $Q_{\text{обр}}$, $Q_{\text{стд}}$, $Q_{\text{нул}}$ – тепловые потоки образца, стандарта и пустого тигля соответственно, Дж; $m_{\text{стд}}$ – масса образца и стандарта соответственно, кг; $C_{p, \text{стд}}$ – теплоемкость стандарта (сапфира), Дж/(кг °С).

**Рис. 11.** Температурная зависимость коэффициента теплопроводности исследуемых стекол.

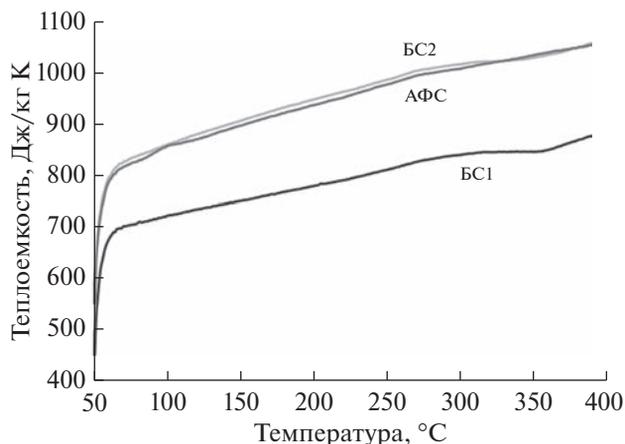


Рис. 12. Полученная температурная зависимость удельной теплоемкости исследуемых стекол.

Таблица 3. Результаты экспериментов и расчетов

Вид стекла	Температура, °С	Плотность, г/см ³	Экспериментальное значение		Расчетное значение температуро-проводности, см ² /с
			удельная теплоемкость, Дж/кг К	теплопроводность, мВт/м К	
АФС № Ф1	156.6	2.51	903 ± 23	0.76 ± 0.08	3.35 × 10 ⁻³
	231.9		963 ± 24	0.77 ± 0.08	3.19 × 10 ⁻³
	327.5		1021 ± 26	0.88 ± 0.09	3.43 × 10 ⁻³
	388.0		1054 ± 26	1.03 [4]	3.89 × 10 ⁻³
БСС № Б1	156.6	2.49	754 ± 19	0.81 ± 0.08	4.32 × 10 ⁻³
	231.9		798 ± 20	0.91 ± 0.09	4.59 × 10 ⁻³
	327.5		845 ± 21	1.05 ± 0.11	4.99 × 10 ⁻³
	388.0		877 ± 22	1.14 [4]	5.22 × 10 ⁻³
БСС № Б2	156.6	2.55	913 ± 23	0.90 ± 0.09	3.85 × 10 ⁻³
	231.9		972 ± 24	1.10 ± 0.11	4.45 × 10 ⁻³
	327.5		1022 ± 26	1.19 ± 0.12	4.57 × 10 ⁻³
	388.0		1057 ± 26	1.30 [4]	4.82 × 10 ⁻³

Результаты определения теплоемкости приведены на рис. 12.

Стоит отметить, что используя ДСК-измерения, теплоемкость образца определяется во всем температурном диапазоне, а теплопроводность в предложенной методике определялась для нескольких точных значений температур, равных температурам плавления стандартных образцов, по которым, при необходимости, строится кривая изменения теплопроводности от температуры.

Результаты определения теплофизических характеристик неактивных образцов АФС и БСС различного состава представлены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе опробована методика экспериментального определения коэффициента теплопроводности неактивных АФС и БСС методом ДСК.

Полученные экспериментальные значения коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости неактивных АФС и БСС согласуются с характеристиками стекл схожего состава, опубликованными в научных изданиях.

Главными преимуществами ДСК-измерений теплопроводности являются: измерение удельной теплоемкости материала на том же приборе и вычисление температуропроводности, что позволяет получить весь спектр теплофизических характеристик; небольшие размеры образцов, что является важным критерием для последующей работы с высокоактивными образцами для создания базы данных по характеристикам накопленных и вновь образуемых АФС и БСС.

К недостаткам данного метода относится сложная пробоподготовка, которая может повлиять на погрешность получаемых результатов. Для уменьшения погрешности измерения теплопроводности и достижения наилучшей воспроизводимости тепловых сопротивлений воздушные зазоры между датчиком и образцом и образцом и тиглем рекомендуется заполнять теплопроводящим маслом, а исследуемый цилиндрический образец должен иметь диаметр, равный диаметру дна алюминиевого тигля с чистым металлом.

Следовательно, предлагаемая методика может быть использована для определения теплофизических характеристик реальных образцов остеклованных ВАО любого состава.

Полученные в ходе экспериментов результаты могут быть в дальнейшем использованы для внесения предложений по целевым показателям качества стеклоподобного компаунда, используемого в технологии кондиционирования жидких ВАО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S.* Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // *Electrochimica Acta*. 1987. V. 32. № 7. P. 1019–1026.
2. *Hakvoort G., Van Reijen L.L.* Measurement of the conductivity of solid substances by DSC // *Thermochimica Acta*. 1985. № 93. P. 317–320.
3. *Плехович А.Д., Кутьин А.М., Дорофеев В.В.* Измерение теплопроводности стекла $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{WO}_3)_{0.24}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.04}$ методом ДСК // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, 2012. № 5 (1). С. 99–102.
4. *Ремизов М.Б., Козлов П.В.* Тепло- и электропроводность расплавов алюмофосфатных и боросиликатных стекол, содержащих имитаторы высокоактивных отходов от переработки ОЯТ // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 2. С. 120.

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ СТЕКЛОМАТЕРИАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ
ИТТРИЕМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДИ ЛИБО ВИСМУТА**

© 2023 г. М. А. Гирсова¹, *, Г. Ф. Головина¹, Л. Н. Куриленко¹, И. Н. Анфимова¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

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

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе матриц из пористых стекол, активированные иттрием в присутствии меди либо висмута. Установлено, что образцы КМ в зависимости от состава обладают УФ, сине-зеленой, красной и инфракрасной люминесценцией, обусловленной присутствием различных центров, в том числе Bi^{3+} и Cu^{+} ионов, F центров в Y_2O_3 , молекулярных ионов O_3^{-2} , ассоциированных с катионными вакансиями Y^{3+} .

Ключевые слова: композиционные материалы, пористое стекло, висмут, медь, иттрий, оптическая спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, люминесценция

DOI: 10.31857/S0132665123600486, **EDN:** YUGEFJ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время возрос интерес к объемным металлическим стеклам (bulk metallic glasses) и материалам, активированным одновременно иттрием и медью либо иттрием и висмутом, в связи с возможностью их применения в сенсорных приложениях (например, датчики влажности), в фотокатализе, в дисплейных технологиях (для создания дисплеев с полевой эмиссией (field-emission displays (FEDs)), высокоэффективных светоизлучающих диодов (light-emitting diodes (LEDs)), включая белые светодиоды (white LEDs)), благодаря тому, что такого рода материалы обладают превосходными люминесцентными свойствами [1–15].

Известно, что одновременное присутствие оксида иттрия и меди либо оксида иттрия и висмута в материале при вариации их концентрации и соотношения ($\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ либо $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$) приводит к изменению интенсивности полос поглощения и люминесценции, связанных с ионами меди либо висмута в разных степенях окисления [1, 3, 6, 10, 11, 13, 15]. Спектральные и люминесцентные свойства материалов, активированных одновременно иттрием и медью либо иттрием и висмутом, чувствительны также к режиму их тепловой обработки [13–15].

Изучение влияния оксида иттрия на изменение валентного состояния висмута и меди в материалах представляет интерес в связи с изменением их спектральных и люминесцентных свойств в UV-VIS-NIR диапазоне спектра. В настоящей работе проведено комплексное исследование синтезированных композиционных материалов на основе пористого стекла, активированных иттрием в присутствии меди либо висмута,

методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, оптической спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, включая ближнюю ИК область, люминесцентной спектроскопии.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе пористых стекол (ПС 8В-НТ), активированные иттрием в присутствии меди либо висмута. Образцы были в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (размером $15 \times 15 \times 1.5 \pm 0.15$ мм). Образцы ПС-8В-НТ-120 (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~30%) состава по анализу, мас. %: 0.30 Na₂O, 3.14 V₂O₅, 0.11 Al₂O₃, 96.45 SiO₂ были получены по методике [16]. Образцы КМ получены путем пропитки при комнатной температуре в водно-солевых растворах гексагидрата нитрата иттрия в присутствии пентагидрата нитрата висмута либо тригидрата нитрата меди (массовое соотношение (1 : 1) нитратов в растворах было одинаковым) с последующей сушкой при 50°C. Образцы КМ были подвергнуты тепловой обработке (по специально разработанному режиму [17]) в воздушной атмосфере при 650°C в течение 120 мин. Обозначение синтезированных образцов в зависимости от состава пропитывающих растворов: Cu/Y, Bi/Y. При приготовлении растворов для синтеза композиционных материалов использовали реактивы: 6-водный нитрат иттрия Y(NO₃)₃·6H₂O (“х. ч.”, 99.3%), 5-водный нитрат висмута Bi(NO₃)₃·5H₂O (“ч. д. а”, 99.5%), 3-водный нитрат меди Cu(NO₃)₂·3H₂O (“ч.”, 98.2%). Разложение азотнокислых солей (термолиз) до оксидов происходит при разных температурах: при 440–700°C (Bi(NO₃)₃·5H₂O)^{1,2}, выше 420°C (Y(NO₃)₃·6H₂O)¹, выше 170°C (Cu(NO₃)₂·3H₂O)¹.

Содержание висмута и меди по данным химического анализа в образцах КМ составляло ~1.5 мас. % (в пересчете на Bi₂O₃) и ~0.9 мас. % (в пересчете на CuO). Содержание висмута и меди в КМ было определено методом пламенной фотометрии на спектрофотометре iCE 3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6%.

Элементный состав композитов изучен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Измерены линейные профили концентрации элементов с шагом 20–40 мкм. Измерения проводились на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500, оборудованном энергодисперсионным спектрометром Link Pentafet (Oxford Instruments, Si(Li) детектор с площадью 10 мм² и разрешающей способностью 138 eV (для MnK_α)). Образцы композитов запрессовывали в полимерные шайбы, полировали и напыляли углеродом. Измерения проводили на плоскопараллельных пластинах толщиной 1.50 ± 0.15 мм.

Исследования КМ методом ИК спектроскопии были проведены с помощью спектрофотометра SPECORD M-80 (Carl Zeiss JENA) в области частот 1000–400 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹. Измерения проводили при комнатной температуре на образцах в виде таблеток диаметром 13 мм, спрессованных из смеси порошков КМ с КВг. Для изготовления таблеток была использована пресс-форма ПФ-13 в условиях вакуумной откачки (давление в вакуумной системе не более 20 мм рт. ст.). ИК спектры пропускания были измерены несколько раз для каждого образца.

Исследования КМ методом ближней ИК спектроскопии выполнены с помощью спектрофотометра ФСМ-2211 (“ИНФРАСПЕК”, Россия) со спектральным разреше-

¹ Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. М.: Дрофа, 2008. 685 с. С. 86, 104, 188.

² Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2001. 360 с. С. 122–137.

нием 2 см^{-1} . Исследования КМ методом оптической спектроскопии проведены на спектрофотометре СФ-2000 (наименьший спектральный разрешаемый интервал 1 нм). Исследованы спектральные зависимости оптической плотности КМ в спектральном диапазоне 250–1100 нм. Исследования КМ методом люминесцентной спектроскопии были выполнены с помощью спектрофлуориметра RF 6000, SHIMADZU Corp. (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт). Исследования КМ методами ближней ИК спектроскопии, оптической спектроскопии, люминесцентной спектроскопии проводили на образцах толщиной $1.50 \pm 0.15 \text{ мм}$ при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ЭДС исследованы КМ в зависимости от их состава (Cu/Y, Bi/Y). Следует отметить, что концентрация натрия, алюминия была нулевой, а бор и азот методом ЭДС не определяются. Ранее в нашей работе [18] было установлено, что в образцах КМ Bi/Y распределение кислорода (49.63–52.31 мас. %, среднее значение: $50.52 \pm 0.31 \text{ мас. \%}$) и кремния (42.60–45.72 мас. %, среднее значение: $43.62 \pm 0.24 \text{ мас. \%}$) довольно равномерное по всей толщине. Висмут в КМ распределен неравномерно (0.00–4.56 мас. %, среднее значение: $3.04 \pm 0.27 \text{ мас. \%}$) по толщине образцов, а иттрий (0.83–2.49 мас. %, среднее значение: $1.73 \pm 0.30 \text{ мас. \%}$) наоборот, почти равномерно, за исключением поверхностного слоя ($\sim 100 \text{ мкм}$) [18]. На характерных спектрах элементного состава центральной части образцов КМ Bi/Y обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O), слабые и сильные пики висмута в интервале энергий $\sim 1.5\text{--}3.2 \text{ кэВ}$, слабые и сильные пики иттрия – $\sim 1.5\text{--}2.0$ и $\sim 15.0\text{--}17.0 \text{ кэВ}$.

Данные, полученные методом ЭДС, для КМ Cu/Y представлены на рис. 1. В образцах КМ Cu/Y распределение кислорода (48.73–50.41 мас. %, среднее значение: $49.56 \pm 0.36 \text{ мас. \%}$) и кремния (42.23–44.04 мас. %, среднее значение: $43.12 \pm 0.28 \text{ мас. \%}$) довольно равномерное по всей толщине. Медь в КМ Cu/Y распределена почти равномерно (0.00–1.32 мас. %, среднее значение: $1.00 \pm 0.12 \text{ мас. \%}$) по толщине образцов, за исключением поверхностного слоя ($\sim 50 \text{ мкм}$). Нулевые значения концентрации иттрия (рис. 1а) указывают на то, что иттрий не был обнаружен из-за того, что его содержание было ниже предела чувствительности прибора. Распределение иттрия является неравномерным (0.00–1.35 мас. %, среднее значение: $0.69 \pm 0.37 \text{ мас. \%}$) по толщине КМ Cu/Y. На характерных спектрах элементного состава центральной части образцов КМ Cu/Y обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O), слабые и сильные пики меди в интервале энергий $\sim 0.5\text{--}1.0$ и $8.0\text{--}9.0 \text{ кэВ}$, слабые и сильные пики иттрия – $\sim 1.5\text{--}2.0$ и $\sim 15.0\text{--}17.0 \text{ кэВ}$.

Таким образом, при одинаковой концентрации вводимых солей в водные растворы и одинаковой тепловой обработке КМ (при 650°C) обнаружено, что содержание меди и иттрия в КМ Cu/Y ниже, чем содержание висмута и иттрия в КМ Bi/Y.

На рис. 2 представлен ИК спектр пропускания ($1000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$) КМ Cu/Y при 650°C . Видны полосы поглощения при 916, 804, 676, 668, 620, 604, 584, 572, 552, 544, 472, 456 см^{-1} . Для КМ Bi/Y (при 650°C) данные, полученные методом ИК спектроскопии в области частот $1000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, опубликованы в [19]. Были обнаружены полосы поглощения при 920, 804, 676, 636, 592, 468, 408 см^{-1} .

На ИК спектрах всех КМ обнаружены фундаментальные полосы при 920–916, 804, 676, 592–584, 472–468 см^{-1} . Перегибы на кривых при 920 и 916 см^{-1} , возможно, связаны с валентными колебаниями В–О–Si связей ν (В–О–Si) [20, 21]. Сильная полоса при 804 см^{-1} может относиться к валентным колебаниям Si–O–Si связей ν (Si–O–Si) между тетраэдрами и к колебаниям Y–O [20, 21]. Полосу при 676 см^{-1} следует приписывать к симметричным валентным колебаниям Si–O–Si структурных единиц ν_s (Si–O–Si), к валентным колебаниям В–О–Si связей ν (В–О–Si), а также может относиться к

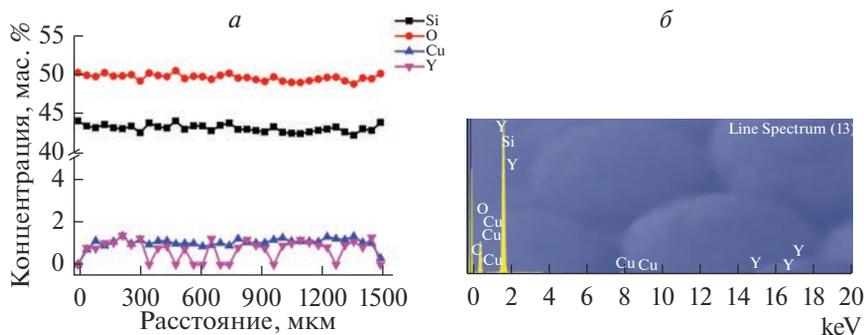


Рис. 1. Концентрационные профили элементов по толщине образцов и характерный спектр элементного состава центральной части образцов КМ Cu/Y, термообработанных при 650°C (по данным ЭДС).

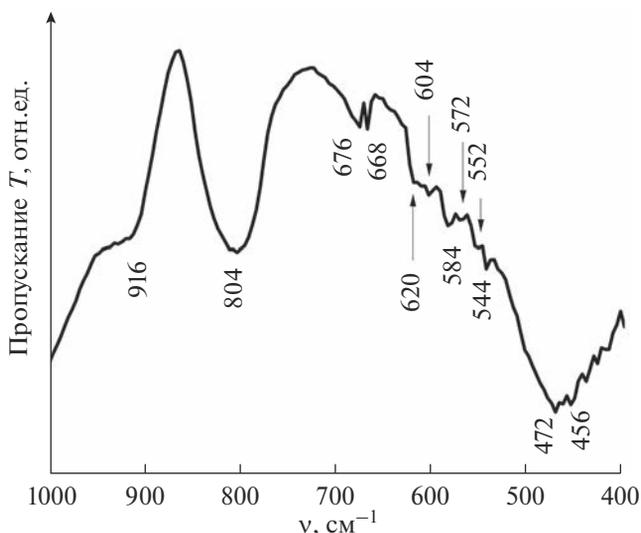


Рис. 2. ИК спектр пропускания ($1000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) КМ Cu/Y, термообработанного при 650°C.

Vi–O–Si связями для КМ Vi/Y [20, 22, 23]. Перегибы на кривых при 592 и 584 см^{-1} , скорее всего, обусловлены наличием валентных колебаний Si–O–Si связей ν (Si–O–Si) и колебаниям Y–O связей в Y_2O_3 [24, 25]. Полоса при 592 см^{-1} у КМ Vi/Y, возможно, вызвана колебаниями Vi–O–Vi связей в $[\text{ViO}_6]$ структурных единицах, колебаниями катионов Vi^{3+} в $[\text{ViO}_6]$ и/или $[\text{ViO}_3]$ структурных единицах [22, 23], а полоса при 584 см^{-1} обнаруженная у КМ Cu/Y может быть связана с валентными колебаниями Cu–O [4, 26].

Полосы при 472 и 468 см^{-1} , скорее всего, относятся к деформационным δ (Si–O–Si) и маятниковым колебаниям Si–O–Si, к деформационным колебаниям O–Si–O связей δ (O–Si–O) и Si–O связей δ (Si–O), а также к колебаниям Y–O связей в Y_2O_3 и к асимметричным валентным колебаниям Si–O–Y структурных единиц $\nu_{\text{ас}}$ (Si–O–Y) [20, 21, 27]. Полоса при 468 см^{-1} у КМ Vi/Y может быть также связана с колебанием

Bi–O–Bi и Bi–O связей в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах [22, 23]. Кроме того, полосы при 584 и 472 см^{-1} у КМ Cu/Y, возможно, появляются из-за колебаний связей в наночастицах CuO [26].

Две дополнительные полосы при 636 и 408 см^{-1} были обнаружены у КМ Bi/Y. Первая полоса, скорее всего, обусловлена симметричными валентными колебаниями Si–O–Si связей ν_s (Si–O–Si) [24], а вторая полоса – колебаниями Bi–O–Bi и Bi–O связей в $[\text{BiO}_6]$ структурных единицах; деформационными колебаниями Si–O–Si δ (Si–O–Si), Si–O δ (Si–O) и Y–O δ (Y–O) связей [22, 23, 28].

Для КМ Cu/Y установлено наличие семи дополнительных полос при 668, 620, 604, 572, 552, 544, 456 см^{-1} . Полоса при 668 см^{-1} , возможно, относится к колебанию Si–Si связей, к нейтральным кислородным вакансиям, которые описываются как $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ [29]. Полосу при 620 см^{-1} , скорее всего, следует приписывать к колебанию связей в CuO и валентным колебаниям Y–O связей в Y_2O_3 , а слабую полосу при 604 см^{-1} – к колебаниям в CuO [30–34]. Полосы при 572, 552, 544, 456 см^{-1} , скорее всего, указывают на колебания Y–O связей в Y_2O_3 , а слабые полосы при 544 и 456 см^{-1} , возможно, связаны с колебаниями связей в CuO [35–38].

На рис. 3 представлены ИК спектры пропускания КМ Cu/Y при 50 и 650°C в разных спектральных областях частот: 11000–9000 и 9000–4000 см^{-1} . Для КМ Cu/Y при 50°C видны полосы поглощения при 7447, 7320, 7087, 6850, 5583, 5243, 4423 см^{-1} . С повышением температуры тепловой обработки у КМ Cu/Y обнаружены полосы при 10757, 8131, 7443, 7332, 7155, 5281, 4537 см^{-1} . Для КМ Bi/Y при 50 и 650°C данные, полученные методом ИК спектроскопии в указанных областях частот, были опубликованы в [18]. Для КМ Bi/Y при 50°C обнаружены полосы поглощения при 10448, 8703, 7430, 7330, 7072, 6859, 5600, 5237, 4415 см^{-1} , а для КМ Bi/Y при 650°C – при 10752, 10484, 8645, 8136, 7332, 7133, 6873, 5274, 4531 см^{-1} [18].

У всех КМ обнаружены три фундаментальные полосы в областях частот 7332–7320, 7155–7072, 5281–5237 см^{-1} . Полосы при 7332–7320 и 7155–7072 см^{-1} , возможно, связаны с обертоном валентного колебания свободных OH групп $2\nu(\text{OH})$ и Si–OH групп $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ [39, 40]. Полосы при 5281–5237 см^{-1} следует отнести к сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O и гидроксильных групп ($\delta + \nu$) OH [39, 40]. У большинства КМ (кроме КМ Cu/Y при 50°C) обнаружены полосы в областях частот 10757–10752 см^{-1} (~930 нм) и 10484–10448 см^{-1} (~954–957 нм), которые, скорее всего, связаны со вторым обертоном валентных колебаний свободных групп OH [41, 42]. Полосы при 10484–10448 см^{-1} , возможно, приписать к колебанию решетки в Y_2O_3 [43]. Кроме того, полосы при 10752, 10484, 10448 см^{-1} , обнаруженные у КМ Bi/Y, могут относиться к поглощению Bi^+ ионов (электронный переход $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$) и Bi^0 (электронный переход $^4S_{3/2} \rightarrow ^2D_{3/2}(1)$) [44, 45]. Слабая полоса при 10757 см^{-1} (КМ Cu/Y при 650°C), возможно, связана с октаэдрической координацией Cu^{2+} ионов в КМ с сильным тетрагональным искажением (электронный переход $^2B_{2g} \rightarrow ^2B_{1g}$) [46].

Слабые дополнительные полосы поглощения при 8703 и 8645 см^{-1} (~1149 и ~1157 нм) у КМ Bi/Y, скорее всего, могут быть приписаны к сочетанию обертонов валентных колебаний OH групп ($2\nu_3 + 2\nu_1$) OH [41]. Слабые полосы при 8136 см^{-1} (~1229 нм) у КМ Bi/Y при 650°C и при 8131 см^{-1} (~1230 нм) у КМ Cu/Y при 650°C, возможно, относятся к сочетанию валентных колебаний OH групп ($2\nu_3 + \nu_1$) OH, к сочетанию первого обертона валентных колебаний свободных OH групп и валентных колебаний Si–O

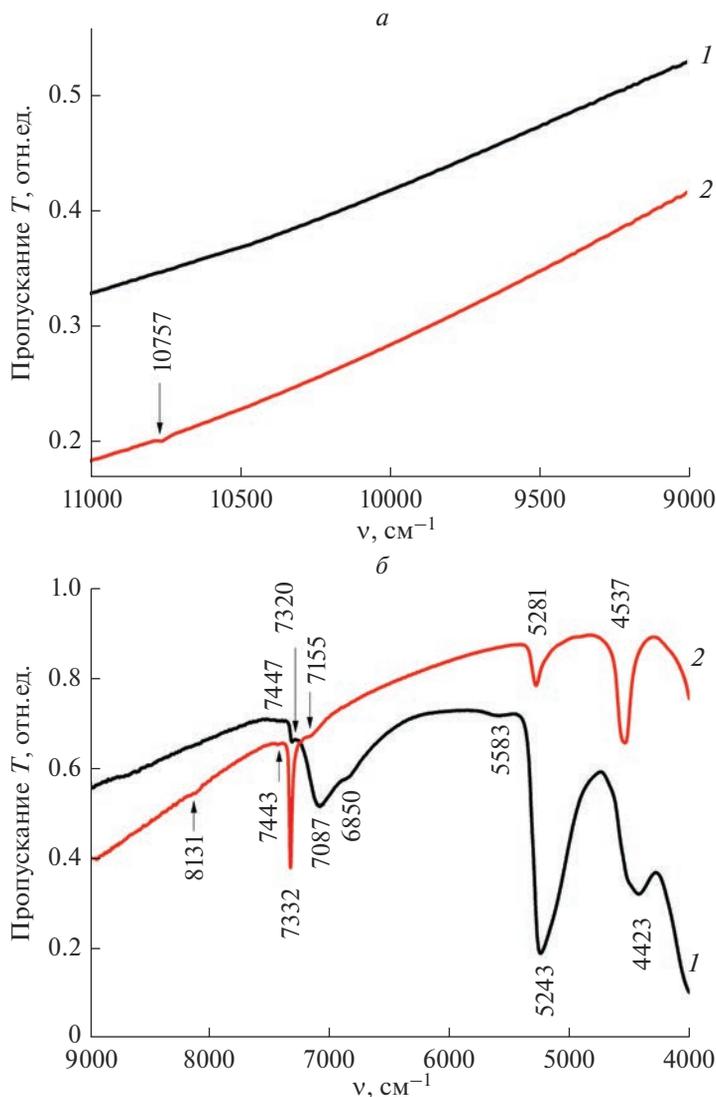


Рис. 3. ИК спектры пропускания КМ Cu/Y, термообработанных при 50°C (1) и 650°C (2), в областях частот 11000–9000 cm^{-1} (а) и 9000–4000 cm^{-1} (б).

связей $2\nu(\text{OH}_{\text{СВ}}) + \nu(\text{Si-O})$ [41, 42]. Помимо этого, полоса при 8131 cm^{-1} может быть связана с Cu^{2+} ионами в КМ (электронный переход ${}^2A_{1g} \rightarrow {}^2B_{1g}$) [46].

Полоса при 7430 cm^{-1} (~1346 нм), наблюдаемая у КМ Vi/Y при 50°C, и полосы при 7447 cm^{-1} (~1343 нм) и 7443 cm^{-1} (~1344 нм) у КМ Cu/Y при 50 и 650°C соответственно, могут быть обусловлены обертонами валентного колебания OH групп ($2\nu_3$) OH [41]. Полосы при 6859 cm^{-1} (~1458 нм) у КМ Vi/Y при 50°C, при 6873 cm^{-1} (~1455 нм) у КМ Vi/Y при 650°C и при 6850 cm^{-1} (~1460 нм) у КМ Cu/Y при 50°C, возможно, связаны с поглощением гидроксильных групп $2\nu(\text{OH})$ и сочетанием деформационных и валент-

ных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [39, 40]. У высушенных образцов (при 50°C) обнаружены полосы при 5600 см^{-1} ($\sim 1786\text{ нм}$) у КМ Bi/Y и при 5583 см^{-1} ($\sim 1791\text{ нм}$) у КМ Cu/Y , скорее всего, относятся к сочетанию деформационных и валентных колебаний воды ($\delta + \nu$) H_2O [40]. В низкочастотной области у КМ происходит смещение полос поглощения с повышением температуры тепловой обработки ($50 \rightarrow 650^\circ\text{C}$) от $4423\text{--}4415\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2261\text{--}2265\text{ нм}$) до $4537\text{--}4531\text{ см}^{-1}$ ($\sim 2204\text{--}2207\text{ нм}$). При этом положение полос поглощения у КМ в зависимости от состава не меняется. Полосы при $4537\text{--}4531\text{ см}^{-1}$ следует отнести к валентным колебаниям OH $\nu(\text{OH})$ и Na-OH групп $\nu(\text{Na-OH})$, к деформационным колебаниям Si-OH групп $\delta(\text{Si-OH})$ [39, 40, 47]. Полосы при $4423\text{--}4415\text{ см}^{-1}$ обусловлены деформационными колебаниями Si-OH групп $\delta(\text{Si-OH})$, валентными колебаниями OH групп $\nu(\text{OH})$, а также полоса при 4415 см^{-1} может быть связана с поглощением димеров Bi_2^+ и Bi^+ ионов (электронный переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$) [39, 45, 48]. Таким образом, тепловая обработка КМ приводит к большим изменениям спектральных свойств по сравнению с влиянием состава КМ.

На рис. 4 представлен спектр оптической плотности КМ Cu/Y при 650°C в спектральном диапазоне $380\text{--}900\text{ нм}$. Обнаружена широкая полоса поглощения с максимумом при 763 нм ($\sim 13106\text{ см}^{-1}$), которая может быть связана с Cu^{2+} ионами в КМ (электронный переход ${}^2E_g \rightarrow {}^2B_{1g}$) [46]. Для КМ Bi/Y при 650°C в указанном спектральном диапазоне характерны полосы поглощения при $395, 473, 740\text{ нм}$ (данные опубликованы в [18]). Первая полоса, возможно, относится к Bi^{3+} ионам (электронный переход ${}^1D_2 \rightarrow {}^3P_2$), к Bi_5^{3+} поликатионам, к димерам висмута и сферическим коллоидным частицам висмута; вторая полоса – к Bi^{2+} ионам (электронный переход ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2P_{3/2}(2)$), к Bi^+ ионам (электронный переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$), к димерам висмута и Bi^0 (электронный переход ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2}$); третья полоса – к Bi_5^{3+} поликатионам, к димерам висмута и к Bi^+ ионам (электронный переход ${}^3P_0 \rightarrow {}^3P_1$) (обзор в [18]).

Спектры УФ, видимой и ИК люминесценции (в диапазоне $220\text{--}830\text{ нм}$) образцов КМ Bi/Y и КМ Cu/Y при $\lambda_{\text{возб}} = 200, 280, 330\text{ нм}$ представлены на рис. 5 и 6.

При $\lambda_{\text{возб}} = 200\text{ нм}$ (рис. 5а, б) на спектрах люминесценции КМ Bi/Y присутствует УФ полоса с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 365\text{ нм}$, а также серия узких полос люминесценции в области $700\text{--}780\text{ нм}$ с основным максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 730\text{ нм}$. При $\lambda_{\text{возб}} = 280\text{ нм}$ (рис. 5в) на спектре люминесценции КМ Bi/Y обнаружена УФ люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 321, 360\text{ нм}$) и синяя люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 445\text{ нм}$). При $\lambda_{\text{возб}} = 330\text{ нм}$ (рис. 5г) на спектре люминесценции КМ Bi/Y видна УФ люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 363\text{ нм}$) и фиолетово-синяя люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 413, 436\text{ нм}$).

У КМ Cu/Y при $\lambda_{\text{возб}} = 200\text{ нм}$ (рис. 6а–в) обнаружена УФ люминесценция с серией узких полос с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 235, 243, 249, 261, 367\text{ нм}$, а также сине-зеленая люминесценция в области $410\text{--}550\text{ нм}$ с серией узких линий, из которых две основные наблюдаем при $\lambda_{\text{люм}} = 493$ и 511 нм . У КМ Cu/Y при $\lambda_{\text{возб}} = 280\text{ нм}$ (рис. 6г) была выявлена узкая полоса ИК люминесценции с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 775\text{ нм}$. У КМ Cu/Y при $\lambda_{\text{возб}} = 330\text{ нм}$ (рис. 6д) обнаружена слабая полоса красной люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 712\text{ нм}$ и широкополосную ИК люминесценцию с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 780\text{ нм}$.

Перейдем к анализу спектров люминесценции КМ Bi/Y и Cu/Y .

У всех КМ наблюдаем УФ люминесценцию при $\lambda_{\text{люм}} = 360\text{--}367\text{ нм}$ и серию узких полос красной и ИК люминесценции в области $700\text{--}780\text{ нм}$. УФ люминесценция может быть вызвана молекулярными ионами O_3^{-2} , ассоциированными с катионными ва-

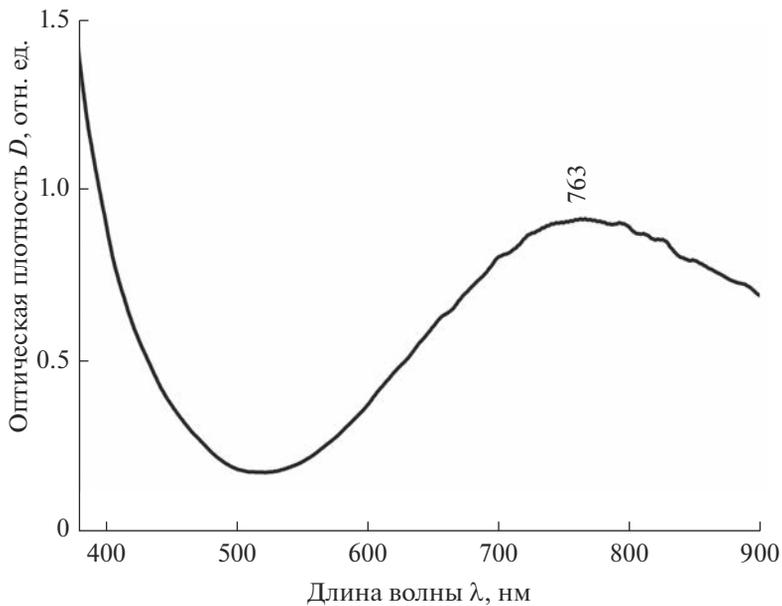


Рис. 4. Спектр оптической плотности КМ Cu/Y, термообработанного при 650°C.

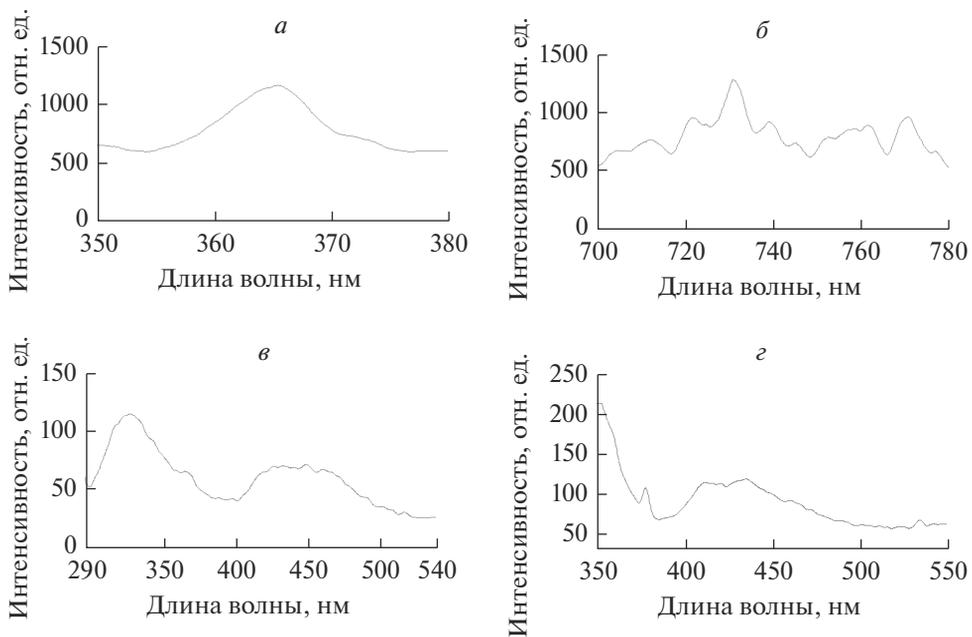


Рис. 5. Спектры люминесценции КМ Bi/Y, термообработанного при 650°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а, б) 200, (в) 280, (г) 330 нм.

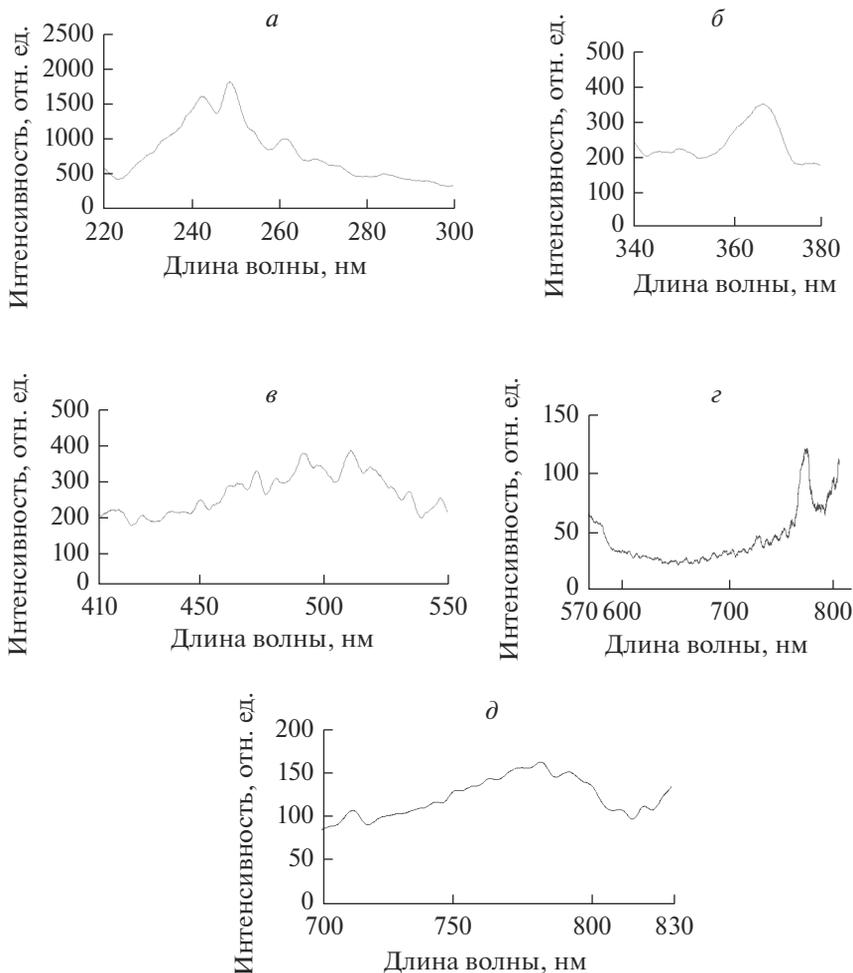


Рис. 6. Спектры люминесценции КМ Cu/Y, термообработанного при 650°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а–е) 200, (з) 280, (д) 330 нм.

кансиями Y^{3+} [49]. Серию узких полос в области 700–780 нм возможно приписать к излучению радикалов $Y=O$ [49, 50].

Дополнительная УФ полоса люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 321$ нм у КМ Bi/Y , скорее всего, связана с переходом $Bi^{3+} \rightarrow Y^{3+}$ и с Bi^{3+} парами [51, 52]. Широкая полоса синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 445$ нм у КМ Bi/Y , возможно, принадлежит ионам Bi^{3+} (электронный переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) [53, 54]. Фиолетово-синяя люминесценция слабой интенсивности с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 413$ и 436 нм у КМ Bi/Y может быть отнесена к ионам Bi^{3+} (электронный переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) [55, 56].

Обнаруженная у КМ Cu/Y серия узких полос УФ люминесценции в области 220–300 нм с основным максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 249$ нм может быть вызвана различными кремниевыми дефектными центрами и кислородными вакансиями в ПС-матрице [57, 58]. Сине-зеленая люминесценция с серией узких линий с двумя главными максиму-

мами при $\lambda_{\text{люм}} = 493$ и 511 нм, возможно, связана с F центрами в Y_2O_3 [49]. Кроме того, сине-зеленая люминесценция в области $410\text{--}550$ нм может относиться к Cu^+ ионам [59–61].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе синтезированы композиционные материалы на основе матриц из пористых стекол, активированные иттрием в присутствии меди либо висмута.

Проведено исследование спектральных свойств композиционных материалов методами оптической, инфракрасной, энергодисперсионной и люминесцентной спектроскопии.

Установлено, что композиционные материалы в зависимости от их состава и длины волны возбуждения ($200\text{--}330$ нм) обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от УФ до ближней ИК области, обусловленной присутствием различных люминесцентных центров, в том числе ионов меди и висмута, F центров в Y_2O_3 и кремниевых дефектных центров.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны А.В. Антонову (ФГУП ВСЕГЕИ, Санкт-Петербург) за исследования композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Авторы благодарны д.х.н. Т.В. Антроповой за участие в изучении люминесцентных свойств композиционных материалов и обсуждении результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashim A., Hadi A. Synthesis and characterization of ($\text{MgO}\text{--}\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}\text{CuO}$) nanocomposites for novel humidity sensor application // *Sensor Letters*. 2017. V. 15. № 10. P. 858–861. <https://doi.org/10.1166/sl.2017.3900>
2. El-Sayed F., Ganesh V., Hussien M.S.A., AlAbdulaal T.H., Zahran H.Y., Yahia I.S., Abdel-wahab M.Sh., Shakir M., Bitla Y. Facile synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ nanocomposites for photodegradation of dyes/mixed dyes under UV- and visible light irradiation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 19. P. 4867–4880. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.163>
3. Marappa B., Pattar V., Rudresha M.S. Investigations of structural, optical and electrical properties of Cu^{2+} doped Y_2O_3 nanosheets // *Chemical Physics Letters*. 2019. V. 728. P. 67–61.
4. Chen C., Jia N., Song K., Zheng X., Lan Y., Li Y. Sulfur-doped copper-yttrium bimetallic oxides: A novel and efficient ozonation catalyst for the degradation of aniline // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 236. P. 116248. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116248>
5. Baulin O., Douillard T., Fabrègue D., Perez M., Pelletier J.-M., Bugnet M. Three-dimensional structure and formation mechanisms of Y_2O_3 hollow-precipitates in a Cu-based metallic glass // *Materials & Design*. 2019. V. 168. P. 107660. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107660>
6. Dai N., Wang Y., Xu B., Yang L., Luan H., Li J. Effect of yttrium oxide addition on absorption and emission properties of bismuth-doped silicate glasses // *Journal of Rare Earths*. 2012. V. 30. N 5. P. 418–421.
7. Feng Z., Lou B., Yin M., Yeung Y., Sun H.-T., Duan C.-K. First-Principles Study of Bi^{3+} -Related Luminescence and Electron and Hole Traps in $(\text{Y}/\text{Lu}/\text{La})\text{PO}_4$ // *Inorganic Chemistry*. 2021. V. 60.

- № 7. P. 4434–4446.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03217>
8. *Krasnikov A., Mihokova E., Nikl M., Zazubovich S., Zhydachevskyy Y.* Luminescence Spectroscopy and Origin of Luminescence Centers in Bi-Doped Materials // *Crystals*. 2020. V. 10. № 3. P. 208.
<https://doi.org/10.3390/cryst10030208>
 9. *Scarangella A., Fabbri F., Reitano R., Rossi F., Priolo F., Miritello M.* Visible emission from bismuth-doped yttrium oxide thin films for lighting and display applications // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. P. 17325.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-17567-9>
 10. *Hughes M.A., McMaster R., Proctor J.E., Hewak D.W., Suzuki T., Ohishi Y.* High pressure photoluminescence of bismuth-doped yttria-alumina-silica glass // *High Pressure Research*. 2022. V. 42. № 1. P. 94–104.
<https://doi.org/10.1080/08957959.2022.2044031>
 11. *Li Q., Zhang B., Wei Z., He M., Wang H., Wei Z., Shi Z.* Effect of Bi³⁺ ion Concentration on Crystal Structure and Luminescent Properties of Blue-Green-Emitting Y₂O₃: Bi³⁺ Phosphors // *Functional Materials Letters*. 2020. V. 13. № 7. P. 2050036.
<https://doi.org/10.1142/s1793604720500368>
 12. *Singh O.S., Wangkhem R., Singh N.S.* Excitation and activator concentration induced color tuning and white light generation from Bi³⁺ sensitized Y₂O₃:Eu³⁺: Energy transfer studies // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 875. P. 160059.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160059>
 13. *Jafer R.M., Swart H.C., Yousif A., Kumar V., Coetsee E.* The effect of annealing temperature on the luminescence properties of Y₂O₃ phosphor powders doped with a high concentration of Bi³⁺ // *Journal of Luminescence*. 2016. V. 180. P. 198–203.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.042>
 14. *Yousif A., Kumar V., Jafer R.M., Swart H.C.* The effect of different annealing temperatures on the structure and luminescence properties of Y₂O₃: Bi³⁺ thin film fabricated by RF magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. 2017. V. 424. P. 407–411.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.001>
 15. *Korsunskaya N., Baran M., Poslishchuk Y., Kolomys, O., Stara T., Kharchenko M., Gorban O., Strelchuk V., Venger Ye., Kladko V., Khomenkova L.* Structural and Luminescent Properties of (Y,Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2015. Vol. 4. № 9. P. N103–N110.
<https://doi.org/10.1149/2.0021509jss>
 16. *Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N.* Structure and spectral properties of the photochromic quartz-like glasses activated by silver halides // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 401. P. 139–141.
 17. Патент 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцоидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анfimova И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. – № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.
 18. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Анfimova И.Н., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* Влияние соотношения Bi/Y на спектральные свойства висмутсодержащих композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 5. С. 555–567.
<https://doi.org/10.31857/S0132665122600145>
 19. *Гирсова М.А., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н.* Инфракрасная спектроскопия композиционных материалов на основе высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 6. С. 746–752.
<https://doi.org/10.31857/S0132665122600418>
 20. *Husung R.D., Doremus R.H.* The infrared transmission spectra of four silicate glasses before and after exposure to water // *Journal of Materials Research*. 1990. V. 5. № 10. P. 2209–2217.
 21. *Reddy D.V.K., Taherunissa Sk., Prasanna A.L., Rao T.S., Veeraiah N., Reddy M.R.* Enhancement of the red emission of Eu³⁺ by Bi³⁺ sensitizers in yttrium alumino bismuth borosilicate glasses // *Journal of Molecular Structure*. 2019. V. 1176. P. 133–148.
 22. *Hammad A.H., Abdelghany A.M., ElBatal H.A.* Thermal, Structural, and Morphological Investigations of Modified Bismuth Silicate Glass-Ceramics // *Silicon*. 2017. V. 9. P. 239–248.
 23. *Kundu R.S., Dult M., Punia R., Parmar R., Kishore N.* Titanium induced structural modifications in bismuth silicate glasses // *Journal of Molecular Structure*. 2014. V. 1063. P. 77–82.
 24. *Fuss T., Moguš-Milanković A., Ray C.S., Leshar C.E., Youngman R., Day D.E.* Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. V. 352. P. 4101–4111.
 25. *Kumar G.R., Srikumar T., Krishna G.M., Baskaran G.S., Reddy A.S.S., Kumar V.R., Rao Ch.S.* The role of Ni²⁺ ions on structural and spectroscopic properties of Li₂O–ZrO₂–Y₂O₃–SiO₂ glass sys-

- tem // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. V. 498. P. 372–379.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.025>
26. *Borghain K., Singh J.B., Rao M.V.R., Shripathi T., Mahamuni S.* Quantum size effects in CuO nanoparticles // Physical Review B. 2000. V. 61. № 16. P. 11093–11096.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.61.11093>
 27. *Romo F.C., Murillo A.G., Torres D.L., Castro N.C., Romero V.H., de la Rosa E., Febles V.G., Hernández M.G.* Structural and luminescence characterization of silica coated $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders // Opt. Mater. 2010. V. 32. P. 1471–1479.
 28. *Haritha A.H., Rao R.R.* Sol-Gel synthesis and phase evolution studies of yttrium silicates // Ceramics International. 2019. V. 45. P. 24957–24964.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.157>
 29. *Luna-López J.A., Carrillo-López J., Aceves-Mijares M., Morales-Sánchez A., Falcony C.* FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films // Superficies y Vacío. 2009. V. 22. № 1. P. 11–14.
 30. *Ananthamohan C., Hogarth C.A., Theocharis C.R., Yeates D.* Investigation of infrared absorption spectra of copper phosphate glasses containing some rare earth oxides // Journal of Materials Science. 1990. V. 25. P. 3956–3959.
<https://doi.org/10.1007/bf00582466>
 31. *Shanmugapriya T., Balavijayalakshmi J.* Role of graphene oxide/yttrium oxide nanocomposites as a cathode material for natural dye-sensitized solar cell applications // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. 2021. V. 16. № 2. P. e2598.
<https://doi.org/10.1002/apj.2598>
 32. *Stefan R., Culea E., Pascuta P.* The effect of copper ions addition on structural and optical properties of zinc borate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. V. 358. № 4. P. 839–846.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.079>
 33. *Sable P., Thabet N., Yaseen J., Dharné G.* Effects on Structural Morphological and Optical Properties Pure and CuO/ZnO Nanocomposite // Trends in Science. 2022. V. 19. № 24. P. 3092/1–3092/10.
<https://doi.org/10.48048/tis.2022.3092>
 34. *Khlifi N., Mnif S., Nasr F.B., Fourati N., Zerrouki C., Chehimi M.M., Guermazi H., Aifa S., Guermazi S.* Non-doped and transition metal-doped CuO nanopowders: structure-physical properties and antiadhesion activity relationship // RSC Advances. 2022. V. 12. P. 23527–23543.
<https://doi.org/10.1039/d2ra02433k>
 35. *Rachna, Aghamkar P.* Morphological and optical investigation of $Y_2O_3:SiO_2$ powder by wet chemical process // Optical Materials. 2013. V. 36. № 2. P. 337–341.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.09.019>
 36. *Liu T., Xu W., Bai X., Song H.* Tunable silica shell and its modification on photoluminescent properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$ nanocomposites // Journal of Applied Physics. 2012. V. 111. № 6. P. 064312.
<https://doi.org/10.1063/1.3694767>
 37. *Jordanescu C.R., Tenciu D., Feraru I.D., Kiss A., Bercu M., Savastur D., Notonier R., Grigorescu C.E.A.* Structure and morphology of Cu-oxides films derived from PLD processes // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2011. V. 6. № 2. P. 863–868.
 38. *Aghazadeh M., Ghaemi M., Golikand A.N., Yousefi T., Jangju E.* Yttrium Oxide Nanoparticles Prepared by Heat Treatment of Cathodically Grown Yttrium Hydroxide // International Scholarly Research Notices. 2011. V. 2011. P. 542104/1–542104/6.
<https://doi.org/10.5402/2011/542104>
 39. *Gavrilkov T., Gnatyuk I., Puchkovska G., Baran J., Marchewka M., Morawska-Kowal T.* Application of NIR spectroscopic method to the study of porous glasses filled with liquid crystals // Optica Applicata. 2003. V. 33. № 1. P. 23–32.
 40. *Davis K.M., Tomozawa M.* An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. V. 201. P. 177–198.
 41. *Humbach O., Fabian H., Grzesik U., Haken U., Heitmann W.* Analysis of OH absorption bands in synthetic silica // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. V. 203. P. 19–26.
 42. *Нукитин В.А., Сидоров А.Н., Карякин А.В.* Исследование адсорбции обычной и тяжелой воды на микропористом стекле по инфракрасным спектрам поглощения // Журн. физической химии. 1956. Т. 30. Вып. 1. С. 117–128.
 43. *Nigara Y.* Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide // Japanese Journal of Applied Physics. 1968. V. 7. № 4. P. 404–408.
 44. *Peng M., Zollfrank C., Wondraczek L.* Origin of broad NIR photoluminescence in bismuthate glass and Bi-doped glasses at room temperature // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21, article 285106. P. 1–6.
 45. *Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V., Sokolov V.O., Golovanov V.F., Polyakova G.V., Lisitsky I.S., Dianov E.M.* Infrared luminescence in bismuth-doped AgCl crystals // Optics Letters. 2013. V. 38. № 16. P. 2965–2968.

46. *Bae B.-S., Weinberg M.C.* Optical absorption of copper phosphate glasses in the visible spectrum // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 168. № 3. P. 223–231.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90333-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90333-6)
47. *Zotov N., Keppler H.* The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses // *American Mineralogist*. 1998. V. 83. № 7–8. P. 823–834.
48. *Sokolov V.O., Plotnichenko V.G., Dianov E.M.* Centers of near-IR luminescence in bismuth-doped TlCl and CsI crystals // *Optics Express*. 2013. V. 21. № 8. P. 9324–9332.
49. *Соломонов В.И., Осипов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Бубнова А.С.* Собственные центры люминесценции керамических иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. Вып. 1. С. 5–9.
<https://doi.org/10.21883/OS.2020.01.48831.117-19>
50. *Осипов В.В., Расулева А.В., Соломонов В.И.* Люминесценция оксида иттрия // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. № 4. С. 578–584.
51. *Boutinaud P.* On the luminescence of Bi^{3+} pairs in oxidic compounds // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 197. P. 228–232.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.052>
52. *Boutinaud P.* Revisiting the Spectroscopy of the Bi^{3+} Ion in Oxide Compounds // *Inorganic Chemistry*. 2013. Vol. 52. P. 6028–6038.
<https://doi.org/10.1021/ic400382k>
53. *Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J.* Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 18. № 9. P. 1407–1413.
54. *Krishnan M.L., Neethish M.M., Kumar V.V.R.K.* Structural and optical studies of rare earth-free bismuth silicate glasses for white light generation // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 201. P. 442–450.
55. *Dan H.K., Phan A.-L., Ty N.M., Zhou D., Qiu J.* Optical bandgaps and visible/near-infrared emissions of Bi^{n+} -doped ($n = 1, 2, \text{ and } 3$) fluoroaluminosilicate glasses via $\text{Ag}^+ - \text{K}^+$ ions exchange process // *Optical Materials*. 2021. Vol. 112. P. 110762/1–110762/8.
56. *Swart H.C., Kroon R.E.* Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials // *Optical Materials: X*. 2019. V. 2. P. 100025.
<https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100025>
57. *Skuja L.* Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 239. № 1–3. P. 16–48.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00720-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00720-0)
58. *Зацепин А.Ф.* Статика и динамика возбужденных состояний кислородно-дефицитных центров в SiO_2 // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. Вып. 6. С. 1104–1114. [*Zatsepin A.F.* Statics and dynamics of excited states of oxygen-deficient centers in SiO_2 // *Physics of the Solid State*. 2010. V. 52. № 6. P. 1176–1187. DOI: 10.1134/S1063783410060107].
59. *Hamzaoui H.El., Ouerdane Y., Bigot L., Bouwmans G., Capoen B., Boukenter A., Girard S., Bouazaoui M.* Sol-gel derived ionic copper-doped microstructured optical fiber: a potential selective ultraviolet radiation dosimeter // *Optics Express*. 2012. V. 20. № 28. P. 29751–29760.
<https://doi.org/10.1364/oe.20.029751>
60. *Borsella E., Vecchio A.D., Garcia M.A., Sada C., Gonella F., Polloni R., Quaranta A., van Wilderen L.J.G.W.* Copper doping of silicate glasses by the ion-exchange technique: A photoluminescence spectroscopy study // *Journal of Applied Physics*. 2002. V. 91. № 1. P. 90–98.
<https://doi.org/10.1063/1.1421241>
61. *Švecová B., Vařák P., Vyrykáčová S., Někviňová P., Macková A., Malinský P., Böttger R.* A study of the behaviour of copper in different types of silicate glasses implanted with Cu^+ and O^+ ions // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2017. V. 406. Part A. P. 193–198.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.03.042>

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА МАРКИ Е ПО КРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ СТРУКТУРНОМУ ШАБЛОНУ

© 2023 г. Г. И. Макаров¹, *, Т. М. Макарова¹

¹Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

*e-mail: makarovgi@susu.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Предложен новый метод молекулярно-динамического моделирования структуры стекол, использующий кристаллический структурный шаблон. Шаблон основывается на элементарной ячейке кристаллической фазы, чей состав качественно подобен моделируемому стеклу. С помощью этого подхода и многокомпонентного молекулярно-динамического моделирования смоделирована пространственная структура боросиликатного стекла марки Е, воспроизводящая его физико-химические характеристики. Предложенный метод позволяет с большей производительностью и устойчивостью моделировать структуру стекла методами классической молекулярной динамики.

Ключевые слова: молекулярная динамика, боросиликатное стекло, потенциал Леннарда–Джонса

DOI: 10.31857/S0132665123600498, EDN: YUIFXX

ВВЕДЕНИЕ

Стекла различной химической природы чрезвычайно широко применяются в современной технологии как разнообразные функциональные материалы. Их разработка и совершенствование требует развитых представлений об их структурной организации, однако, в отличие от кристаллических материалов, чьи структуры доступны для исследования дифракционными методами, экспериментальное исследование структур стекол крайне затруднено отсутствием в них дальнего порядка. Однако структура стекол доступна для классического молекулярно-динамического моделирования [1, 2], состоящего в численном расчете движения частиц моделируемой системы во времени по законам классической механики в заданных условиях.

Молекулярно-динамическое моделирование применялось для изучения зависимости температуры стеклования литий-фосфатных стекол в зависимости от содержания лития, причем найденная зависимость увязывалась со строением фосфатной сети [3]. Моделирование помогало в раскрытии структурных механизмов понижения вязкости металлургического шлака алюмосиликатного состава при введении в него лития [4]. В оригинальном исследовании [5] методами классической молекулярной динамики рассчитывали упругие константы силикатных стекол разнообразного состава, чтобы обучить на получившейся выборке нейросеть, предсказывающую механические свойства стекол. Молекулярная динамика также применялась для исследования развития

Таблица 1. Состав боросиликатного стекла марки Е [14]

	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Содержание, % массы	54	8	14	17.5	4.5	0.6	0.6	0.2

трещин в стеклокерамическом нанокompозите [6]. Моделирование позволяет изучать поведение стекол при сверхвысоких давлениях [7–9], структуру биологически совместимых фосфатных стекол [10] и даже предсказывать инфракрасные спектры стекол [11]. Можно заметить, что метод молекулярно-динамического моделирования в классическом приближении широко и эффективно применяется в исследовании стекол и материалов на их основе.

Одно из важных практических приложений стекол заключается в том, чтобы использовать их при создании композитных материалов с полимерными связующими. Обычно стекла используются в виде волокон, нитей и тканей из них, наполняющих полимерную матрицу. Эти материалы – стеклопластики – отличаются прочностью, химической и температурной стойкостью, а также дешевизной и простотой в изготовлении [12]. Очевидно, что свойства стеклопластиков существенным образом зависят от взаимодействия поверхности стеклянного волокна с полимерным связующим. Экспериментальное исследование структурных особенностей границы раздела между стеклом и полимером крайне затруднено, однако вполне доступно молекулярно-динамическому моделированию [13]. Конечно, в случае стекла первым шагом в решении этой задачи должно стать построение возможно более достоверной модели массива соответствующего стекла, на основе которого можно моделировать его поверхность и ее взаимодействие с полимером.

Настоящая работа посвящена моделированию структуры боросиликатного стекла марки Е [14] (табл. 1), стеклоткань из которого применялась [15] для изготовления композитов с эпоксидно-диановой смолой ЭД–20 [16], отверждаемой изометилтетрагидрофталевым ангидридом. Мы построили структурную модель массива стекла марки Е, удовлетворительно воспроизводящую его физико-химические характеристики. Полученная модель является ступенью к изучению взаимодействия поверхности стекла марки Е с полимерными связующими. При этом мы разработали и проверили новый метод моделирования стекол, основывающийся на применении кристаллического структурного шаблона, применение которого существенно упрощает построение глубоко уравновешенных моделей стекла.

МЕТОДЫ

Построение начальной структуры

Молекулярно-динамическое моделирование структуры стекла марки Е исходило из некоторой случайной первоначальной расстановки всех используемых ионов (табл. 2). При этом расстановка ионов выполнялась по так называемому кристаллическому структурному шаблону, построенному на основе элементарной ячейки оксидного минерала, напоминающего по составу моделируемое стекло. В этой элементарной ячейке вручную помечались сайты тетраэдрической и октаэдрической координации для катионов, а также сайты анионов. Затем ионы расставлялись по заданному таким образом кристаллическому шаблону с помощью особо разработанной программы на языке Python, выполняющей следующие операции:

1. Ячейка шаблона размножалась трансляциями в пространстве в количестве, достаточном для помещения всех ионов модели стекла с некоторым запасом.

Таблица 2. Состав моделируемой системы

Элемент	Штук атомов	Мольная доля
O	1197	0.61637
Si	359	0.18486
Al	110	0.05664
Fe	1	0.00051
Ca	125	0.06437
Mg	45	0.02317
B	92	0.04737
Na	8	0.00412
K	5	0.00257

2. В сайты размноженного шаблона случайным образом расставлялись атомы соответствующих типов так, чтобы их соотношение соответствовало составу стекла.

3. Незанятые сайты удалялись; после этого формировался и выводился файл в формате PDB, содержащий структуру начального состояния симуляционной ячейки.

Использовались кристаллические шаблоны трех типов, основанных на структурах элементарных ячеек минералов синьхалита $MgAlBO_4$, кальсилита $KAlSiO_4$ и данбуригита $CaB_2Si_2O_8$, отдаленно напоминающих качественным составом моделируемое боросиликатное стекло марки E. Источником кристаллических структур служила Crystallography Open Database (COD) [17].

Молекулярно-динамическое моделирование

Молекулярно-динамические расчеты выполнялись в пакете GROMACS [18] версии 2019.4 с использованием ранее разработанного нами силового поля, предназначенного для моделирования неорганических оксидных материалов [19]. Температура моделируемой системы управлялась термостатом масштабирования скоростей с добавочным стохастическим членом [20]. В случае симуляций при постоянном давлении оно было анизотропным и поддерживалось баростатом Берендсена [21] на уровне 100 кПа, если не указано иное, с периодом привязки 2 пс при периодических граничных условиях по всем трем направлениям. Изотермическая сжимаемость принималась равной 23 ГПа^{-1} , если явно не указано иное. Для обработки электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий применялся метод суммирования по Эвальду (PME) [22, 23].

Каждая из начальных расстановок ионов по кристаллическому шаблону вовлекалась в нижеследующую последовательность молекулярно-динамических расчетов (МД), направленных на уравнивание моделируемой структуры стекла марки E:

1. Оптимизация потенциальной энергии методом L-BFGS;
2. МД при постоянном объеме и температуре 1473 К – первоначальное “плавление” с целью смешения атомов:
 - 2.1. МД 2.5 пс с шагом интегрирования 0.025 фс;
 - 2.2. МД 25 пс с шагом интегрирования 0.125 фс;
 - 2.3. МД 3.4 нс с шагом интегрирования 2 фс;
 - 2.4. Оптимизация потенциальной энергии методом L-BFGS;
3. МД при постоянном анизотропном давлении: по осям X и Y прикладывалось давление в 100 кПа при сжимаемости 1 ППа^{-1} , а по оси Z – давление 100 ГПа при сжимаемости 100 ТПа^{-1} . Температура поддерживалась на уровне 1473 К. Смысл этой опера-

ции заключался в сжатии симуляционной ячейки по оси Z и уплотнении рыхлой структуры в сплошной расплав:

3.1. МД 1.25 пс с шагом интегрирования 0.0125 фс;

3.2. МД 25 пс с шагом интегрирования 0.125 фс;

3.3. МД 200 пс с шагом интегрирования 0.5 фс;

3.4. МД 3.2 нс с шагом интегрирования 2 фс;

3.5. Для полученной в результате расчетов из пункта 3.4 симуляционной ячейки рассчитывалась плотность. Затем ячейка растягивалась по оси Z так, чтобы достичь экспериментально известной плотности стекла. Затем потенциальная энергия растянутой ячейки минимизировалась методом L-BFGS.

4. МД общей протяженностью 100 нс при постоянном объеме, в ходе которой температура меняется сложным образом: 1473 К до 2 нс, затем нагрев до 4073 К, поддерживаемой с 20 нс по 30 нс, потом охлаждение до 1073 К, продолжающееся до 100 нс. При этом происходит окончательное перемешивание атомов и формирование стекло-видной структуры:

4.1. МД 5 пс с шагом интегрирования 0.1 фс;

4.2. МД до 100 нс с шагом интегрирования 2 фс;

4.3. Оптимизация потенциальной энергии методом L-BFGS;

5. МД при изотропном постоянном давлении и температуре 1073 К для получения уплотненной пластины:

5.1. МД 50 пс с шагом интегрирования 0.025 фс;

5.2. МД 400 пс с шагом интегрирования 1 фс;

5.3. МД до 20 нс с шагом интегрирования 2 фс;

5.4. Оптимизация потенциальной энергии методом L-BFGS;

6. МД при постоянном анизотропном давлении, в ходе которой температура меняется сложным образом: 1043 К до 1 нс, затем охлаждение до 973 К, поддерживаемых с 4 по 5 нс, затем охлаждение до 298 К, поддерживаемых с 30 по 31 нс. Эти расчеты соответствуют “закалке” модели стекла, его окончательному уравниванию:

6.1. МД 25 пс с шагом интегрирования 0/5 фс;

6.2. МД 50 пс с шагом интегрирования 1 фс;

6.3. МД до 31 нс с шагом интегрирования 2 фс;

6.4. Оптимизация потенциальной энергии методом L-BFGS;

7. МД продолжительностью 20 нс при шаге интегрирования 2 фс, при постоянном анизотропном давлении и температуре 298 К. Этот расчет производился для того, чтобы охарактеризовать структуру полученной модели стекла.

Анализ смоделированной структуры стекла

Для полученных моделей стекла марки Е рассчитывались различные макроскопические характеристики, позволяющие оценить их достоверность: плотность d , среднюю потенциальную энергию U , средний модуль Юнга E и объемный коэффициент термического расширения β . Модуль Юнга рассчитывался с помощью программы GULP [24]. Объемный коэффициент термического расширения β оценивался посредством анализа зависимости объема симуляционной ячейки от температуры. Рассматриваемая модель стекла вовлекалась в молекулярно-динамическое моделирование, в котором она охлаждалась от 298 до 0 К за 20 нс с шагом интегрирования 2 фс при постоянном анизотропном давлении 100 кПа, причем объем симуляционной ячейки регистрировался каждую 0.1 пс. Объемный коэффициент термического расширения β определяется как

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1)$$

Дифференциальная форма уравнения состояния имеет вид

$$dV = \left(\frac{dV}{dp} \right)_T dp + \left(\frac{dV}{dT} \right)_p dT, \quad (2)$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T dp + \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dT} \right)_p dT \quad (3)$$

и при постоянном давлении справедливо, что

$$d \ln V = \beta dT. \quad (4)$$

Интегрируя

$$\int_{V_0}^V d \ln V = -\beta \int_{T_0}^T dT \ln \frac{V}{V_0} = -\beta(T - T_0), \quad (5)$$

получаем

$$\ln V = -\beta T - (\ln V_0 + \beta T_0). \quad (6)$$

Полученная зависимость объема V от температуры T пересчитывалась в зависимость логарифма объема от температуры, для которой методом наименьших квадратов строилось уравнение линейной регрессии. Из него по уравнению 6 получался объемный коэффициент термического расширения β .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы ставили своей целью построить структурную модель боросиликатного стекла марки Е в виде тонкой пластины, которая воспроизводила бы физико-химические характеристики реального стекла. Первоначально мы попытались применить описанный в литературе подход, подразумевающий случайное размещение атомов в объеме симуляционной ячейки с последующим молекулярно-динамическим уравниванием [4]. Для размещения атомов в ячейке нами была использована особо разработанная программа на языке Python, которая случайным образом и в надлежащих количествах расставляла составляющие стекло ионы в узлах накинутой на симуляционную ячейку равномерной пространственной сетки. Таким образом достигалось случайное распределение ионов в пространстве, причем в первоначальном состоянии ионы расставлялись очень рыхло, так что симуляционная ячейка имела избыточный объем. Полученная структура вовлекалась в МД продолжительностью 1 нс при постоянных объеме и температуре в 6273 К, предназначенное для перемешивания и распределения ионов по ячейке. Затем следовало МД продолжительностью 10 нс, в ходе которой температура равномерно понижалась с 4273 до 298 К. При этом по осям X и Y поддерживалось постоянное давление 100 кПа, а по оси Z давление ступенчато увеличивалось с 15.7 до 157 МПа. Предполагалось, что при этом структура модели стекла обожжется в тонкую пластину.

Однако нам не удалось получить стабильную модель стекла с помощью разных вариаций такого подхода, основанного на случайной первоначальной расстановке ионов. По всей видимости, при таком способе построения начальной структуры моделируемой системы не формируются корректные координационные сферы вокруг катионов. В сочетании с малым временем молекулярно-динамической релаксации и ограниченными размерами системы в ней образовывались локальные перенапряже-

ния структуры, обычно состоявшие в сближении и группировке одноименно заряженных ионов. Такого рода перенапряжения не позволяли минимизировать потенциальную энергию системы перед началом расчета или вызывали программную ошибку в процессе МД симуляции, связанную с возникновением больших сил, действующих на отдельные частицы. В частности, эти локальные перенапряжения приводили к разрушению моделируемого фрагмента стекла в ходе МД моделирования при нормальном давлении, сопровождающимся возникновением в нем пустот при одновременном расползании ячейки в направлениях X и Y . Проблемы такого рода возникли в подавляющем большинстве попыток моделирования стекла марки Е, исходящих из случайной расстановки ионов. В целом, описанный выше подход не приводит к корректной пространственной сетке из катионов кремния, бора и алюминия, соединенных кислородными мостиками.

Поэтому мы видоизменили алгоритм моделирования структуры стекла, попытавшись усовершенствовать начальную расстановку ионов. Мы исходили из того, что полностью случайная расстановка ионов не формирует вокруг положительно заряженных ионов приближенные к правильным координационные сферы из ионов кислорода, и они не успевают оформиться в ходе молекулярно-динамического моделирования. Возможным способом обойти это затруднение может быть опора на экспериментально установленную структуру кристалла минерала, в которой эти координационные сферы имеются. Таким образом мы пришли к описанному в Методах подходу моделирования структуры стекла с опорой на кристаллический шаблон. Он позволяет не только задать в начальной структуре близкие к правильным координационные сферы катионов, но и задает ее более плотной, что позволяет экономить вычислительные ресурсы. Также мы усложнили набор выполняемых молекулярно-динамических расчетов. В целом, он напоминает заимствованный из литературы алгоритм тем, что также имитирует реальный процесс изготовления стекла, включающий плавление с перемешиванием компонентов, закалку, приводящую к формированию твердой аморфной структуры, и отжиг, приводящий к релаксации структуры с уменьшением остаточных напряжений.

Используя этот протокол молекулярно-динамического моделирования, мы смоделировали 30 ячеек с различными расстановками ионов, по 10 на каждый кристаллический шаблон, 26 из которых успешно завершились. Для анализа смоделированных структур стекла марки Е были выбраны следующие физико-химические характеристики стекла: плотность d , потенциальная энергия U , средний модуль Юнга E и объемный коэффициент термического расширения β . Мотивы выбора этих характеристик были таковы. Результаты измерений плотности, модуля Юнга и линейного коэффициента термического расширения доступны из литературы, и потому могут быть сопоставлены с расчетными значениями. На основании этого сопоставления можно выбрать наиболее удачную модель стекла. Потенциальная же энергия может быть только рассчитана, но логично выбирать модель с самой низкой потенциальной энергией. Рассчитанные для полученных моделей стекла марки Е величины представлены в табл. 3.

Из литературы доступен линейный коэффициент термического расширения α , нам же нужно сравнивать его с объемным коэффициентом термического расширения β . Как это сделать? Аналогично β , коэффициент α определяется как

$$\alpha = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_p, \quad (7)$$

где a — один из параметров симуляционной ячейки. Выполняя те же операции, мы приходим к аналогу уравнения 6, связывающему логарифм параметра ячейки, темпера-

Таблица 3. Расчетные параметры полученных моделей стекла марки Е. Экспериментальные параметры взяты из [14]

Система	Плотность d , кг/м ³	Потенциальная энергия U , кДж/моль	Средний модуль Юнга E , ГПа	Объемный коэффициент термического расширения β , 10 ⁻⁶ К ⁻¹	$L(d, E)$	$L(d, E, \beta)$
Литература	2540	—	72.4	8.4		
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 3	2563	-3044277	74	27.4	1.306	10.725
KAlSiO ₄ № 10	2559	-3044636	88	26.2	1.702	10.117
KAlSiO ₄ № 5	2577	-3046401	91	27.5	2.617	11.017
KAlSiO ₄ № 2	2586	-3046832	86	29.8	2.843	12.322
MgAlBO ₄ № 5	2576	-3045588	96	29.1	2.851	11.943
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 8	2585	-3046079	88	27.5	2.865	11.078
MgAlBO ₄ № 7	2578	-3047292	95	24.9	2.876	9.682
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 7	2590	-3046819	90	29.5	3.194	12.246
MgAlBO ₄ № 3	2597	-3045236	76	31.6	3.235	13.395
MgAlBO ₄ № 8	2598	-3046025	81	27.3	3.357	11.109
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 5	2593	-3046965	93	28.7	3.465	11.890
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 6	2586	-3046035	100	26.7	3.495	10.832
MgAlBO ₄ № 6	2600	-3046475	86	26.4	3.580	10.702
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 2	2590	-3044747	100	26.8	3.666	10.942
KAlSiO ₄ № 1	2586	-3045398	103	30.6	3.670	12.968
MgAlBO ₄ № 11	2589	-3046738	103	28.9	3.792	12.095
MgAlBO ₄ № 2	2607	-3048013	95	28.1	4.242	11.824
KAlSiO ₄ № 4	2615	-3047644	67	28.0	4.262	11.779
MgAlBO ₄ № 10	2611	-3047751	91	29.7	4.309	12.688
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 4	2599	-3047686	109	27.3	4.551	11.526
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 10	2610	-3047923	100	28.7	4.594	12.266
MgAlBO ₄ № 4	2606	-3047201	106	31.2	4.690	13.608
KAlSiO ₄ № 8	2620	-3047256	105	27.3	5.296	11.840
KAlSiO ₄ № 3	2631	-3048464	89	31.7	5.330	14.101
CaB ₂ Si ₂ O ₈ № 9	2614	-3047324	118	29.2	5.691	12.969
Среднее	2594 ± 18	-3046592 ± 1158	93 ± 12	28 ± 2		

туру и коэффициент α . При этом для ромбической ячейки $V = abc$, и, если подставить это равенство в уравнение 6, то мы получим равенство

$$\beta = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c. \quad (8)$$

В общем случае линейные коэффициенты термического расширения α различаются, но, если мы считаем стекло изотропным, то они равны, и, следовательно, $\beta = 3\alpha$. Именно это значение приведено в табл. 3, однако оно оказывается кратно ниже расчетных величин.

Однако некоторые из этих характеристик могут коррелировать друг с другом, и выбирать модель стекла желательно по независимым характеристикам. Чтобы выявить их, была рассчитана матрица корреляций (табл. 4), из которой следует, что потенциальная энергия U и плотность d обратно скоррелированы. Поэтому потенциальная

Таблица 4. Корреляции физико-химических параметров, рассчитанных для полученных моделей стекла марки E

	d , кг/м ³	U , кДж/моль	E , ГПа	β , К ⁻¹
d , кг/м ³	–	–0.77	0.19	0.42
U , кДж/моль	–0.77	–	–0.26	–0.22
E , ГПа	0.19	–0.26	–	0.03
β , К ⁻¹	0.42	–0.22	0.03	–

Таблица 5. Координационные числа сеткообразующих ионов по кислороду в модели боросиликатного стекла марки E № 3 по шаблону данбурита

Ион	Si	B	Al
Радиус I координационной сферы, нм	0.16	0.14	0.17
Координационное число	4	3	4

энергия исключается из дальнейшего рассмотрения, тем более, что ее невозможно сопоставить с литературными данными. Кроме того, можно исключить коэффициент термического расширения β , поскольку его также можно счесть скоррелированным с плотностью.

Чтобы выбрать модель, наилучшим образом воспроизводящую совокупность характеристик реального стекла, нужно рассматривать все соответствующие характеристики моделей разом. Поэтому мы рассчитывали среднее квадратическое отклонение L между экспериментальными X_{ref} и расчетными X_i величинами, как бы евклидово расстояние между моделью и реальностью. При этом в расчет вовлекались не непосредственно сами значения величин X , а их центрированные на среднее $\langle X \rangle$ и нормированные на стандартное отклонение σ_X значения \tilde{X} :

$$\tilde{X} = \frac{X - \langle X \rangle}{\sigma_X} \quad (9)$$

для того, чтобы исключить влияние различных порядков используемых величин и не вводить под квадратный корень размерные величины. Мы рассчитывали средние квадратические отклонения по набору из двух и трех характеристик:

$$L(d, E) = \sqrt{(\tilde{d}_l - \tilde{d}_{ref})^2 + (\tilde{E}_l - \tilde{E}_{ref})^2}, \quad (10)$$

$$L(d, E, \beta) = \sqrt{(\tilde{d}_l - \tilde{d}_{ref})^2 + (\tilde{E}_l - \tilde{E}_{ref})^2 + (\tilde{\beta}_l - \tilde{\beta}_{ref})^2} \quad (11)$$

и выявляли те модели боросиликатного стекла марки E, для которых эти величины были наименьшими. Можно видеть, что наименьшее отклонение $L(d, E)$ от экспериментальных значений показывает (табл. 3) модель, построенная на основе данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, попытка номер 3 (рис. 1). Для нее были найдены координационные числа сеткообразующих ионов по кислороду (табл. 5), которые соответствуют характерным значениям для алюмосиликатных и боросиликатных минералов. Это указывает на хорошее качество нашей модели. Таким образом, предлагаемый нами метод молекулярно-динамического моделирования стекол на основе кристаллического шаблона полностью себя оправдал.

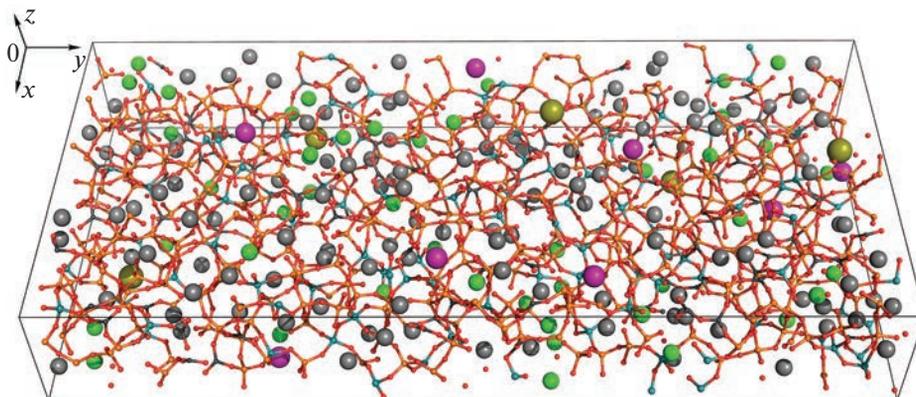


Рис. 1. Визуализация модели боросиликатного стекла марки Е № 3 по шаблону данбурита. Сеткообразующие ионы показаны малыми сферами и стержнями: кислород красным, кремний оранжевым, бор темно-серым и алюминий голубым. Прочие ионы показаны крупными сферами: кальций светло-серым, магний ярко-зеленым, натрий фиолетовым, калий буро-зеленым. Черные линии показывают границы симуляционной ячейки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе мы разработали новый подход построения стекловидных материалов, основанный на случайной расстановке ионов по кристаллическому шаблону, и предложили свой вариант протокола молекулярно-динамического моделирования таких материалов. С их помощью нами была построена структурная модель боросиликатного стекла марки Е, характеризующаяся малыми (1.7% для модуля Юнга и 0.2% для плотности) отклонениями существенных физико-химических характеристик от результатов экспериментальных измерений, что подтверждает эффективность такого подхода при моделировании стекол.

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FENU 2023-0012.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Christie J., Ainsworth R., Hernandez S., De Leeuw N.* Structures and properties of phosphate-based bioactive glasses from computer simulation: a review // *J. Mater. Chem. B.* 2017. V. 5. P. 5297–5306.
2. *Cormack A.N., Yuan X., Park B.* Molecular Dynamics Simulations of Silicate Glasses and Melts // *Glass Physics and Chemistry.* 2001. V. 27. P. 28–36.
3. *Liang J.-J., Cygan R., Alam T.* Molecular dynamics simulation of the structure and properties of lithium phosphate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 263–264. P. 167–179.
4. *Jia B., Li M., Yan X., Wang Q., He S.* Structure investigation of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ by molecular dynamics simulation and Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 526. P. 119695.
5. *Hu Y.-J., Zhao G., Zhang M., Bin B., Rose T.D., Zhao Q., Zu Q., Chen Y., Sun X.* Predicting densities and elastic moduli of SiO_2 -based glasses by machine learning // *npj Computational Materials.* 2020. V. 6. P. 1–13.
6. *Deng B., Harris J.T.* A novel approach to generate glass-ceramics samples for molecular dynamics simulations // *Comput. Mater. Sci.* 2021. V. 186. P. 110008.
7. *Hong X., Newville M.* Polyamorphism of GeO_2 Glass at High Pressure // *Phys. Status Solidi B.* 2020. V. 257. P. 2000052.
8. *Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Trachenko K.* Atomistic modeling of multiple amorphous-amorphous transitions in SiO_2 and GeO_2 glasses at megabar pressures // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83. P. 132103.

9. *Tsuchiya T., Yamanaka T., Matsui M.* Molecular dynamics study of pressure-induced transformation of quartz-type GeO_2 // *Phys. Chem. Miner.* 2000. V. 27. P. 149–155.
10. *Kapoor S., Goel A., Tilocca A., Dhuna V., Bhatia G., Dhuna K., Ferreira J.M.* Role of glass structure in defining the chemical dissolution behavior, bioactivity and antioxidant properties of zinc and strontium co-doped alkali-free phosphosilicate glasses // *Acta Biomater.* 2014. V. 10. P. 3264–3278.
11. *Upadhyay A., Sebeck K., Kieffer J.* Spectral mode assignment for binary silicate glasses using molecular dynamics simulations // *J. Non-Cryst. Solids.* 2012. V. 358. P. 3348–3354.
12. *Chainikova A., Orlova L., Popovich N., Lebedeva Y., Solncev S.* Functional composites based on glass/glass-ceramics matrixes and discrete fillers: properties and possible applications // *Aviation Materials and Technologies*, 2014. V. 0. P. 52–58.
13. *Wang X., Xie W., Ren J., Zhu J., Li L.-Y., Xing F.* Interfacial Binding Energy between Calcium-Silicate-Hydrates and Epoxy Resin: A Molecular Dynamics Study // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 1683.
14. *Бабаевский П.Г.* Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие. М.: Химия, 1981. 736 с.
15. *Mishnev M., Korolev A., Ekaterina B., Dmitrii U.* Effect of Long-Term Thermal Relaxation of Epoxy Binder on Thermoelasticity of Fiberglass Plastics: Multiscale Modeling and Experiments // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 1712.
16. *Maslov V., Grozdov A., Kutepov D.* Methods of determining the composition of low-molecular weight epoxide diene resins // *Polym. Sci. (USSR).* 1982. V. 24. P. 2034–2039.
17. *Vaitkus A., Merkys A., Gražulis S.* Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework // *J. Appl. Crystallogr.* 2021. V. 54. P. 661–672.
18. *Abraham M.J., Murtola T., Schulz R., Pall S., Smith J.C., Hess B., Lindahl E.* GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // *Software X.* 2015. V. 1–2. P. 19–25.
19. *Макаров Г.И., Шилкова К.С., Шунайлов А.В., Павлов П.В., Макарова Т.М.* Набор самосогласованных параметров потенциала Леннард-Джонса для молекулярно-динамического моделирования боросиликатных стекол // *Физика и химия стекла.* 2023. V. 49. P. 401–416.
20. *Bussi G., Donadio D., Parrinello M.* Canonical sampling through velocity rescaling // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 014107–014106.
21. *Berendsen H., Postma J., van Gunsteren W., DiNola A., Haak J.* Molecular dynamics with coupling to an external bath // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684–3690.
22. *Darden T., York D., Pedersen L.* Particle mesh Ewald: An $N \log(N)$ method for Ewald sums in large systems // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 10089–10092.
23. *Wennberg C.L., Murtola T., Hess B., Lindahl E.* Lennard-Jones Lattice Summation in Bilayer Simulations Has Critical Effects on Surface Tension and Lipid Properties // *J. Chem. Theory Comput.* 2013. V. 9. P. 3527–3537.
24. *Gale J., Rohl A.* The General Utility Lattice Program (GULP) // *Mol. Simul.* 2003. V. 29. P. 291–341.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ ЦИНКОВЫХ ДИФОСФАТОВ КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2023 г. Д. И. Цыганкова^{1, 2}, О. Ю. Синельщикова^{1, *}, В. Л. Уголков¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, д. 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия
*e-mail: sinelshikova@mail.com

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В статье приведены результаты исследования новых твердых растворов, формирующихся в системе дифосфатов щелочных элементов и цинка: $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$. Полученные материалы перспективны в качестве матриц для создания люминофоров. На образцах, полученных твердофазным синтезом, методом рентгенофазового анализа установлено формирование фаз, содержащих два щелочных катиона, представлены результаты исследования их термостабильности.

Ключевые слова: твердофазный синтез, дифосфаты щелочных металлов, твердые растворы

DOI: 10.31857/S0132665123600322, **EDN:** EMTKNK

ВВЕДЕНИЕ

Сложные дифосфаты щелочных металлов представляют практический интерес как ионные проводники [1–3], сегнето- и пьезоэлектрические материалы [4, 5], основа для получения стекол, в том числе люминесцентных [4, 6–14]. Для кристаллических материалов также одним из наиболее интересных направлений использования является создание на их основе люминофоров, применимых в том числе для изготовления светодиодов, и оптических материалов, прозрачных в УФ-диапазоне [15–22]. Наиболее интересными среди дифосфатов являются соединения, проявляющие нелинейно-оптические свойства, примерами таких фаз являются: $RbNaMgP_2O_7$ [23], $Rb_2Ba_3(P_2O_7)_2$ [24], α - $Rb_2Mg_3(P_2O_7)_2$ [25], $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ [26], $K_4Mg_4(P_2O_7)_3$ и $Rb_4Mg_4(P_2O_7)_2$ [27].

Для дифосфатов зачастую характерна достаточно высокая “гибкость” структуры за счет изменения ориентации димеров P_2O_7 , что приводит к частому проявлению полиморфизма и широким изоморфным замещениям в кристаллической решетке [28, 29]. В стехиометрии $M_2ZnP_2O_7$, где М – щелочные металлы, подтверждено существование твердых растворов и соединений, содержащих до трех различных одновалентных катионов [1, 29–31].

В стехиометрии $M_2Zn_3(P_2O_7)_2$ известны кристаллизующиеся в нецентросимметричных пространственных группах: $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – пр. группа $P2_12_12_1$ [32] и $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – пр. группа $P2_1$ [6], и имеющий центросимметричную пр. группу $P2_1/c$ – $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ [26]. Твердые растворы, кристаллизующиеся в стехиометрии $M_2Zn_3(P_2O_7)_2$ и содержащие два щелочных металла ранее не рассматривались, поэтому изучение фа-

зообразования в системе $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ является актуальной задачей, оно даст новое представление о разработке дифосфатов на основе направленных изоморфных замещений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов в исследуемой системе осуществлялся методом твердофазных реакций. Для этого исходные реактивы KPO_3 , Cs_2CO_3 , ZnO (марки “х. ч.”) и $NH_4H_2PO_4$ (марки “ос. ч.”) брались в соотношениях, соответствующих стехиометрии крайних членов рассматриваемой системы: $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ и $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$, измельчались и гомогенизировались в планетарной мельнице (Pulverizette 6) в течение 0.5 ч при скорости 350 об./мин. Полученные таким образом порошки прессовались в таблетки диаметром 10 мм с усилием 4 т. Обжиг калиевого и цезиевого цинкофосфата производился в фарфоровых тиглях в две стадии. Первая проходила при $550^\circ C$, а вторая для $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ при $730^\circ C$ и для $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ – $650^\circ C$. Длительность выдержки на каждой стадии составляла 18 ч, между стадиями образцы подвергались промежуточному измельчению и повторному прессованию.

Полученные таким образом составы измельчали и использовали как исходные для синтеза образцов, отвечающим стехиометрии $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ при $x = 0.2$ – 1.8 с шагом 0.2. Взятые в мольных соотношениях порошки сложных оксидов смешивали вручную в агатовой ступке в течение 15 мин, после чего прессовали, аналогично исходным составам, и обжигали при $650^\circ C$ с выдержкой от 5 до 18 ч.

Фазовый состав образцов на различных стадиях обжига определялся с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Съемки проводились на дифрактометре ДРОН-3М, (излучение CuK_α) при комнатной температуре в интервале Брэгговских углов 2θ 10° – 70° с шагом в 0.02 градуса.

Термическое поведение синтезированных образцов изучали на термоанализаторе STA 429 (Netzsch) в интервале температур 25 – $1000^\circ C$. Масса навески составляла 30 – 100 мг. Съемка производилась с использованием платиновых тиглей в режиме нагревания со скоростью $10^\circ C/мин$. Начало термического эффекта определяли по пересечению касательных к базовой линии кривых ДСК и к начальной ветви кривой термического эффекта.

ИК-спектры полученных составов измеряли на приборе Инфраспек ФСМ 2202 в диапазоне волновых чисел от 4000 до 400 см^{-1} при комнатной температуре. Эталонном сравнения выступал KBr , его смесь с исследуемым составом помещалась в пресс-форму из которой в течение 10 мин откачивали воздух, а затем запрессовывалась в таблетки диаметром 12 мм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов приведены на рис. 1.

Как видно из дифрактограмм, образец при $x = 0.0$ соответствует однофазному $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$, образцы при содержании цезия: $x = 0.4$ – 0.6 представляют собой ограниченный твердый раствор (далее фаза I), который может быть идентифицирован в пространственной группе $P2_1$. Данная структура ранее была обнаружена у соединения $Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2$ [26]. Для нее характерно наличие бесконечных туннелей в цинко-фосфатном каркасе, заполненных атомами щелочных металлов. Центральная часть дифрактограммы одного из составов фазы I в сравнении с теоретической дифрактограммой изоструктурного рубидий-цинкового дифосфата приведена на рис. 2. Калий и цезий в полученном твердом растворе, вероятно, аналогично рубидиевому аналогу,

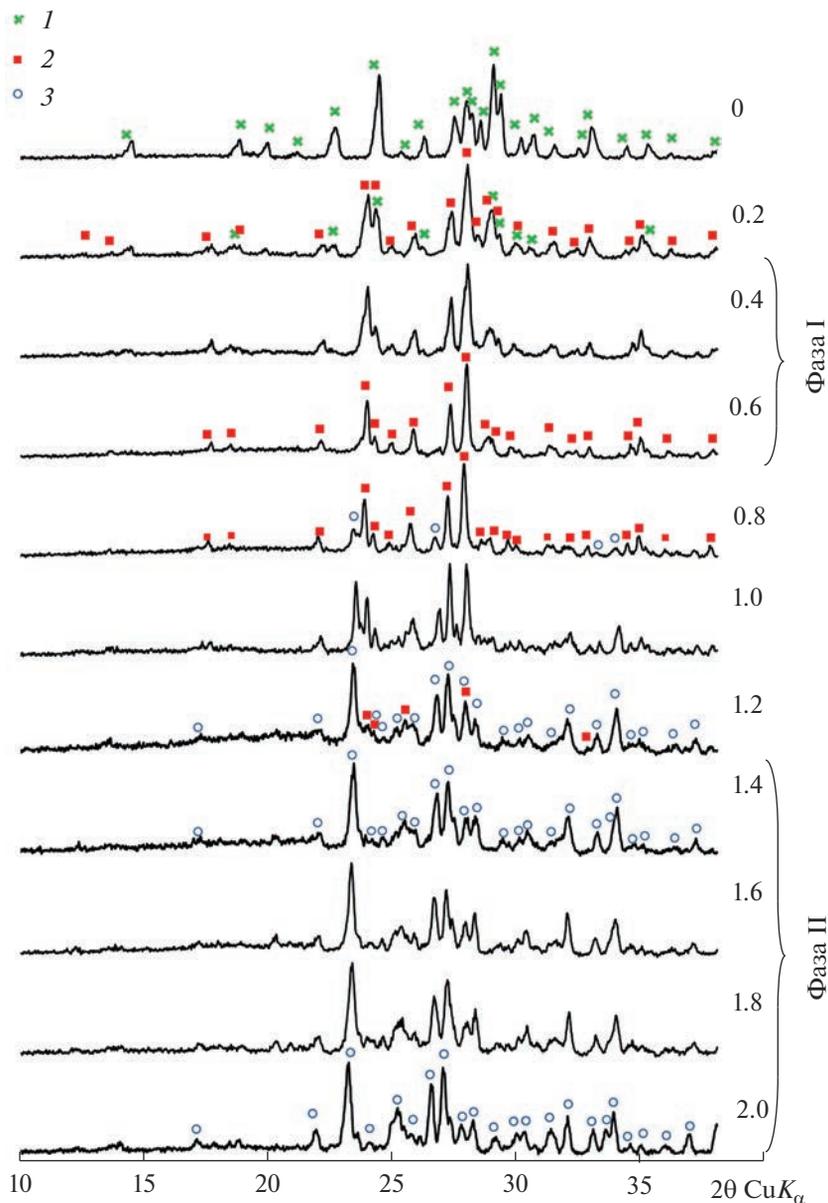


Рис. 1. Дифрактограммы образцов состава $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$, при различном содержании цезия (x , указаны на рисунке). Условные обозначения рефлексов: 1 – $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$; 2 – фаза I; 3 – фаза II.

координированы девятью атомами кислорода. Интересно заметить, что в $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ реализуются полиэдры KO_8 , а в $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2 - CsO_n$ ($n = 9, 12$). Средний кристаллический радиус по Шеннону для щелочных катионов в реализующейся координации для полученного твердого раствора ($R_K = 1.60...1.64 \text{ \AA}$), что близко к размеру ионов рубидия ($R_K = 1.69 \text{ \AA}$). Более детальное описание кристаллических струк-

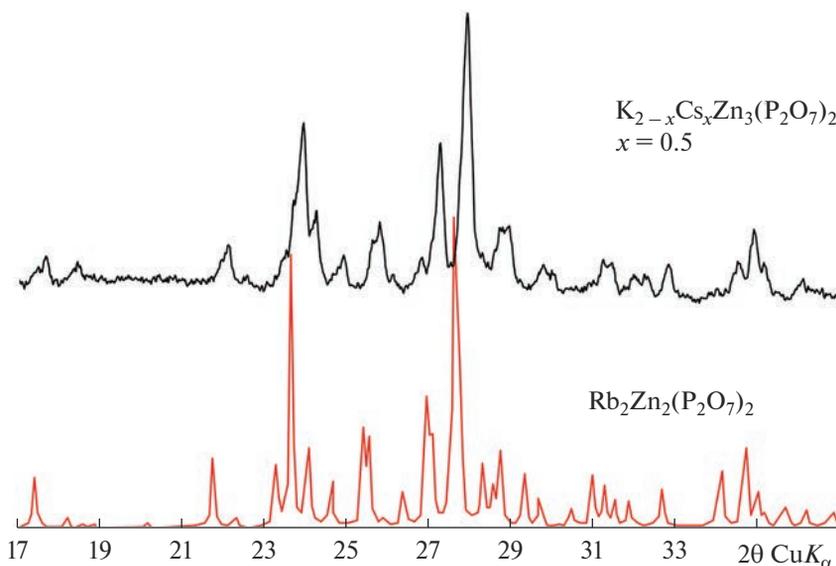


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма образца состава $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$, при $x = 0.5$ в сравнении с теоретической дифрактограммой $Rb_2Zn_2(P_2O_7)_2$, построенной по структурным данным [26].

тур с визуализацией указанных полиэдров и кристаллического строения каркаса для рассматриваемых фаз приведено в работах [26, 32].

Образец при $x = 0.2$ – двухфазный, содержит калиевый цинкофосфат и фазу I. При $x \geq 1.4$ формируется твердый раствор $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ на основе соединения $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$, обладающий пространственной группой $P2_1/c$ (далее фаза II). Двухфазными, содержащими смесь фаз I и II, являются составы, лежащие в концентрационной области от $x = 0.8$ до 1.2.

Параметры элементарной ячейки полученных в данной работе фаз I и II, рассчитанные с использованием метода наименьших квадратов, а также индивидуальных соединений, указанные по литературным данным, приведены в табл. 1. Повышение содержания цезия сопровождается увеличением размеров кристаллической ячейки, однако для крайнего состава твердого раствора фазы I при $x = 0.6$ он остается меньше, чем у рубидиевого аналога (см. табл. 1).

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что объем, занимаемый формульной единицей (рис. 3), по мере увеличения содержания цезия растет, что справедливо для всех трех реализуемых в разрезе структур. Этот результат хорошо согласуется с увеличением среднего ионного радиуса щелочного металла.

Область “отпечатков пальцев” ИК-спектров ряда полученных образцов, включающих область кристаллизации фазы I приведена на рис. 4. Пики поглощения с максимумами, лежащими при $1210\text{--}1110\text{ см}^{-1}$ относятся к асимметричным, а при $975\text{--}950\text{ см}^{-1}$ – к симметричным валентным колебаниям P–O в тетраэдрах PO_4 . Полоса поглощения около $735\text{--}765\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к валентным колебаниям мостиков P–O–P. Кроме того, пики поглощения в диапазоне от 645 до 527 см^{-1} можно отнести к асимметричным деформационным колебаниям O–P–O и симметричным деформационным коле-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки синтезированных твердых растворов в сравнении с известными соединениями той же стехиометрии

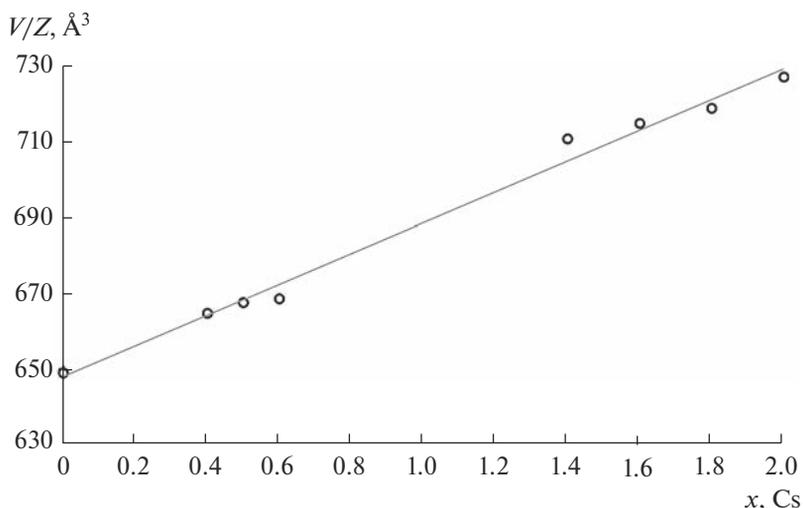
Химическая формула	x	Пр. гр	a , Å	b , Å	c , Å	β , град	V , Å ³
$K_2Zn_3(P_2O_7)_2^*$	0.0	$P2_12_12_1$	12.901(8)	10.102(6)	9.958(1)	90	1297.955(9)
$K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ Фаза I	0.4	$P2_1$	7.1164(10)	7.1459(9)	13.0773(15)	91.37(1)	664.82(11)
	0.5		7.1292(8)	7.1622(11)	13.0793(15)	91.34(1)	667.66(11)
	0.6		7.1335(9)	7.1675(11)	13.0831(17)	91.55(1)	668.68(11)
$K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ Фаза II	1.4	$P2_1/c$	13.3297(26)	7.3605(10)	14.4952(17)	90.89(1)	1422.01(28)
	1.6		13.3869(20)	7.3608(09)	14.5151(17)	90.96(1)	1430.09(24)
	1.8		13.4040(22)	7.3756(10)	14.5495(18)	91.04(1)	1438.16(26)
$Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2^*$	2.0		13.453(5)	7.407(3)	14.603(5)	91.203(5)	1454.9(9)
$Rb_2Zn_3(P_2O_7)_2^*$	—	$P2_1$	7.1950(3)	7.2206(3)	13.2128(5)	92.1120(1)	685.97(5)

* Литературные данные [26, 32].

баниям O—P—O в PO_4 соответственно [26, 27]. Наличие всех указанных выше рефлексов подтверждает построение структуры рассматриваемых фаз из димеров P_2O_7 .

Для изучения поведения полученных керамических материалов при нагревании использовался комплексный термический анализ. На основании данного исследования и сведений о концентрационных границах существования обнаруженных твердых растворов была построена предварительная диаграмма фазовых равновесий, приведенная на рисунке 5. Линии солидуса и ликвидуса изображены пунктиром в связи с недостаточным количеством рассматриваемых образцов и будут уточнены в дальнейшем.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) для образцов, отвечающих области кристаллизации нецентросимметрич-

**Рис. 3.** Зависимость кристаллографического объема, занимаемого формульной единицей, от содержания цезия (линией показана аппроксимация).

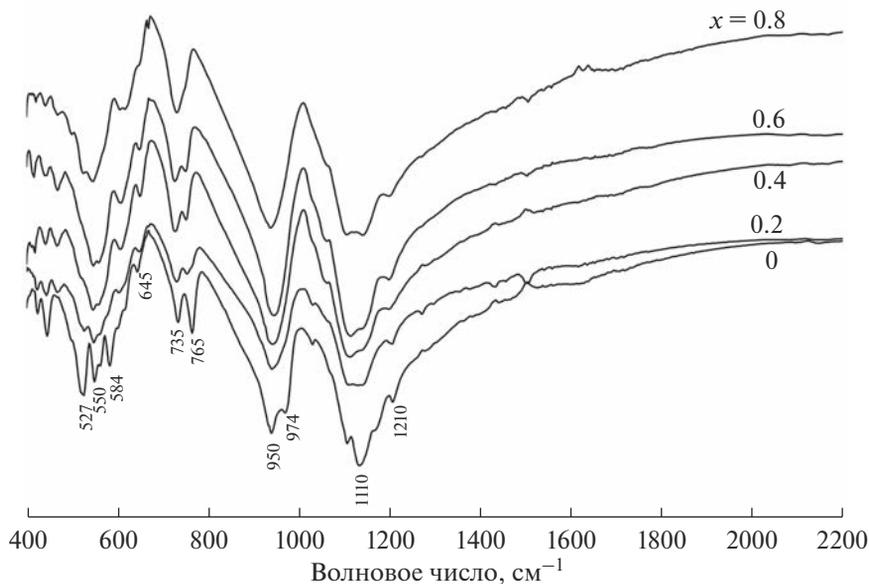


Рис. 4. ИК-спектры синтезированных образцов при $0.0 \leq x \leq 0.8$.

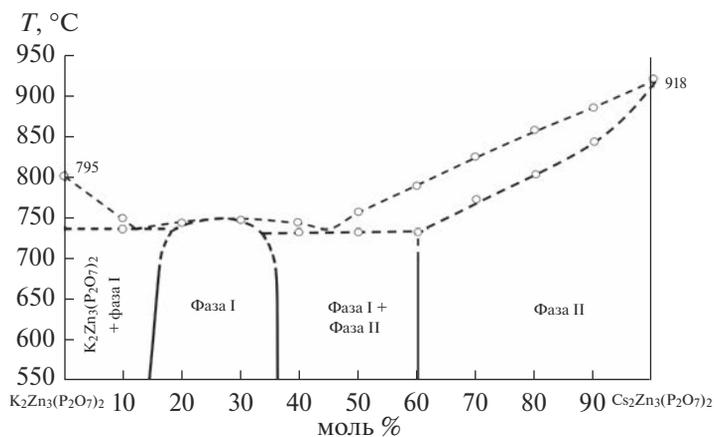


Рис. 5. Предполагаемая диаграмма фазовых равновесий изучаемой системы.

ной фазы I приведены на рис. 6. Температура плавления, определенная построением касательных к кривой ДСК обоих представленных составов составляет $750\text{--}752^\circ\text{C}$. На основании характера кривых ДСК можно сделать вывод о конгруэнтном характере плавления предполагаемого соединения $\text{K}_3\text{CsZn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ с очень близкими температурами солидуса и ликвидуса в области формирования твердого раствора (фазы I). Такой характер плавления позволяет надеяться на возможность выращивания монокристаллов данного соединения методом кристаллизации из расплава.

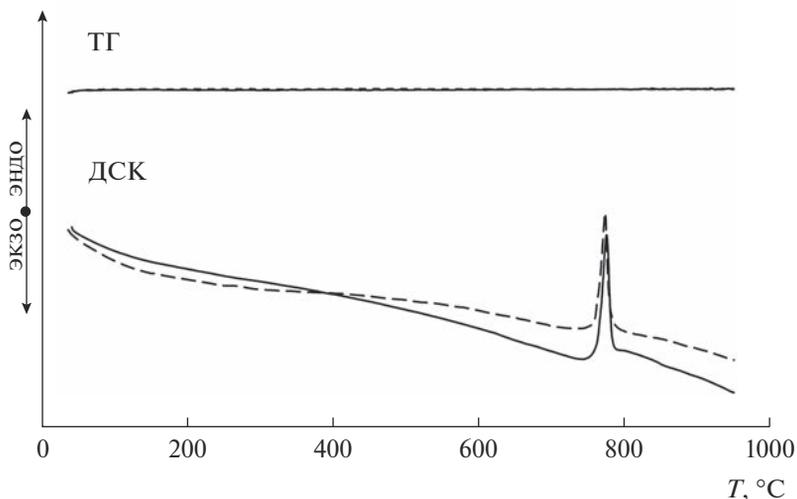


Рис. 6. Результаты комплексного термического анализа образцов состава $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ при $x = 0.4$ сплошная линия и $x = 0.6$ – пунктирная (фаза I).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Новый цинкофосфат, кристаллизующийся в пространственной группе $P2_1$ был обнаружен в концентрационной области $0.4 \leq x \leq 0.6$ составов $K_{2-x}Cs_xZn_3(P_2O_7)_2$ (фаза I). По аналогии с изоструктурными цинкофосфатами можно ожидать наличие у данной фазы нелинейнооптических свойств совместно с высокой прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне. Также подтверждено формирование твердого раствора при $1.4 \leq x \leq 2.0$ на основе соединения $Cs_2Zn_3(P_2O_7)_2$ (фаза II).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (тема № 0081-2022-0008)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volkov S., Petrova M., Sinel'shchikova O., Firsova V., Popova V., Ugolkov V., Krzhizhanovskaya M., Bubnova R. Crystal structure and thermal properties of the $Li_xNa_{1-x}KZnP_2O_7$ solid solutions and its relation to the $MMZnP_2O_7$ diphosphate family // J. Solid State Chem. 2019. V. 269. P. 486–493
2. Sunitha A.M., Gopalakrishna G.S., Byrappa K. Comparative study of impedance properties of $LiH_2Zn(P_2O_7)$, $Na_2ZnP_2O_7 \cdot HCl$ and $KHZnP_2O_7$ crystals // Journal of international academic research for multidisciplinary. 2016. V. 4. № 2. P. 329–339.
3. Voronin V.I., Sherstobitova E.A., Blatov V.A., Shekhtman G.Sh. Lithium-cation conductivity and crystal structure of lithium diphosphate // J. Solid State Chem. 2014. V. 211. P. 170
4. Saha S., Rousse G., Fauth F., Pomjakushin V., Tarascon J.-M. Influence of Temperature-Driven Polymorphism and Disorder on Ionic Conductivity in $Li_6Zn(P_2O_7)_2$ // Inorg. Chem. 2019 V. 58. № 3. P. 1774.
5. Kharroubi M., Assad H., Gacem L., Henn F. Study of Dielectric Relaxation Phenomena of $Na_2ZnP_2O_7$ Diphosphate Glass Doped with Cobalt (II) By Impedance Spectroscopy // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2014. V. 4. № 7. P. 49.
6. Averbuch-Pouchot M.T. Crystal data on $Zn_3Rb_2(P_2O_7)_2$ and $Co_3Rb_2(P_2O_7)_2$. Crystal structure of $Zn_3Rb_2(P_2O_7)_2$ // Zeitschrift für Kristallographie. 1985. V. 171. P. 113–119.
7. Caldiño U., Lira A., Meza-Rocha A.N., Camarillo I., Lozada-Morales R. Development of sodium-zinc phosphate glasses doped with Dy^{3+} , Eu^{3+} and Dy^{3+}/Eu^{3+} for yellow laser medium, reddish-orange and white phosphor applications // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 231.

8. Soriano-Romero O., Lozada-Morales R., Meza-Rocha A.N., Carmona-Téllez S., Caldiño U., Flores-Desirena B., Palomino-Merino R. Cold bluish white and blue emissions in Cu⁺-doped zinc phosphate glasses // J. Lumin. 2020. V. 217. 116791.
9. Shwetha M., Eraiah B. Influence of Dy³⁺ ions on the physical, thermal, structural and optical properties of lithium zinc phosphate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 555. 120622.
10. Quinn C.J., Beall G.H., Dickenson J.E. Alkali Zinc Pyrophosphate Glasses for Polymer Blends // Bull. Span. Soc. Ceram. Classes. 1992. V. 4. P. 79.
11. Rivera F.L.F., Velázquez D.Y.M., Aldaya I., Pérez-Sánchez G.G. Characterization of the optical gain in erbium-ytterbium-doped zinc and sodium-zinc phosphate glasses // Opt. Mater. Express. 2022. V. 12. P. 4491–4498.
12. Khelloufi M., Kharroubi M., Gacem L., Balme S., Assad H. Electrical conductivity and dielectric properties of rare earth ions (Ce³⁺, Pr³⁺ and Eu³⁺) doped in zinc sodium phosphate glass // J. Non-Crystal. Solids. 2021. V. 567. 120933.
13. Rayan D.A., Elbashar Y.H. Spectroscopic analysis of potassium zinc phosphate glass matrix doped CuO for optical filter applications // J. Opt. 2020. V. 49. P. 564–572.
14. Langar A., Bouzidi Ch., Elhouichet H., Férid M. Er–Yb codoped phosphate glasses with improved gain characteristics for an efficient 1.55µm broadband optical amplifiers // J. Lumin. 2014. V. 148. P. 249–255.
15. Liu Q., Dang P., Zhang G., Lian H., Li G., Molokeev M.S., Cheng Z., Lin J. Broad luminescence tuning in Mn²⁺-doped Rb₂Zn₃(P₂O₇)₂ via doping level control based on multiple synergies // Cryst-EngComm. 2022. V. 24. P. 5622–5629.
16. Zhu Sh.-Y., Zhao D., Liu W. A broad emission band of phosphor Cs₂Zn₃(P₂O₇)₂:Mn²⁺ induced by multi-sites of Mn²⁺ // Inorg. Chem. Comm. 2023. V. 150. 110397.
17. Rim B., Lakhdar G., Bachir B., Hassan A.A., Mohamed Toufik S., Boubakeur S., Elhadj Ahmed G., Ahmed G., Guerbous L. Synthesis and luminescence spectroscopy study of a novel Orange-Red (OR) color emissions phosphor based on Tb³⁺ ion doped Na₂ZnP₂O₇ // Luminescence. 2021. V. 36. № 2. P. 489.
18. Bhake A.M., Parauha Y.R., Dhoble S.J. Synthesis and photoluminescence study of Ce³⁺ ion-activated Na₂ZnP₂O₇ and Na₄P₂O₇ pyrophosphate phosphors // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 548.
19. Guerbous L., Gacem L. Synthesis and Luminescent Properties of Eu³⁺ Doped Crystalline Diphosphate Na₂ZnP₂O₇ // Acta Phys. Pol., A. 2012. V. 122. № 3. P. 535.
20. Amara A., Gacem L., Gueddin A., Belbal R., Soltani M.T., Guerbous L. Luminescence properties of Cr³⁺ ions in Na₂ZnP₂O₇ crystal // Physica B. 2018. V. 545. P. 408.
21. Fhoula M., Dammak M. Optical spectroscopy of thermal stable Na₂ZnP₂O₇:Sm³⁺/(Li⁺, K⁺) phosphors // J. Lumin. 2019. V. 210. P. 1.
22. Belbal R., Gacem L., Bentria B. Blue emission of Co²⁺ in K₂ZnP₂O₇ phosphors // Inorg. Chem. Commun. 2018. V. 97. P. 39.
23. Zhao S.G., Yang X.Y., Yang Y., Kuang X.J., Lu F.Q., Shan P., Sun Z.H., Lin Z.S., Hong M.C., Luo J.H. Noncentrosymmetric RbNaMgP₂O₇ with Unprecedented Thermo-Induced Enhancement of Second Harmonic Generation // J. Am. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 1592–1595.
24. Zhao S.G., Gong P.F., Luo S.Y., Bai L., Lin Z.S., Ji C.M., Chen T.L., Hong M.C., Luo J.H. Deep-ultraviolet transparent phosphates RbBa₂(PO₃)₅ and Rb₂Ba₃(P₂O₇)₂ show nonlinear optical activity from condensation of [PO₄]³⁻ Units // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 8560–8563.
25. Wu H., Liu S., Cheng S., Yu H., Hu Zh., Wang J., Wu Y. Syntheses, characterization, and theoretical calculation of Rb₂Mg₃(P₂O₇)₂ polymorphs with deep-ultraviolet cutoff edges // Sci. China Mater. 2020. V. 63. P. 593–601.
26. Song Z., Yu H., Wu H., Hu Z., Wang J., Wu Y. Syntheses, structures and characterization of non-centrosymmetric Rb₂Zn₃(P₂O₇)₂ and centrosymmetric Cs₂M₃(P₂O₇)₂ (M = Zn, Mg) // Inorg. Chem. Front. 2020. V. 7. P. 3482–3490.
27. Yu H., Young J., Wu H., Zhang W., Rondinelli J.M., Halasyamani P.Sh. M₄Mg₄(P₂O₇)₃ (M = K, Rb): Structural Engineering of Pyrophosphates for Nonlinear Optical Applications // Chem. Mater. 2017. V. 29. P. 1845–1855.
28. Srivastava A.M., Comanzo H.A., Camardello S., Chanry S.B., Aycibin M., Happek U. Unusual luminescence of octahedrally coordinated divalent europium ion in Cs₂M²⁺P₂O₇ (M²⁺ = Ca, Sr) // J. Lumin. 2009. V. 129. P. 919–925.
29. Лапшин А.Е., Петрова М.А. Синтез и кристаллическая структура низкотемпературной модификации LiKZnP₂O₇ // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. № 6. С. 841–847. [Lapshin A.E., Petrova M.A.,

- Synthesis and crystal structure of the low-temperature modification of lithium potassium zinc diphosphate $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$ // *Glass. Phys. Chem.* 2009. V. 35. P. 637–642]
30. Петрова М.А., Синельщикова О.Ю. Триангуляция в системе $\text{Li}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ – $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ – $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ // *Журн. Неорганической Химии.* 2022. Т. 67. № 2. С. 216–223. [Petrova M.A., Sinel'shchikova O.Yu. Triangulation in the $\text{Li}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ – $\text{Na}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ – $\text{K}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2022. V. 67. № 2. P. 209–215.]
 31. Song H., Zhang Sh., Li Y., Liu W., Lin Z., Yao J., Zhang G. Syntheses, crystal structures, and characterizations of three new pyrophosphates $\text{CsNaZnP}_2\text{O}_7$, $\text{RbNaZnP}_2\text{O}_7$, and $\text{RbLiMgP}_2\text{O}_7$ // *Solid State Sciences.* 2019. V. 95. 105940.
 32. Ji L.N., Cai G.M., Li J.B., Luo J., Liang J.K., Zhang J.Y., Liu Y.H., Rao G.H., Chen X.L. Crystal structure and thermal properties of compound $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ // *Powder Diffr.* 2008. V. 23. № 4. P. 317–322.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КСЕРОГЕЛЕЙ И ПОРОШКОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $t\text{-ZrO}_2$ В СИСТЕМЕ $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$

© 2023 г. О. Л. Белоусова^{1, *}, А. Н. Парунова^{1, 2}, Н. Ю. Федоренко¹, В. Л. Уголков¹,
Т. В. Хамова¹, О. А. Шилова^{1, 2, 3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия
*e-mail: olgabelousova80@gmail.com

Поступила в редакцию 11.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Методом совместного осаждения гидроксидов из водных растворов азотнокислых солей циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ водным 1 М раствором аммиака NH_4OH синтезированы ксерогели и порошки твердого раствора на основе диоксида циркония. Получена плотная керамика с низкими значениями пористости и водопоглощения. Проведена оценка влияния ультразвуковой обработки осадка и механообработки ксерогеля на физико-химические свойства полученных материалов.

Ключевые слова: диоксид циркония, совместное осаждение, ксерогели, нанопорошки, рентгенофазовый анализ, области когерентного рассеяния, ультразвук, механообработка

DOI: 10.31857/S0132665123600449, EDN: ESKZOW

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе диоксида циркония ZrO_2 занимает особое место среди многих перспективных оксидных материалов и широко применяется для создания дозаторов, элементов свода печей, блоков горелок и тиглей в огнеупорной и металлургической промышленности [1, 2], мелющих тел для мельниц и дробилок, вкладышей для буровых насосов, элементов запорной арматуры [3], кислородных датчиков [4], а также в качестве имплантатов в медицине [5–7].

Керамические материалы на основе тетрагональной модификации диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ обладают высокими значениями прочности и твердости, трещиностойкости, износо- и термостойкости, коррозионностойкости [2, 3].

Керамика из $t\text{-ZrO}_2$ устойчива к воздействию биологических сред и не оказывает негативного влияния на ткани организма, что позволяет использовать данный материал в эндопротезировании тазобедренных суставов и цельнокерамических конструкциях в ортопедической стоматологии [7].

Переход от тетрагональной к моноклинной фазе сопровождается увеличением объема элементарной ячейки примерно на 4%, что приводит к микротрещинам, которые

отрицательно влияют на механические свойства материала. Для предотвращения данного процесса требуется стабилизация кубической или тетрагональной фазы, которую обычно обеспечивают путем введения легирующих добавок, таких как MgO, CaO, Y₂O₃ и других оксидов редкоземельных элементов [8–10]. ZrO₂ образует широкий ряд твердых растворов. В двойных системах с оксидами MeO (Me = Mg, Sr, Co, Cu), Me₃O₄ (Me = Fe, Mn), MeO₂ (Me = Th, Ce) и др. образуются твердые растворы на основе ZrO₂, известны также системы, в которых подобное взаимодействие не наблюдается, например, Al₂O₃–ZrO₂ [11].

Оксид церия позволяет значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора диоксида циркония, что дает возможность получать спеченную керамику, преимущественно состоящую на ≥90% из *t*-ZrO₂ [3].

Введение в керамику на основе ZrO₂ 20–35 мол. % Al₂O₃ позволяет повысить вязкость ее разрушения и снизить эффект негативного влияния на нее жидких сред, в том числе и биологических [12, 13]. Наличие Al₂O₃ способствует подавлению роста зерен диоксида циркония при спекании, что в свою очередь ведет к увеличению прочности материала за счет протекания процесса трансформационного упрочнения, характерного для наноразмерной керамики из *t*-ZrO₂ [14, 15].

Цель данной работы – получение ксерогелей, порошков и керамики состава 80 мол. % (88 мол. % ZrO₂ + 12 мол. % CeO₂) + 20 мол. % Al₂O₃, изучение процессов фазообразования, исследование влияния способа обработки осадков и ксерогелей на физико-химические свойства получаемых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ксерогелей осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов из 0.1 М водных растворов азотнокислых солей циркония (ZrO(NO₃)₂·2H₂O) марки “ч. д. а.”, алюминия (Al(NO₃)₃·9H₂O) марки “ч. д. а.” и церия (Ce(NO₃)₃·9H₂O) марки “ч. д. а.” водным 1 М раствором аммиака (NH₄OH, pH 9–10) марки “ч. д. а.”.

Полное осаждение оксогидроксида циркония происходит при pH 4.2, гидроксида церия при 9.8. Ввиду существенного различия pH целесообразно проводить обратный процесс их соосаждения. Гидроксид алюминия начинает выпадать в осадок при pH раствора 4.0, полностью оседая при pH 5.2. При достижении значений pH 7.8 начинается процесс растворения осадка гидроксида алюминия, вплоть до полного растворения при pH 10.8, поэтому следует проводить прямой процесс осаждения. В связи с этим синтез проводили в два параллельных этапа (рис. 1).

После осаждения смеси гидроксидов циркония и церия осадок промывали декантацией до достижения значения pH раствора ~7.0, добавляли свежесоаженный гидроксид алюминия и перемешивали.

Полученный гелеобразный осадок был отфильтрован и разделен на 3 части. Первая часть была просушена в сушильном шкафу SNOL при температуре 150°C. Вторая часть просушена при тех же условиях и подвергнута механообработке в яшмовом барабане с яшмовыми мелющими телами на лабораторной шаровой мельнице ЛШМ-750. Из третьей части, без просушивания, была приготовлена суспензия в дистиллированной воде, обработана ультразвуком, повторно отфильтрована и просушена при температуре 150°C.

Высушенные ксерогели обжигали в электропечи SNOL на воздухе при температуре 600°C с выдержкой в течение 1 ч. Полученные порошки формовали сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме и спекали в камерной электропечи сопротивления ТК.5.6.1800.ДМ при 1600°C на воздухе с выдержкой в течение 2 ч в корундовых тиглях.

Текстурные характеристики образцов определяли методом тепловой десорбции азота с помощью анализатора сорбции газов Quantachrome Nova 4200e. Расчет площа-

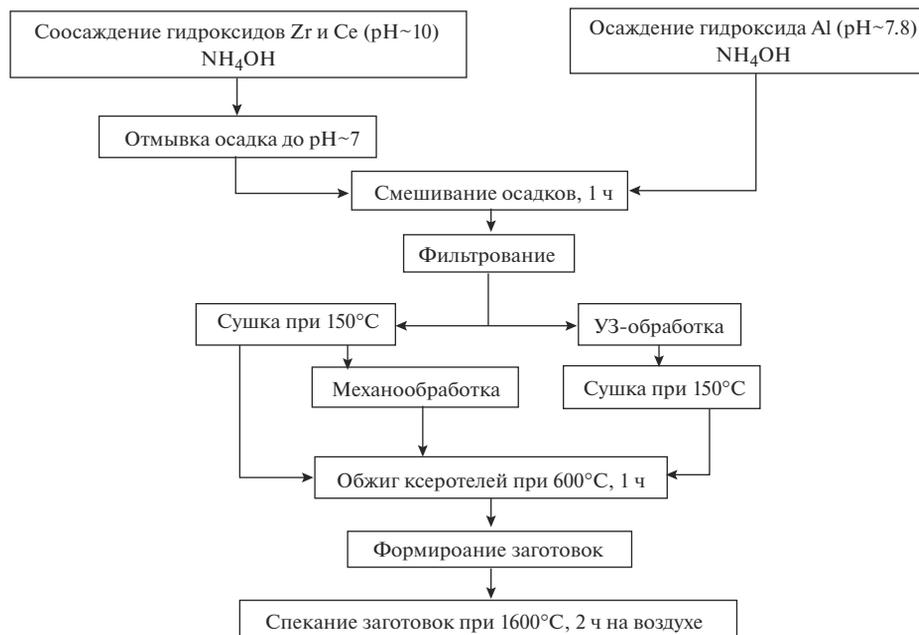


Рис. 1. Схема синтеза.

ди удельной поверхности $S_{уд}$ проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 10 точкам (относительная погрешность составляла 4%). Распределение пор по размерам определяли, основываясь на полученных изотермах десорбции азота, по методу Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ). Расчеты проводили при помощи программного обеспечения NOVA Win-2.1. Тип поровой структуры и форму пор в образцах определяли по виду изотерм по классификации, предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером (БДДТ), и формам петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно IUPAC [18]. Расчет среднего размера частиц (d , нм) производили по формуле:

$$d = \frac{4}{S_{уд}\rho},$$

где ρ – плотность твердого тела, г/см³; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности, м²/г.

Средний размер гидродинамического диаметра (D) и седиментационную устойчивость (дзета-потенциал) частиц ксерогелей определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света с помощью анализатора NanoBrook 90 Plus Zeta фирмы Brookhaven Instruments. Для проведения данного исследования были приготовлены водные суспензии концентрацией 0.1 г/л, которые затем были подвергнуты ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц) в течение 20 мин. Исследование полученных суспензий проводили после выдержки в течение ~1 ч.

Электронно-микроскопическое исследование ксерогелей, порошков и керамики проводили с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.

Определение фазового состава полученных порошков и керамики проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы рентгеновской трубки 30 кВ, 10 мА, геометрия съемки на отражение, позиционно-чувствительный детектор. Интервал углов $2\theta = 20^\circ\text{--}60^\circ$;

Таблица 1. Текстурные характеристики и коллоидные свойства ксерогелей, полученных методом соосаждения

Условия обработки осадков и ксерогелей	Площадь удельной поверхности $S_{уд} \pm 5\%$, м ² /г	Объем пор $\pm 10\%$, см ³ /г	Средний размер частиц $d \pm 5\%$, нм	D , нм	ζ , мВ
Сушка осадка	117.7	0.182	2.79	367.42 \pm 14.95	25.80 \pm 1.70
Механообработка ксерогеля	218.1	0.412	1.50	655.62 \pm 10.46	19.91 \pm 1.49
УЗ-обработка осадка	264.4	0.287	1.24	333.80 \pm 8.03	20.59 \pm 1.24

шаг 0.01° – 0.03° ; экспозиция в точке 1–5 с. Обработку дифрактограмм и расчет параметров элементарной ячейки проводили в программном комплексе PDWIN (НПО Буревестник). Фазовый состав образцов определяли с помощью международной базы порошковых рентгенодифракционных данных ICDD (PDF-2). Средний размер кристаллитов (т.е. размер областей когерентного рассеяния) оценивали по профилю наиболее интенсивного рефлекса с использованием формулы Селякова–Шерера [19]:

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где $d_{\text{ОКР}}$ – размер области когерентного рассеяния (размер кристаллитов); θ – угол дифракции, λ – длина волны падающего излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) $\text{CuK}\alpha$, β – ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте, в градусах.

Термическое поведение просушенного ксерогеля и ксерогеля после механообработки исследовали на воздухе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), на установке синхронного термического анализа NETZSCH STA 429 с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа “TG + DSC”. Скорость нагревания составила $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Характеристики спеченной керамики (открытая пористость, кажущаяся плотность, водопоглощение) измеряли в соответствии с ГОСТ 473.4 [20] с применением метода гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах ВЛР–200г. Для более полного насыщения водой образцы подвергали вакуумированию в течение 60 мин (остаточное давление составляло 133 Па). Линейную усадку керамики после обжига определяли в соответствии с ГОСТ 21216–2014 [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным результатам исследования текстурных характеристик ксерогелей, вид сорбционных кривых соответствует IV типу по классификации БДДТ и свидетельствует о мезопористой структуре всех образцов (рис. 2). Капиллярно-конденсационный гистерезис при этом выражен отчетливо, соответствует типу H4 по классификации IUPAC и свидетельствует о наличии шелевидных пор. Наибольшим значением площади удельной поверхности и наименьшим размером частиц обладает ксерогель, осадок которого был подвергнут УЗ-обработке (табл. 1).

Все ксерогели имеют достаточную седиментационную устойчивость, дзета-потенциал (ζ , мВ) составляет от 16 до 26 мВ. Коллоиды обладают сильным электростатическим отталкиванием между заряженными частицами, которое предотвращает их агрегацию и седиментацию, что позволяет им оставаться диспергированными в объеме. Ксерогель после механообработки, несмотря на величину дзета-потенциала и средний размер частиц, имеет наибольший из всех гидродинамический диаметр D и в жидкой среде проявляет бóльшую склонность к агрегации.

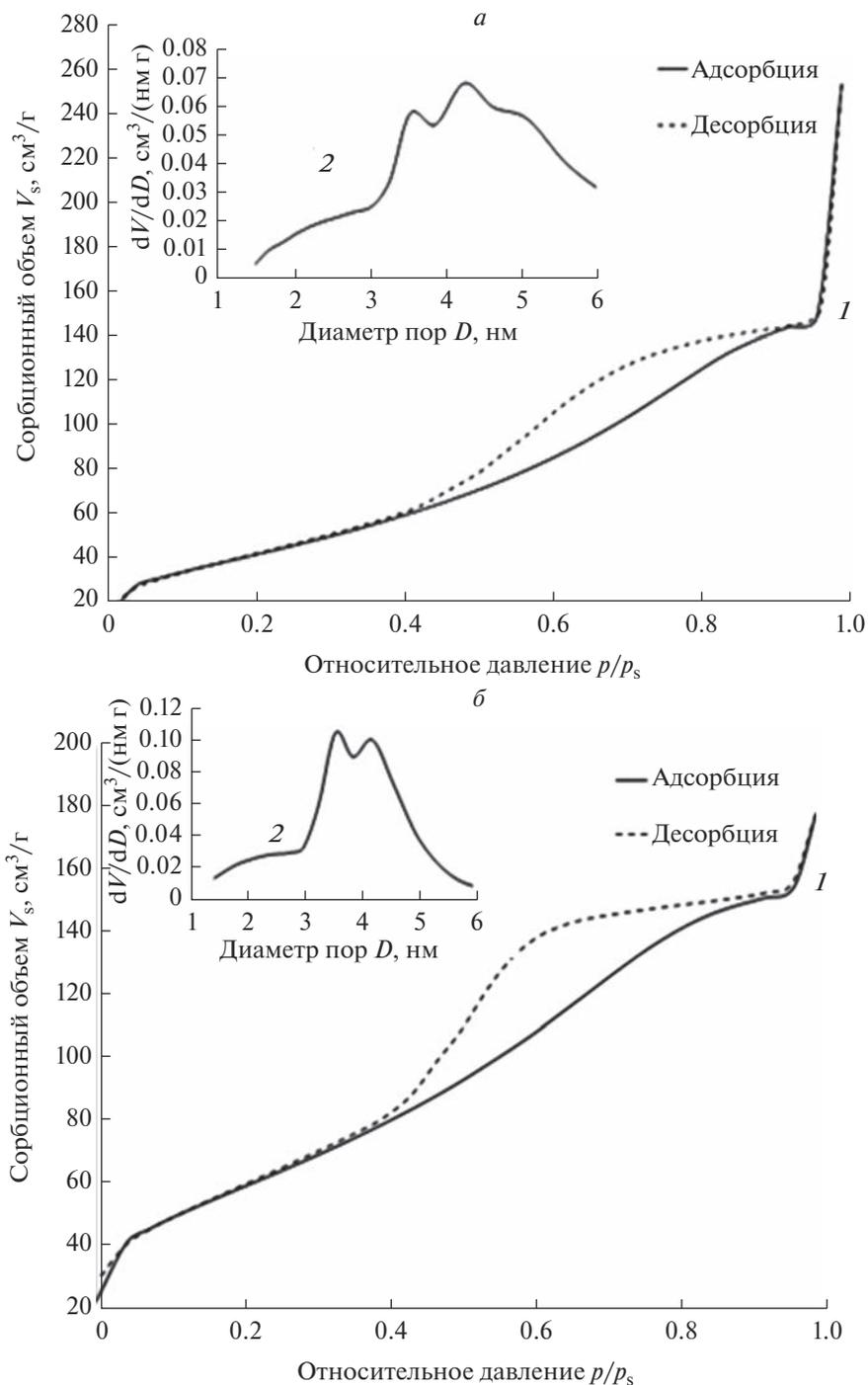


Рис. 2. Текстуальные характеристики механообработанного ксерогеля (а) и ксерогеля, полученного из прошедшего УЗ-обработку осадка (б). 1 – изотермы адсорбции и десорбции азота на поверхности, 2 – распределение пор по размерам.

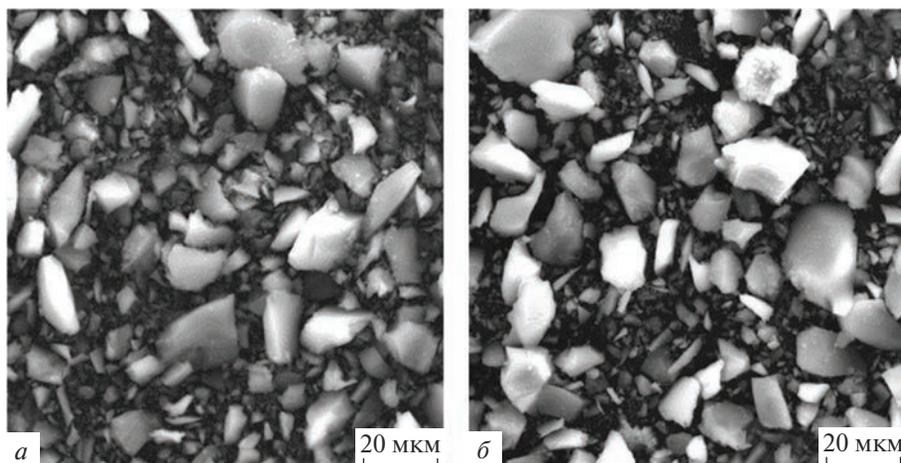


Рис. 3. Микрофотографии механообработанного ксерогеля (а) и порошка после обжига при 600°C (б), увеличение $\times 2000$.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что размер агломератов в механообработанном ксерогеле лежит в диапазоне от 250 нм до 28 мкм (рис. 3а). В порошке, полученном обжигом механообработанного ксерогеля при 600°C, размер агломератов находится в диапазоне от 400 нм до 33 мкм (рис. 3б).

По данным рентгенофазового анализа, порошки, полученные обжигом ксерогелей при 600°C, представляют собой твердый раствор на основе t' -ZrO₂, независимо от способа обработки осадков и ксерогелей (рис. 4). При этом порошок из механообработанного ксерогеля слабо закристаллизован и обладает наименьшим размером областей когерентного рассеяния (ОКР) из всех исследованных образцов (табл. 2). Для уточнения температуры образования тетрагонального твердого раствора t -ZrO₂ порошки подвергли дополнительной термообработке в интервале температур 800–850°C. Результаты РФА представлены на рис. 5.

На термограммах полученных ксерогелей в интервале температур 100–170°C присутствуют эндоэффекты, соответствующие основной стадии дегидратации осадка, по-

Таблица 2. Средние размеры ОКР кристаллитов диоксида циркония в порошках и керамике после термообработки

Метод обработки осадков и ксерогелей	Температура и время обжига			
	600°C, 1 ч		1600°C, 2 ч	
	фазовый состав	ОКР*, нм	фазовый состав	ОКР*, нм
Сушка осадка	t' -ZrO ₂	8	t -ZrO ₂	42
			m -ZrO ₂	36
Механообработка		5	t -ZrO ₂	37
			m -ZrO ₂	37
УЗ-обработка		7	t -ZrO ₂	38
			m -ZrO ₂	34

* Погрешность определения 5%.

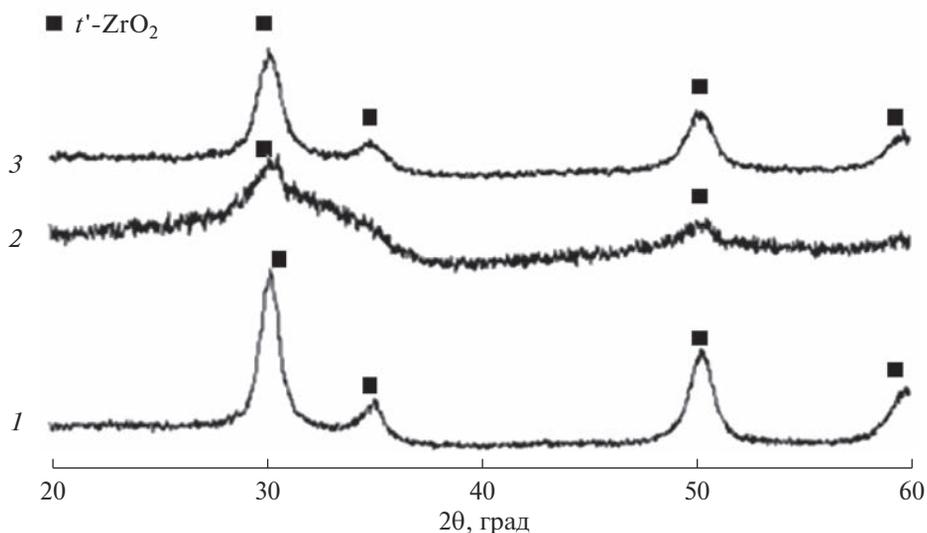


Рис. 4. Дифрактограммы порошков после обжига при 600°C. 1 – из просушенного ксерогеля, 2 – из механообработанного ксерогеля, 3 – из ксерогеля после УЗ-обработки осадка.

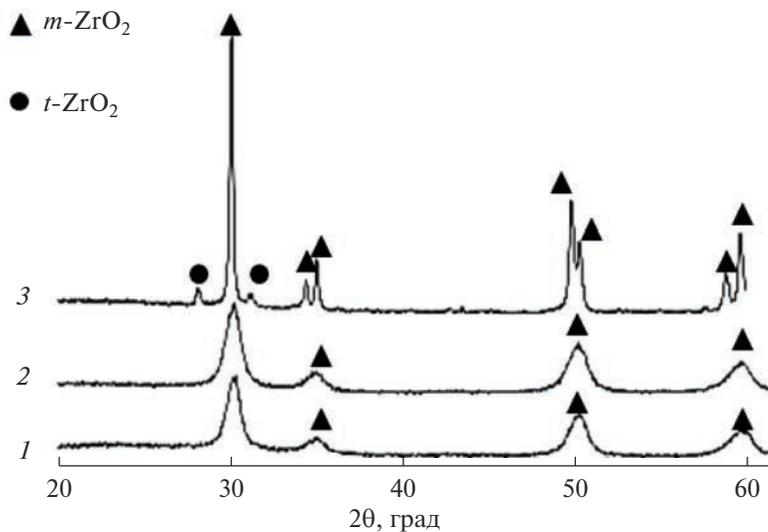


Рис. 5. Дифрактограммы порошков и керамики ZrO_2 . Порошок после обжига при 850°C: 1 – из просушенного, 2 – из механообработанного ксерогеля, 3 – керамика, полученная из порошка после механообработки ксерогеля, после обжига при 1600°C.

теря массы составляет 15% (рис. 6). Экзотермические эффекты при температурах 256 и 270°C соответствуют началу процесса кристаллизации твердого раствора t' - ZrO_2 . В температурном интервале 290–500°C происходит удаление остаточного азота. Экзотермические эффекты при температурах 746 (рис. 6а) и 755°C (рис. 6б) соответствуют

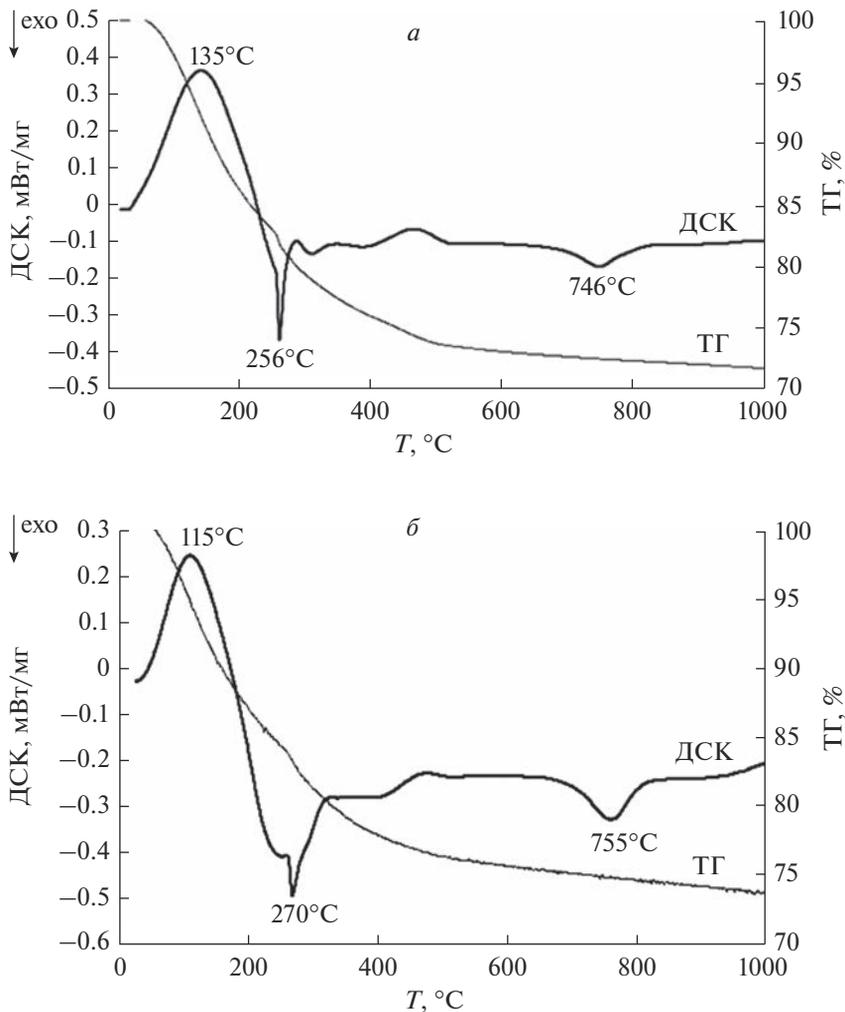


Рис. 6. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии просушенного (а) и механообработанного (б) ксерогелей.

кристаллизации тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ [22].

В процессе спекания керамических образцов при 1600°C происходит совершенствование тетрагональной фазы, что приводит к образованию твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$, близкого по структуре к твердому раствору $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$, и подтверждается расчетами параметров элементарной ячейки (рис. 5, табл. 3). При этом во всех образцах зафиксировано появление моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$.

Твердый раствор $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $P4/mmm$ [186467-ICSD] и имеет параметры решетки элементарной ячейки $a = b = 3.61409 \text{ \AA}$, $c = 5.20872 \text{ \AA}$, $V = 68.034 \text{ \AA}^3$. Отличия параметров элементарной ячейки твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$ от $t\text{-Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ в полученных керамических мате-

Таблица 3. Параметры решетки элементарной ячейки твердого раствора t -ZrO₂ в керамических образцах после обжига при 1600°C

Условия обработки осадков и ксерогелей	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
Сушка осадка	3.6270(45)	3.6270(45)	5.2091(88)	68.53(18)
Механообработка ксерогеля	3.6232(13)	3.6232(13)	5.2162(25)	68.475(50)
УЗ-обработка осадка	3.6226(22)	3.6226(22)	5.2112(44)	68.387(87)

Таблица 4. Элементный состав порошка, полученного обжигом механообработанного ксерогеля

Состав	Содержание элементов, ат. %			
	O	Zr	Ce	Al
ZrO ₂ -CeO ₂ -Al ₂ O ₃	65.28	23.05	3.34	8.34

Таблица 5. Свойства керамических образцов, спеченных при 1600°C (2 ч)

Методы обработки осадков и ксерогелей	Кажущаяся плотность*, $\rho_{\text{каж}}$ (г/см ³)	Открытая пористость*, P (%)	Водопоглощение*, W (%)	Линейная усадка*, $Y_{\text{лин}}$ (%)
Сушка осадка	5.48	3.57	0.65	27.9
Механообработка	5.81	0.30	0.05	30.2
УЗ-обработка	5.68	1.22	0.21	28.1

* Погрешность определения 5%.

риалах связаны с присутствием в составе оксида алюминия, который, по-видимому, входит в решетку твердого раствора наравне с оксидом церия и образованием тройного твердого раствора [23, 24], что также подтверждается отсутствием рефлексов свободных оксидов церия и алюминия на дифрактограммах на всех этапах термообработки. Результаты рентгеноспектрального анализа образца порошка, полученного обжигом механообработанного ксерогеля в системе ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃, представлены в табл. 4.

Исследование текстурных характеристик отожженных при 1600°C (2 ч) образцов керамики позволило установить, что применение механообработки ксерогеля приводит к получению наиболее плотной керамики с минимальной открытой пористостью и водопоглощением (табл. 5), несмотря на невысокие значения площади удельной поверхности и склонность к агломерации. Это может быть связано с более высокой температурой начала кристаллизации твердого раствора t' -ZrO₂ согласно данным ДСК и РФА и, вследствие этого, смещением процесса синтеза в область активного спекания образцов. Линейная усадка образцов при этом также имеет максимальное из всех значение. Размеры кристаллитов в керамике из механообработанного ксерогеля одинаковы для моноклинной и тетрагональной фазы (табл. 2). Увеличение как размеров всех кристаллитов, так и разницы между ОКР t -ZrO₂ и m -ZrO₂ приводит к ухудшению свойств керамических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение как ультразвуковой обработки осадка, так и механообработки ксерогеля приводит к значительному увеличению площади удельной поверхности по сравнению с ксерогелем без обработки. Механообработка ксерогеля позволяет получить активные к спеканию порошки-прекурсоры с низкими значениями ОКР. Для получения плотной керамики на основе диоксида циркония в системе ZrO_2 – CeO_2 – Al_2O_3 с минимальными открытой пористостью и водопоглощением, размеры кристаллитов t - ZrO_2 и m - ZrO_2 должны быть максимально близкими.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubrin R., do Rosario J.J., Lee H.S., Mohanty S., Subrahmanyam R.P., Smirnova I. Vertical convective coassembly of refractory YSZ inverse opals from crystalline nanoparticle // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. V. 5. P. 13146–13152.
2. Кораблева Е.А., Майзик М.А., Харитонов Д.В. Керамические материалы и изделия на основе ZrO_2 для различного применения в металлургической промышленности // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9. № 2–2. С. 651–654.
3. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А.О. Жигачев,; под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2018. 358 с.
4. Miura N., Jin H., Wata R., Nakakubo S., Elumalai P., Plashnitsa V. Novel solid-state manganese oxide-based reference electrode for YSZ-based oxygen sensors // Sensors and Actuators B: Chemical. 2011. V. 152. P. 261–266.
5. Буякова С.П., Хлусов И.А., Кульков С.Н. Пористая циркониевая керамика для эндопротезирования костной ткани // Физ. мезомех. 2004. Т. 7. № Спец 2. С. 127–130.
6. Inuzuka M., Nakamura S., Kishi S., Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y. Effect of hydroxyapatite dopant to yttria stabilized zirconia ceramics for biomedical application // Phosphorus Research Bulletin. 2003. V. 16. P. 75–82.
7. Верецагин В.И., Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Игнатов В.П. Керамические и стеклокристаллические материалы для медицины: учебник. Томск: Издательство ТПУ, 2008. 147 с.
8. Вольхин В.В., Жарнильская А.Л., Казаков Д.А., Леонтьева Г.В. Синтез и стабилизация наноразмерной тетрагональной модификации диоксида циркония в алюмооксидной матрице // Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 7. С. 3–7.
9. Жигачев А.О., Лысков Н.В., Жигачева Д.В. Стабилизация кубической фазы Sc_2O_3 – ZrO_2 легированием оксидами иттрия и иттербия // Сборник материалов “Новые материалы и перспективные технологии”. М.: НПП ИСИС, 2019. С. 3–7.
10. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985. 136 с.
11. Patuch R., Haberko K. In: Vincenzini P. editor. Ceramic Powders. Elsevier Publ. Co.; 1983. P. 623–634.
12. Tsubakino H., Nozato R., Hamamoto M. Effect of alumina addition on the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia – 3 mol. % yttria // J. Am. Ceram. Soc. 1991. № 74 (2). P. 440–443.
13. Li J.–F., Watanabe R. Fracture toughness of Al_2O_3 –particle dispersed Y_2O_3 –partially stabilized zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 1995. № 78 (4). P. 1079–1082.
14. Ануфриев А.О., Буякова С.П., Промахов В.В. Влияние порообразующих добавок на структуру керамики на основе ZrO_2 // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 25. Вып. 4. С. 194–198.
15. Веселов С.В., Стукачева Н.С., Кузьмин Р.И., Черкасова Н.Ю., Перепелкин М.Ю., Мызь А.Л. Структура и механические свойства керамических материалов системы Al_2O_3 – ZrO_2 // Научный вестник НГТУ. 2016. Т. 65. № 4. С. 207–217.
16. Макарова Е.Н. Изучение закономерностей физико-химических процессов получения керамики на основе нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия: Дисс. ... канд. хим. наук: 05.16.06. Пермь. 2016. 135 с.
17. Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Mikhailina N.A. Effect of Preparation Conditions on the Phase Composition of ZrO_2 – Al_2O_3 – CeO_2 Powders // Neorg. Mater. 2002. № 12. P. 1455–1461.
18. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость // Пер. с англ., 2-е изд. М.: Мир. 1984. 306 с.
19. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

20. ГОСТ 473.4-81 Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. Взамен ГОСТ 473.4-72; введ. 1981-01-07. М.: Издательство стандартов, 1981. 2 с.
21. ГОСТ 21216-2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. Взамен ГОСТ 21216.0-93; введ. 2015-07-01. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
22. *Yashima M., Mitsuhashi T., Takashina H.* Tetragonal-Monoclinic Phase Transition Enthalpy and Temperature of ZrO_2 - CeO_2 Solid Solutions // *Journal of the American Ceramic Society.* 1995. V. 78. № 8. P. 2225–2228.
23. *Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Витязь П.А., Титова Л.В., Медиченко С.В.* Особенности формирования структуры тугоплавких соединений на основе ZrO_2 // Доклады НАН Беларуси. 2004. Т. 48. 103.
24. *Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Титова Л.В., Медиченко С.В., Пазмурд Е.С.* Структура и физико-химические свойства наноструктурных композиционных порошков на основе тугоплавких оксидов алюминия и циркония // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук.* 2008. № 4. С. 106–115.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ ГИБРИДНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ ПЕРОВСКИТОВ СОСТАВА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

© 2023 г. Е. Н. Муратова¹, *, В. А. Мошников¹, А. Н. Алешин², И. А. Врублевский³,
Н. В. Лушпа³, А. К. Тучковский³

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Республика Беларусь

*e-mail: SokolovaEknik@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Для осаждения и кристаллизации раствора гибридного галогенидного соединения состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, обладающего структурой перовскита использовался метод одноступенчатого центрифугирования. Процесс отжига слоев со структурой перовскита проводился в диапазоне температур 80–140°C, во время которого происходило удаление избытка растворителя *N*-метилпирролидона за счет испарения. Проведен рентгенофазовый анализ синтезированного слоя. Изучены морфология поверхности слоев после кристаллизации и спектры пропускания в оптическом диапазоне. Эксперименты и результаты исследований показали, что оптимальным температурным режимом при формировании и кристаллизации пленок перовскита трийодид-метиламмоний свинец являлась температура 100–110°C. Слои со структурой перовскита, полученные в таких режимах обработки, имели морфологию поверхности с равномерной зернистой структурой кристаллов и характеризовались высокой однородностью. Более того, в солнечных ячейках, полученных на основе перовскитоподобных структур $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с температурой отжига 100–110°C токи короткого замыкания достигали значений 16.0 мА/см². В тоже время при температурах отжига слоев со структурой перовскита выше 120°C максимальное значение токов короткого замыкания не превышало 14.0 мА/см².

Ключевые слова: гибридные галогенидные перовскиты, кристаллизация растворов, морфология поверхности, зернистая структура, спектры пропускания, солнечные ячейки

DOI: 10.31857/S013266512360022X, EDN: OBCVAA

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные галогенидные перовскитоподобные соединения состава ABX_3 благодаря комплексу своих уникальных оптических и физических свойств являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронике и фотовольтаике [1]. К таким свойствам материалов относятся прямозонные переходы [2], высокий коэффициент поглощения видимого излучения [3], высокая подвижность электронов и дырок (более

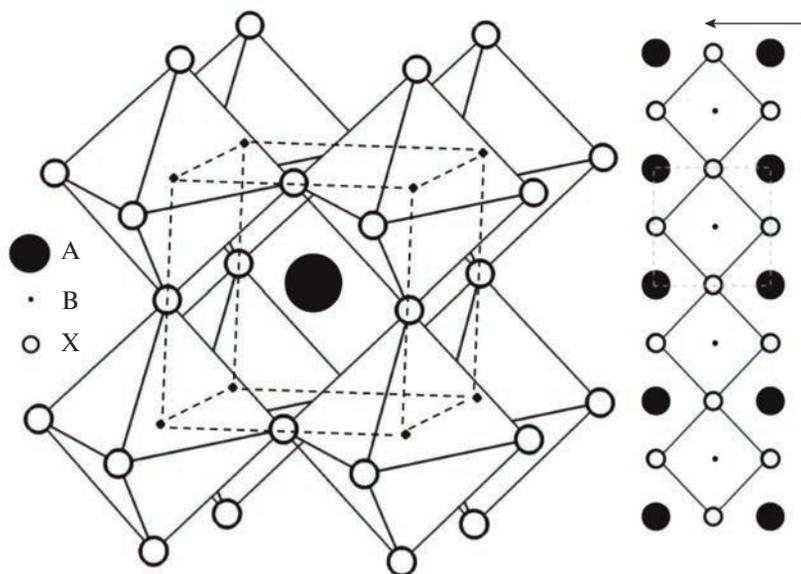


Рис. 1. Схематичное строение кристаллической структуры перовскитного материала с общей формулой ABX_3 [23].

$200 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) [4] и большая длина свободного пробега носителей заряда (10–100 мкм) [3–5], а также низкая концентрация дефектов (10^9 – 10^{10} cm^{-3}) [6]. В настоящее время перовскитоподобные материалы и их свойства интенсивно исследуются во многих ведущих научных центрах во всем мире и на их основе разрабатываются различные образцы фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии [7–10], светодиодов [11–21] и фотодетекторов [22–24].

Общая формула для состава перовскита имеет вид ABX_3 . Схематичное строение кристаллической структуры такого перовскита показано на рис. 1 [25]. В формуле А и В – это катионы разного размера, X – анион. В случае перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ катионом А является метиламмоний (CH_3NH_3^+), катионом В – свинец (Pb^{2+}) и X – анионом галоген йод (I^-).

Наиболее перспективным методом для получения пленок гибридных галогенидных перовскитоподобных соединений являются растворные методы, что связано с использованием недорогого оборудования. Однако процесс кристаллизации растворов часто осложняется формированием кристаллосольватов из-за взаимодействия с растворителем, что препятствует получению требуемой микроструктуры пленок со структурой перовскита и может приводить к ухудшению их функциональных свойств. Поэтому для получения перовскитных солнечных ячеек с высокой эффективностью преобразования энергии важным является выбор оптимальных режимов их нанесения и термообработки, которые позволяют получить пленки гибридных галогенидных перовскитоподобных соединений с высокой стабильностью электрофизических параметров и эффективностью преобразования энергии [25, 26]. Формирование морфологии поверхности пленки перовскитоподобного соединения с равномерной зернистой

структурой способствует достижению для нее оптимальных фотоэлектрических характеристик.

Поэтому целью работы были исследования влияния режимов получения из растворов пленок трийодидметиламмоний свинец с различной температурой последующего отжига на морфологию поверхности пленки гибридного галогенидного перовскитоподобного соединения и на ее кристалличность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для осаждения пленки гибридного галогенидного перовскитоподобного соединения использовался метод одноступенчатого центрифугирования. В этом случае формирование и кристаллизация слоя со структурой перовскита во время нанесения и последующего отжига происходит путем удаления избытка растворителя при его испарении. При использовании растворного метода от выбора растворителя для органической и неорганической компоненты во много будет зависеть морфология, толщина и однородность формируемых слоев.

В качестве подложки были выбраны пластины из обычного силикатного стекла ($25.4 \times 76.2 \text{ мм}^2$), из которых затем вырезались образцы с размерами $2.0 \times 2.0 \text{ мм}^2$. Стекланные подложки со слоем FTO с размерами $2.0 \times 2.0 \text{ мм}^2$ для изготовления перовскитных ячеек промывались в воде с поверхностно-активным веществом. Для удаления жировых загрязнений стекла обрабатывали в нагретом до 60°C изопропиловом спирте, с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой на воздухе при 70°C . Перед нанесением перовскитной пленки стекланные подложки обрабатывали ацетоном, осушенным хлоридом кальция.

После завершения предварительной обработки переходили к операции осаждения раствора перовскитоподобного соединения на подложку. Для этого к раствору, содержащему метиламмоний иодид, добавляли 3-х кратное количество по массе порошка PbI_2 растворенного в *N*-метилпирролидоне. После чего полученный раствор упаривали путем нагрева в атмосфере аргона до концентрации 30%. Для осаждения раствора стекла размещались на нагретой до 90°C столешке центрифуги и затем в центр стекла наносили каплю концентрированного раствора трийодидметиламмоний свинец в *N*-метилпирролидоне. Для нанесения слоев использовалась центрифуга модели SPIN-1200T (MIDASSYSTEM, Корея) и для нагрева и проведения отжига образцов лабораторная плитка модели ND-1A (Япония). В бокс с центрифугой подавался газ – азот и столешка центрифуги вращали со скоростью 600 об./мин в течение 1 мин в атмосфере азота. Затем стекла с нанесенным слоем перовскитоподобного соединения толщиной около 1 мкм (по данным оптических измерений рельефа пленки в виде ступеньки) размещали на плоском нагревателе, находящийся во втором боксе с атмосферой из аргона, нагретым на одно из значений температуры из следующего ряда 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140 и 150°C соответственно, и выдерживали в течение 20 мин. Морфологию поверхности слоев трийодидметиламмоний свинец после кристаллизации изучали в оптическом микроскопе “ПОЛАМ-Р-312” (АО ЛОМО) с видеокамерой при увеличении 500 крат. Процесс кристаллизации перовскитоподобного материала состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ сопровождался формированием зернистой структуры пленки с изменением цвета от желтого до темного серо-желтого.

Общая схема процесса получения и кристаллизации слоя гибридного галогенидного перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ представлена на рис. 2. Избыток раствора перовскита удаляется во время вращения подложки при центрифугировании. При этом осушение слоя со структурой перовскита во время испарения растворителя приводило к ее кристаллизации.

Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка перовскитоподобного соединения проводился с использованием дифрактометра высокого разрешения “UltimaIV”

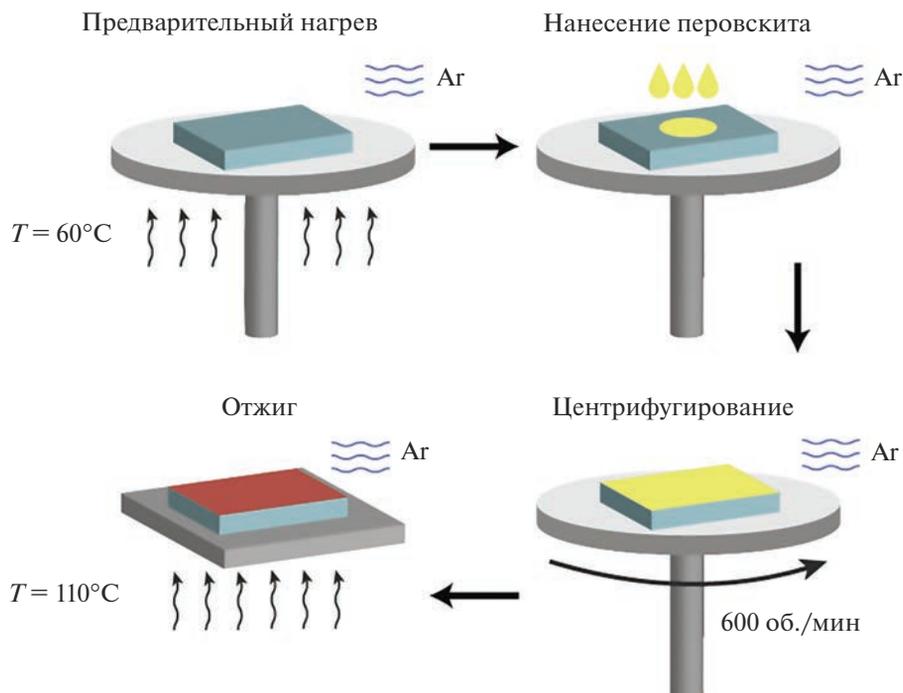


Рис. 2. Схема получения и кристаллизации пленки перовскитоподобного соединения состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методом центрифугирования.

Rigaku (Япония) на линии CoK_α с длиной волны 1.789 \AA . Параметры работы источника рентгеновского излучения: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 30 мА. Параметры съемки: интервал углов $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$, скорость сканирования 5.0 град/мин .

Рентгенодифрактограмма нанесенного слоя перовскитоподобного соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ отожженного при $T = 80^\circ\text{C}$, показана на рис. 3. Пики на рентгенодифрактограмме при угле 2θ равном 13.7° , 29° и 30.85° свидетельствуют о формировании перовскитоподобной структуры для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, что хорошо согласуется с данными [28].

Спектры пропускания слоев со структурой перовскита измерялись с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ со спектральной шириной щели 4.0 нм .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты оптических исследований показали, что в зависимости от температуры отжига кристаллическая структура слоя перовскита состава трийодидметиламмоний свинец претерпевает значительные изменения. На образцах, отожженных при температуре $80\text{--}90^\circ\text{C}$, на поверхности слоев можно видеть множество отдельных мелких плоских кристаллов. Увеличение температуры отжига приводит к формированию более крупных плоских кристаллов. На рис. 4 показаны фотографии поверхности образцов, полученные в оптическом микроскопе с увеличением 500 крат после нанесения и отжига слоев трийодидметиламмоний свинец при различных температурах.

Проведенный анализ показал, что для процессов нанесения при температурах 80 , 90 , 100 и 110°C диаметр формируемых зерен кристаллов слоя трийодидметиламмоний свинец лежит в пределах 8.5 ; 10.3 ; 26.0 и 10.0 мкм соответственно. Из полученных ре-

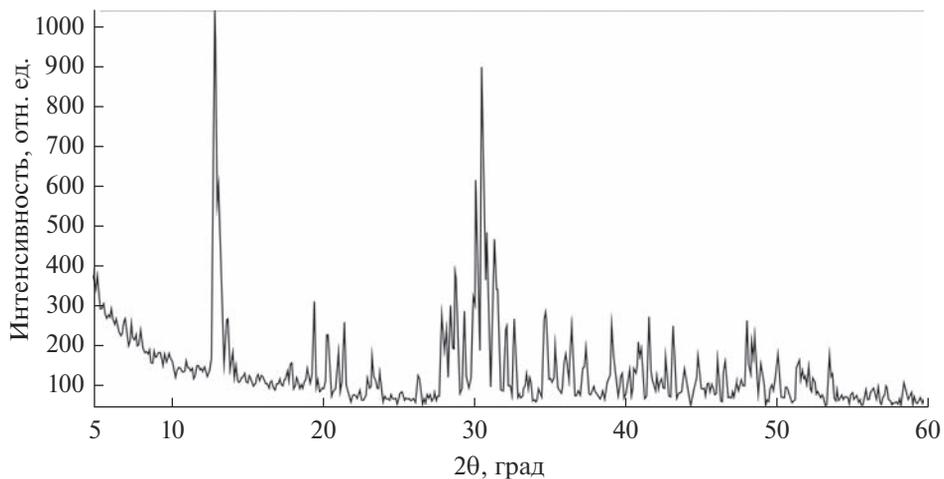


Рис. 3. Рентгенодифрактограмма слоя перовскитоподобного соединения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ высушенного на воздухе при нагреве при температуре 80°C .

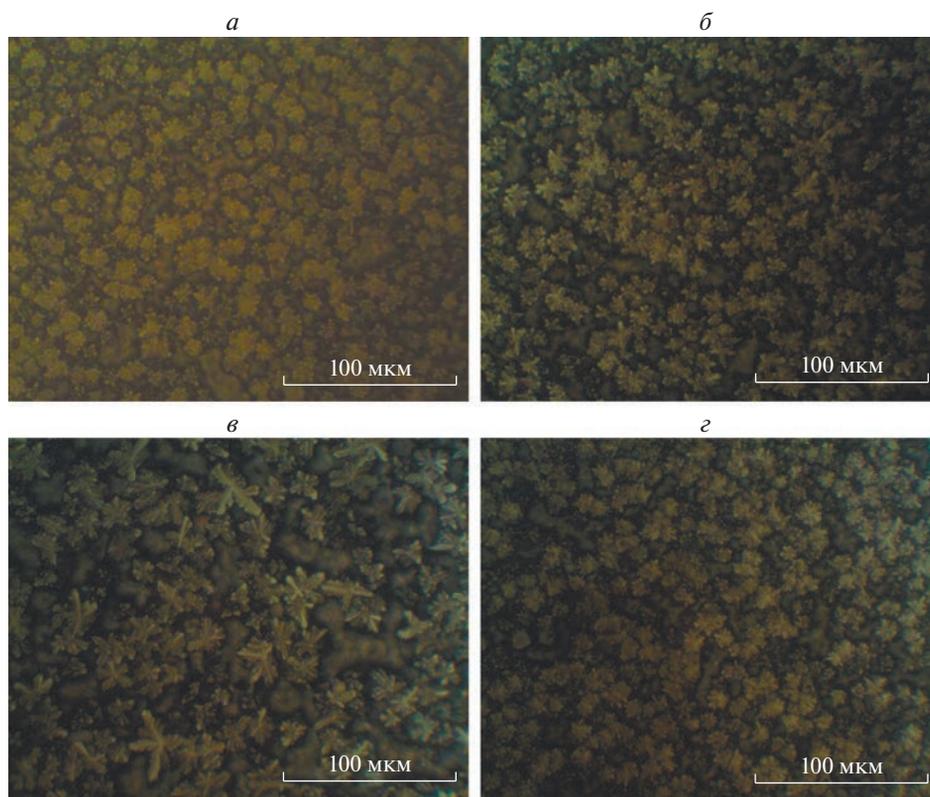


Рис. 4. Изменение морфологии поверхности слоев со структурой перовскита состава трийодидметиламмоний свинец в зависимости от температуры отжига в диапазоне от 80 до 110°C : 80 (а), 90 (б), 100 (в), 110°C (г).

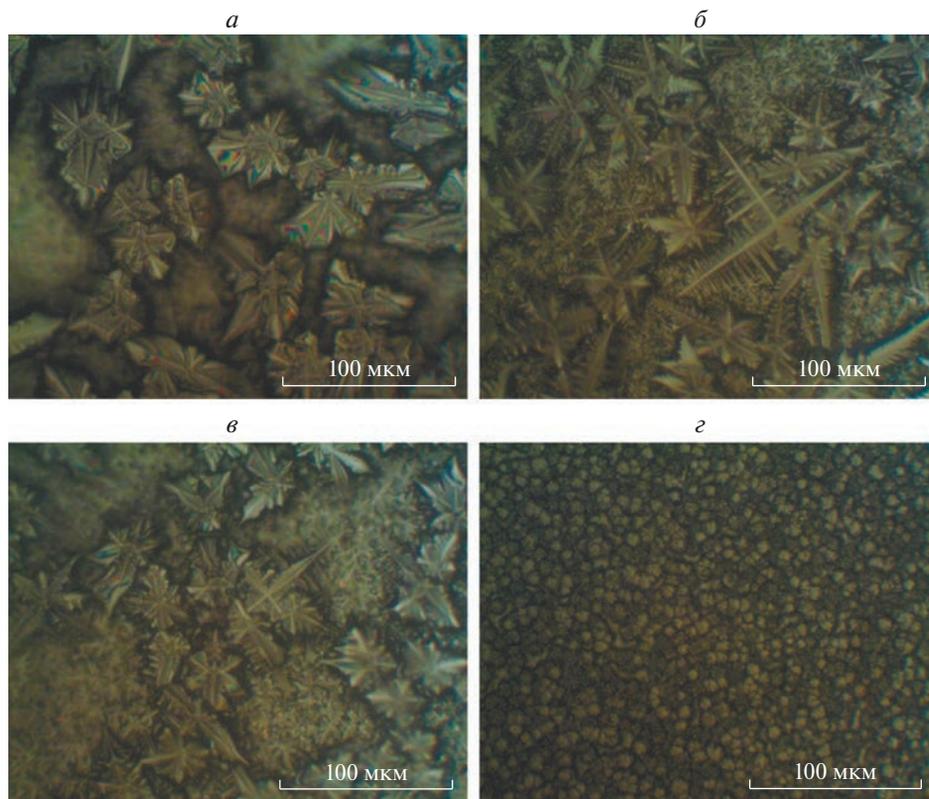


Рис. 5. Изменение морфологии поверхности слоев со структурой перовскита трийодидметиламмоний свинец в зависимости от температуры отжига в диапазоне от 120 до 150°C: 120 (*a*), 130 (*б*), 140 (*в*), 150°C (*г*).

зультатов видно, что увеличение температуры отжига приводит к уменьшению площади границ кристаллов. Как хорошо известно, границы раздела характеризуются высокой плотностью дефектов, выступающих в качестве центров захвата носителей заряда, что приводит к уменьшению подвижности. Поэтому уменьшение границ кристаллов (увеличение границ зерен) с увеличением температуры отжига создают условия для увеличения подвижности носителей заряда в формируемом слое со структурой перовскита. Как видно из рис. 4, при температуре отжига 110°C морфология поверхности слоя перовскита характеризуется более высокой однородностью зернистой структуры по размерам. Из полученных данных можно сделать вывод, что для отжига в температурном диапазоне 80–110°C имеет место процесс кристаллизации из выпаренного раствора. При этом в диапазоне температур 80–90°C наблюдается рост отдельных кристаллов в слое, что вызвано наличием кристаллосольваторов в растворе. В тоже время в случае температур отжига 100–110°C происходит переход к процессу равномерного роста кристаллов.

Были получены и исследованы также образцы с слоями перовскита трийодидметиламмоний свинец с более высокой температурой отжига: 120, 130, 140 и 150°C. Фотографии морфологии поверхности таких слоев трийодидметиламмоний свинец в оптическом микроскопе с увеличением 500 крат показаны на рис. 5.

Как видно из рис. 5, увеличение температуры отжига выше 110°C приводит к формированию в микроструктуре слоя перовскита игольчатых кристаллов, для которых характерна большая площадь границ раздела. Диаметр зерен кристаллов после нанесения при температуре 120 , 130 , 140 и 150°C составил для пленки трийодидметиламмоний свинец 33.0 ; 31.5 ; 29.3 и 6.8 мкм соответственно.

Эти результаты показывают, что с ростом температуры отжига размеры зерен кристаллов с игольчатой формой увеличиваются. В тоже время при достижении температуры $T = 150^{\circ}\text{C}$ в слое перовскита наблюдается значительное уменьшение размеров кристаллов. Такое поведение можно объяснить резким ростом теплового воздействия, результатом которого является высокая подвижность атомов, что значительно ограничивает их возможности по формированию кристаллов большого размера.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют, что при отжиге в температурном диапазоне 120 – 140°C происходит быстрое испарение растворителя, которое способствует более легкому образованию конгломератов кристаллов, приводя к получению конгломератов игольчатого вида и их быстрому росту вдоль поверхности подложки. Следствием таких условий роста является увеличение границ кристаллов и, соответственно, росту количества дефектов, приводящих к снижению подвижности зарядов в слое со структурой перовскита.

Проведенные эксперименты и результаты исследований позволяют сделать вывод, что оптимальным температурным режимом при формировании пленок перовскитоподобного соединения трийодидметиламмоний свинец является температура 100 – 110°C . Слои перовскита, полученные в таких режимах обработки, имеют морфологию поверхности с равномерной зернистой структурой и характеризуются высокой однородностью.

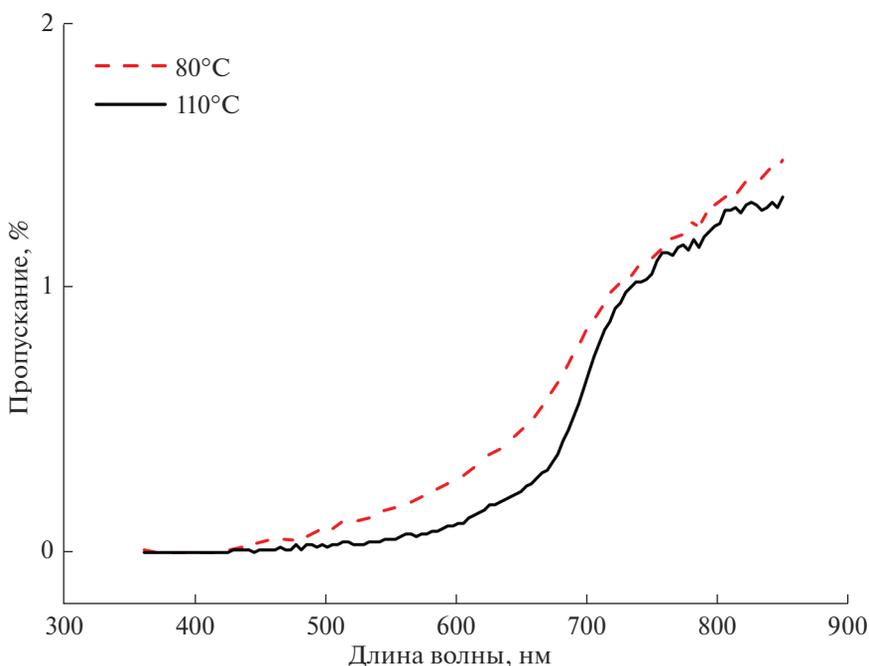


Рис. 6. Спектры пропускания гибридных галогенидных слоев перовскита со структурой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ для образцов с температурой отжига 80 и 110°C .

Методом спектрофотометрии были исследованы оптические свойства гибридных галогенидных слоев перовскита со структурой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полученных на стеклянных подложках для температур отжига в диапазоне 80–110°C. Полученные спектры пропускания в оптическом диапазоне представлены на рис. 6.

Форма спектров в виде кривой с характерным участком подъема в области больших длин волн указывает на полупроводниковый тип структуры материала с собственным поглощением. Как известно, собственное поглощение света в полупроводниках определяется структурой зон материала и обусловлено переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости в результате поглощения ими фотонов, энергия которых превышает ширину запрещенной зоны. Как видно из рис. 6, с увеличением температуры отжига наблюдается незначительное уменьшение пропускания перовскитоподобных слоев, что может быть объяснено большим светорассеиванием из-за увеличения размеров кристаллов со структурой перовскита.

В солнечных ячейках, полученных на основе перовскитоподобных структур $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с температурой отжига 100–110°C, токи короткого замыкания достигали значений 16.0 мА/см². В тоже время при температурах отжига перовскитоподобных слоев более 120°C максимальное значение токов короткого замыкания не превышало 14.0 мА/см².

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для осаждения и кристаллизации гибридной галогенидной пленки перовскитоподобного соединения состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ использовался метод одноступенчатого центрифугирования, при котором формирование слоев со структурой перовскита во время нанесения и последующего отжига (диапазон температур 80–140°C) происходило за счет удаления избытка растворителя *N*-метилпиролидона путем испарения.

Анализ результатов оптических исследований позволил сделать вывод, что для отжига слоев перовскита в температурном диапазоне 80–110°C имеет место процесс кристаллизации из выпаренного раствора. При этом в диапазоне температур 80–90°C наблюдается рост отдельных кристаллов в слое, что вызвано наличием кристаллосольвататоров в растворе. В случае температур отжига 100–110°C наблюдался переход к процессу равномерного роста кристаллов. При отжиге в температурном диапазоне 120–140°C происходило быстрое испарение растворителя, которое способствовало более легкому образованию конгломератов кристаллов, приводя к получению конгломератов игольчатого вида и их быстрому росту вдоль плоской поверхности подложки. Следствием таких условий роста является увеличение границ кристаллов и, соответственно, рост количества дефектов, приводящих к снижению подвижности зарядов в слое со структурой перовскита.

Проведенные эксперименты и результаты исследований позволяют сделать вывод, что оптимальным температурным режимом при формировании пленок перовскитоподобного соединения трийодидметиламмоний свинец является температура 100–110°C. Пленки, полученные в таких режимах обработки, имеют морфологию поверхности с равномерной зернистой структурой и характеризуются высокой однородностью. Более того, в солнечных ячейках, полученных на основе перовскитоподобных структур состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ с температурой отжига 100–110°C токи короткого замыкания достигали значений 16.0 мА/см². В тоже время при температурах отжига слоев со структурой перовскита выше 120°C максимальное значение токов короткого замыкания не превышало 14.0 мА/см².

Работа выполнена при поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Ф23РНФ-160 и Российского научного фонда № 23-42-10029 (<https://rscf.ru/project/23-42-10029/>) от 20.12.2022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao P., Grätzel M., Nazeeruddin M.K. Organohalide lead perovskites for photovoltaic applications // *Energy and Environmental Science*. 2014. V. 7. № 8. P. 2448.
2. Yin W.J., Yang J.H., Kang J., Yan Y., Wei S.H. Halide perovskite materials for solar cells: A theoretical review // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 17. P. 8926–8942.
3. Brenner T.M., Egger D.A., Kronik L., Hodes G., Cahen D. Hybrid organic – Inorganic perovskites: Low-cost semiconductors with intriguing charge-transport properties // *Nature Reviews Materials*. 2016. V. 1. № 1. P. 15007.
4. Li W.G., Rao H.S., Chen B.X., Wang X.D., Kuang D. Bin. A formamidinium-methylammonium lead iodide perovskite single crystal exhibiting exceptional optoelectronic properties and long-term stability // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. № 36. P. 19431–19438.
5. Zhumekenov A.A., Saidaminov M.I., Haque M.A., Alarousu E., Sarmah S.P., Murali B., Dursun I., Miao X.H., Abdelhady A.L., Wu T., Mohammed O.F., Bakr O.M. Formamidinium Lead Halide Perovskite Crystals with Unprecedented Long Carrier Dynamics and Diffusion Length // *ACS Energy Lett*. 2016. V. 1. № 1. P. 32–37.
6. Brivio F., Frost J.M., Skelton J.M., Jackson A.J., Weber O.J., Weller M.T., Goñi A.R., Leguy A.M.A., Barnes P.R.F., Walsh A. Lattice dynamics and vibrational spectra of the orthorhombic, tetragonal, and cubic phases of methylammonium lead iodide // *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys*. 2015. V. 92. № 14. P. 144308.
7. Saliba M., Matsui T., Seo J.Y., Domanski K., Correa-Baena J.P., Nazeeruddin M.K., Zakeeruddin S.M., Tress W., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: Improved stability, reproducibility and high efficiency // *Energy Environ. Sci*. 2016. V. 9. № 6. P. 1989–1997.
8. Saliba M., Matsui T., Domanski K., Seo J.Y., Ummadisingu A., Zakeeruddin S.M., Correa-Baena J.P., Tress W.R., Abate A., Hagfeldt A., Grätzel M. Incorporation of rubidium cations into perovskite solar cells improves photovoltaic performance // *Science*. 2016. V. 354. № 6309. P. 206–209.
9. Eperon G.E., Hörantner M.T., Snaith H.J. Metal halide perovskite tandem and multiple-junction photovoltaics // *Nature Reviews Chemistry*. 2017. V. 1. № 12. P. 0095.
10. Spivak Y., Muratova E., Moshnikov V., Tuchkovsky A., Vrublevsky I., Lushpa N. Improving the Conductivity of the PEDOT:PSS Layers in Photovoltaic Cells Based on Organometallic Halide Perovskites // *Materials*. 2022. V. 15. № 3. P. 990.
11. Aleshin A.N., Shirinkin P.P., Khripunov A.K., Saprykina N.N., Shcherbakov I.P., Trapeznikova I.N., Aleshin P.A., Petrov V.N. Photoluminescence and Photoconductivity of Lead Halide Perovskite Films Modified with Mixed Cellulose Esters // *Tech. Phys*. 2021. V. 66. № 7. P. 827–834.
12. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Chikalova-Luzina O.P., Matyushkin L.B., Ovezov M.K., Ershova A.M., Trapeznikova I.N., Petrov V.N. Photo- and electroluminescence features of films and field effect transistors based on inorganic perovskite nanocrystals embedded in a polymer matrix // *Synth. Met*. 2020. V. 260. P. 116291.
13. Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Фотолюминесценция нанокристаллов перовскитов CsPbX₃ (X = Cl, Br, I) и твердых растворов на их основе // *Физика и техника полупроводников*. 2017. Т. 51. № 10. С. 1387–1392.
14. Aleshin A.N., Shcherbakov I.P., Gushchina E. V., Matyushkin L.B., Moshnikov V.A. Solution-processed field-effect transistors based on polyfluorene – cesium lead halide nanocrystals composite films with small hysteresis of output and transfer characteristics // *Org. Electron*. 2017. V. 50. P. 213–219.
15. Алешин А.Н., Щербаков И.П., Трапезникова И.Н., Петров В.Н. Полевые транзисторы с высокой подвижностью и малым гистерезисом передаточных характеристик на основе пленок CH₃NH₃PbBr₃ // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 12. С. 2457–2461.
16. Алешин А.Н., Щербаков И.П., Кириленко Д.А., Матюшкин Л.Б., Мошников В.А. Светоизлучающие полевые транзисторы на основе композитных пленок полифлуорена и нанокристаллов CsPbBr₃ // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. № 2. С. 388–394.
17. Li G., Tan Z.K., Di D., Lai M.L., Jiang L., Lim J.H.W., Friend R.H., Greenham N.C. Efficient Light-Emitting Diodes Based on Nanocrystalline Perovskite in a Dielectric Polymer Matrix // *Nano Letters*. 2015. V. 15. № 4. P. 2640–2644.
18. Perumal A., Shendre S., Li M., Tay Y.K.E., Sharma V.K., Chen S., Wei Z., Liu Q., Gao Y., Buenconsejo P.J.S., Tan S.T., Gan C.L., Xiong Q., Sum T.C., Demir H.V. High brightness formamidinium lead bromide perovskite nanocrystal light emitting devices // *Sci. Rep*. 2016. V. 6. P. 36733.
19. Lu M., Zhang Y., Wang S., Guo J., Yu W.W., Rogach A.L. Metal Halide Perovskite Light-Emitting Devices: Promising Technology for Next-Generation Displays // *Advanced Functional Materials*. 2019. V. 29. № 30. P. 1–35.
20. Guner T., Demir M.M. A Review on Halide Perovskites as Color Conversion Layers in White Light Emitting Diode Applications // *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2018. V. 215. № 13. P. 1–11.

21. *Tiwari A., Satpute N.S., Mehare C.M., Dhoble S.J.* Challenges, recent advances and improvements for enhancing the efficiencies of ABX_3 -based PeLEDs (perovskites light emitting diodes): A review // *J. Alloys and Compounds*. 2021. V. 850. P. 156827.
22. *Dou L., Yang Y.M., You J., Hong Z., Chang W.H., Li G., Yang Y.* Solution-processed hybrid perovskite photodetectors with high detectivity // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 5404.
23. *Zhao Y., Zhu K.* Organic-inorganic hybrid lead halide perovskites for optoelectronic and electronic applications // *Chemical Society Reviews*. 2016. V. 45. № 3. P. 655–689.
24. *Saidaminov M.I., Haque M.A., Savoie M., Abdelhady A.L., Cho N., Dursun I., Buttner U., Alarousu E., Wu T., Bakr O.M.* Perovskite Photodetectors Operating in Both Narrowband and Broadband Regimes // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. № 37. P. 8144–8149.
25. *Oku T.* Crystal Structures of $CH_3NH_3PbI_3$ and Related Perovskite Compounds Used for Solar Cells // *Solar Cells – New Approaches and Reviews*. 2015. P. 77–101.
26. *Cai B., Zhang W.H., Qiu J.* Solvent engineering of spin-coating solutions for planar-structured high-efficiency perovskite solar cells // *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 2015. V. 36. № 8. P. 1183–1190.
27. *Jeon N.J., Noh J.H., Kim Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I.* Solvent engineering for high-performance inorganic-organic hybrid perovskite solar cells // *Nat. Mater.* 2014. V. 13. № 9. P. 897–903.
28. *Jain S.M., Philippe B., Johansson E.M.J., Park B.W., Rensmo H., Edvinsson T., Boschloo G.* Vapor phase conversion of PbI_2 to $CH_3NH_3PbI_3$: Spectroscopic evidence for formation of an intermediate phase // *J. Mater. Chem. A*. 2016. V. 4. № 7. P. 1–40.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МАННИТ-НИТРАТНОГО СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$

© 2023 г. Д. С. Ершов¹, *, Н. В. Беспрозванных¹, О. Ю. Синельщикова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: ershov.d.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В статье приведены результаты исследования новых керамических материалов φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, полученных методом пиролиза с использованием маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ в качестве топлива-восстановителя. Методом анализа спектров диффузного отражения с использованием построения Тауца определены значения ширины запрещенной зоны полученных составов. Они находятся в диапазоне от 2.57 до 2.67 эВ, что соответствует фотокатализаторам видимого света. Степень деградации метиленового оранжевого при использовании синтезированных образцов составила от 95 до 99% при облучении в течение 3 ч люминесцентной ртутной лампой.

Ключевые слова: висмутаты, маннит-нитратный синтез, фотокатализ, метод пиролиза

DOI: 10.31857/S0132665123600437, **EDN:** ESTJOM

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно семь полиморфных модификаций оксида висмута(III). Из них наиболее стабилен низкотемпературный моноклинный α - Bi_2O_3 , тетрагональный β -, кубический γ - и ромбический ε - Bi_2O_3 являются метастабильными, кубический δ - Bi_2O_3 является высокотемпературным полиморфом, η - Bi_2O_3 получен при высоком давлении, а ω - Bi_2O_3 наблюдается только в виде тонкой пленки [1–9]. Структурное разнообразие характерно и для сложных оксидов висмута.

Следует отметить, что псевдобинарная система Bi_2O_3 – PbO впервые была подробно изучена и описана Бифельдом и Уайтом [10]. Авторы сообщили о существовании следующих соединений: $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$, $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ и $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$. Дапчевич и др. исследовали богатую Bi_2O_3 часть этой системы и предложили модификацию фазовой диаграммы [11]. На основании экспериментального исследования, термодинамического описания и расчетов, позднее Диоп и др. [12] внесли изменения в диаграмму этой системы. На основании фазовой диаграммы, приведенной в данном исследовании, $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ существует в кубической форме, тогда как $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ имеет две структурные модификации: низкотемпературную – φ и высокотемпературную – β , являющиеся триклинной и моноклинной соответственно. Данные соединения стабильны в широком диапазоне температур, $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{19}$ до 715°C, а β - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ до 595°C соответственно. За пределами данных температур оба этих соединения плавятся конгруэнтно. В то же время $\text{Bi}_6\text{Pb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_2\text{Pb}_3\text{O}_6$ стабильны только в узком интервале температур, а именно 575–609°C и 580–603°C соответственно [13, 14].

Соединения, формирующиеся в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ и в смежных с ней тройных системах, исследовались в качестве фотопроводящих, фотолюминесцентных, электронных, оптоэлектронных, акустических и пьезоэлектрических материалов, а также твердых электролитов, проявляющих смешанную ионно-электронную проводимость, которая может быть полезна в селективных по кислороду мембранах [15–19].

В последнее время фокус внимания с поиска новых твердых электролитов постепенно смещается. Соединения висмута рассматриваются в различных областях, но наиболее активно как основа для получения новых фотокатализаторов [20–22].

Наиболее интересными для создания таких материалов являются фазы, синтез которых возможен непосредственно из исходных компонентов, и не требующие термообработки вблизи температуры плавления. Такой фазой является низкотемпературная $\varphi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$. Ранее была изучена только структура данного сложного оксида [23–26] и его термическое поведение [27]. В нашей предыдущей работе [22] данное соединение было успешно синтезировано с применением твердофазного метода и пиролиза цитратно-нитратных композиций. Исследование фотокаталитической деградации метиленового оранжевого с использованием полученных порошков показало снижение концентрации красителя на 85–90% после 3 ч экспозиции.

В рамках данной работы начатое исследование продолжено посредством новой методики синтеза с использованием в качестве органического топлива-восстановителя многоатомного спирта – маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ [28, 29].

Цель работы – определение оптимальных условий получения фазы $\varphi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ методом пиролиза с маннитом, и изучение их влияния на фотокаталитическую активность полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов фазы $\varphi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ осуществлялся методом сжигания с использованием в качестве топлива-восстановителя – маннита.

В качестве реактивов применялись нитраты используемых металлов (квалификации “ч. д. а”), а также маннит $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ (“ч. д. а”) в качестве органического топлива-восстановителя. При необходимости, стабилизацию растворов варьированием pH осуществляли добавлением азотной кислоты марки “ос. ч”.

Исходное соотношение нитратов соответствовало желаемой стехиометрии, а количество $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ выбиралось, исходя из окислительно-восстановительной реакции между топливом и окислителем, соответствующей полному восстановлению азота:



В данной реакции условное соотношение окислителя и восстановителя соответствует ситуации, когда полное восстановление азота и образование композиции $\text{Pb}_y\text{Bi}_x\text{O}_{1.5x+y}$ может быть осуществлено непосредственно в результате окисления/восстановления исходных компонентов, без необходимости наличия дополнительного кислорода. Содержание маннита, рассчитанное на основе данного уравнения, было принято за $\varphi = 1$. Для изучения влияния концентрации топлива в исходной смеси в ходе эксперимента φ варьировалось от 0.6 до 1.4.

Методика синтеза с использованием исходных смесей на основе многоатомных спиртов ранее была предложена в патенте [28] для висмутатов щелочных металлов. Использованный нами порядок был следующим. В небольшом количестве дистиллированной воды при постоянном перемешивании магнитной мешалкой растворяли расчетное количество маннита, после чего в полученный раствор добавляли навески нитратов висмута и свинца. Добавление следующего реагента производилось только после полного растворения предыдущего. Полученную таким образом прозрачную

смесь разливали по формам и высушивали при 80°C до состояния ксерогеля. Сжигание ксерогелей, полученных данным способом, и дальнейшая термообработка продуктов горения производились при температуре 560°C с последующей многостадийной выдержкой, общая длительность которой составила до 30 ч, что приводило к полному удалению органических остатков. Прессования между обжигами не производилось, чтобы снизить рост размеров частиц.

На всех стадиях термообработки для контроля формирования искомых фаз проводился рентгенофазовый анализ образцов на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Измерение проводилось в непрерывном режиме при углах дифракции 2θ от 10° до 70° с транспортной скоростью 4°/мин с шагом по углу 0.02°. Полученные в результате анализа дифрактограммы были обработаны в программе Difwin, с помощью баз данных PDF2 и COD.

Для подтверждения химической однородности и соответствия состава полученных образцов заданному было проведено исследование микроструктуры шлифов керамических образцов, для чего из полученных порошков после последней стадии обжига прессовали таблетки, которые спекали в течение часа при той же температуре, после чего шлифовали. Анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 и сопровождали микронзондовым исследованием отдельных точек и участков с помощью детектора UltimMax100 (Oxford Instruments).

Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали по реакции разложения органического красителя: метиленового оранжевого (МО). Выбор данного красителя обусловлен изученным ранее механизмом фотокаталитической деградации на висмутатах кальция под воздействием УФ-излучения [30]. В нашей работе водный раствор МО с концентрацией 20 мг/л смешивали с тестируемым фотокатализатором исходя из расчета 0.01 г/мл, после чего облучали люминесцентными ртутными лампами низкого давления (UVB – 1%; UVA – 3.8 Вт), мощностью 20 Вт, в течение 3 ч. Содержание красителя в растворе определяли с помощью спектрофотометра ПФ-5400 после отбора и центрифугирования аликвоты.

Эффективный диаметр и распределение частиц по размерам оценивали в водной суспензии с помощью метода динамического светорассеяния (NanoBrook 90 Plus Zeta), перед измерением порошки диспергировали в воде ультразвуком в течение 30 мин.

С помощью УФ-спектрометра с интегрирующей сферой Shimadzu UV2600 в интервале длин волн 220–850 нм, были получены спектры диффузного отражения для всех синтезированных материалов. Для пересчета спектров диффузного отражения в спектры поглощения использовалась функция Кубелки–Мунка, численно равная коэффициенту оптического поглощения материала:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R,$$

где R – коэффициент диффузного отражения материала, измеренный относительно абсолютно белого тела.

Для оценки ширины запрещенной зоны использовалось построение Тауца [31]:

$$(\hbar\nu F(R))^{1/n} = A(\hbar\nu - E_g),$$

где $\hbar\nu$ – энергия фотонов, эВ; n – константа, зависящая от типа электронного перехода в материале; A – коэффициент пропорциональности; E_g – ширина запрещенной зоны.

Аппроксимация линейных участков края оптического поглощения для модели прямых разрешенных переходов ($n = 1/2$) до пересечения с осью энергии фотона $\hbar\nu$, эВ позволила определить ширину запрещенной зоны E_g полученных материалов.

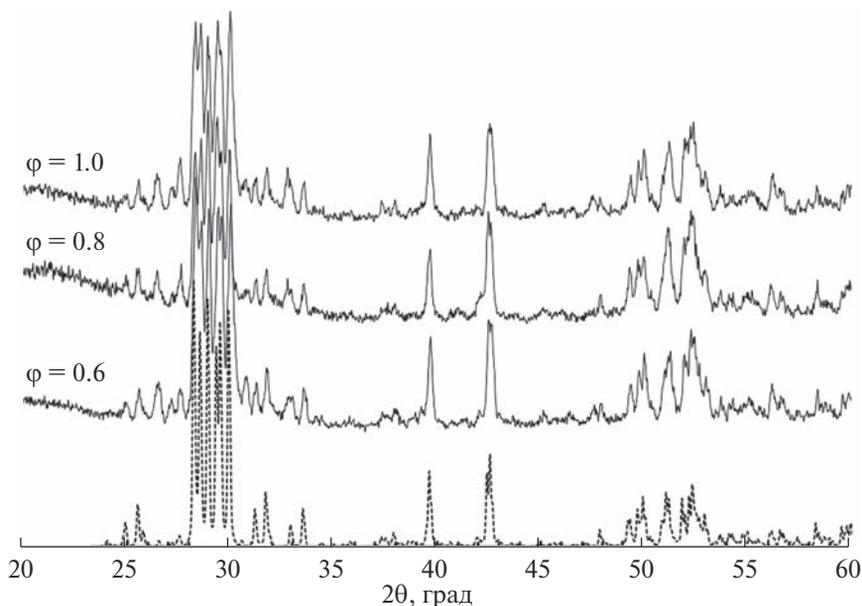


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, синтезированных пиролизом маннит-нитратных композиций, с различным соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.6; 0.8; 1$ после 30 ч при 560°C (сплошная линия) и расчетная дифрактограмма $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ по карточке COD № 96-152-6076 (пунктирная линия).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа образцов фазы $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, полученной методом сжигания, с использованием в качестве топлива-восстановителя многоатомного спирта – маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ представлены на рис. 1.

Согласно данным из литературных источников, фаза $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ (COD № 96-152-6076) [26] была синтезирована ранее твердофазным методом синтеза с длительной термической обработкой состава в течение 72 ч [14, 32] и с использованием метода пиролиза цитратно-нитратных композиций, длительность обжига в котором составила 24 ч при той же температуре 560°C [22]. Фазовый состав исследуемых образцов контролировался каждые 5 ч методом РФА и при малых изотермических выдержках имеет значительно количество примесей и только при наборе 30 ч выдержки становится максимально близким к однофазному. Дальнейший обжиг не приводит к изменению фазового состава.

Таким образом, использование метода пиролиза с маннитом, как и в случае с цитратно-нитратным методом не позволяет понизить температуру термообработки, которая остается равна 560°C , однако позволяет получить однофазный образец соединения $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ при термообработке в течение 30 ч, что значительно меньше, чем при использовании твердофазного синтеза и максимально приближено к времени обжига, необходимого при использовании цитратно-нитратного метода.

Стоит отметить, что на дифрактограммах не заметен сильный эффект от изменения соотношения окислителя и восстановителя ϕ , так как приведенные соотношения соответствуют режимам аморфизации и объемного горения, которые легко контролировать и встраивать в схему синтеза. При этом в данной работе также проводился эксперимент с соотношениями ϕ равными 1.2 и 1.4, которые соответствуют режиму само-

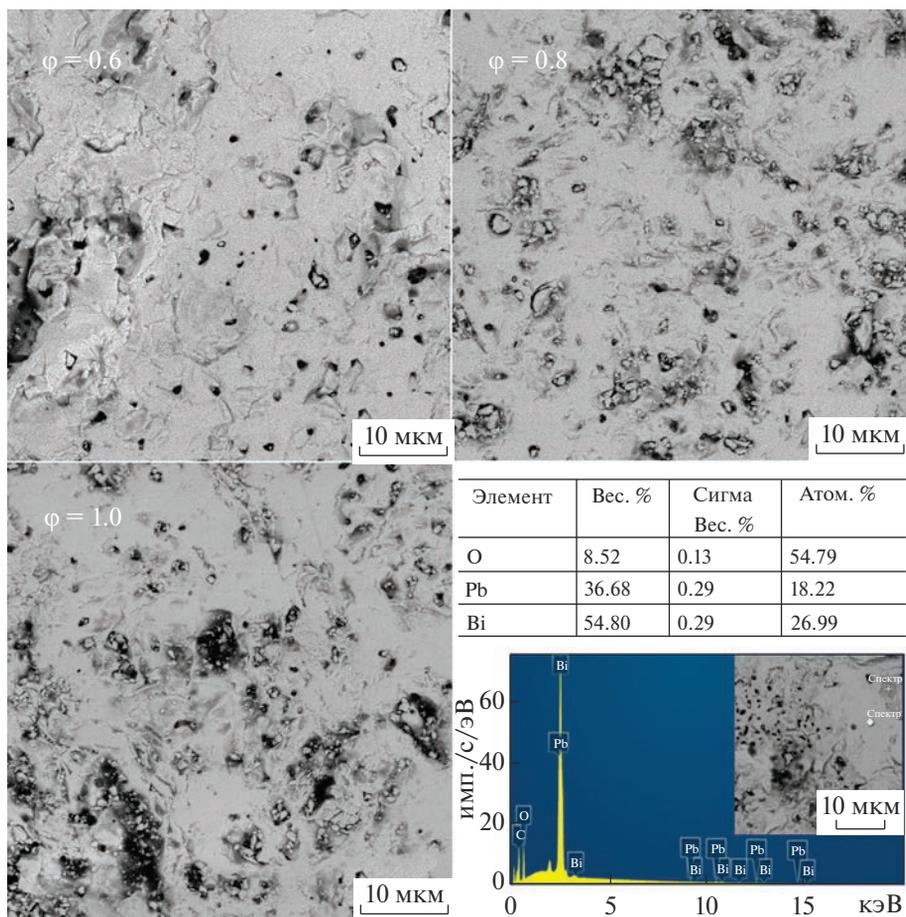


Рис. 2. Микрофотографии образцов φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, синтезированных пиролизом маннит-нитратных композиций, с различным соотношением окислителя и восстановителя $\varphi = 0.6; 0.8; 1$ в режиме “фазового контраста” и пример микрозондового анализа участка керамики с погрешностью химического состава, определенной по измерениям в разных точках.

распространяющегося высокотемпературного синтеза [33]. При данных соотношениях горение не поддается контролю, так как из-за большого количества топлива происходит самовоспламенение во время сушки ксерогеля, сопровождаемое нарушением стехиометрии.

Результаты сканирующей электронной микроскопии полученных образцов приведены на рис. 2.

На микрофотографиях шлифов предварительно запрессованных и спеченных образцов можно отметить, что использованный метод пиролиза маннит-нитратных композиций привел к получению образцов однородного состава, соотношение компонентов в которых на основании микроанализа соответствует закладываемому по шихте и подтверждает формирование соединения $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$.

Перед исследованием фотокаталитической активности полученных образцов, методом динамического светорассеяния был определен эффективный диаметр и распре-

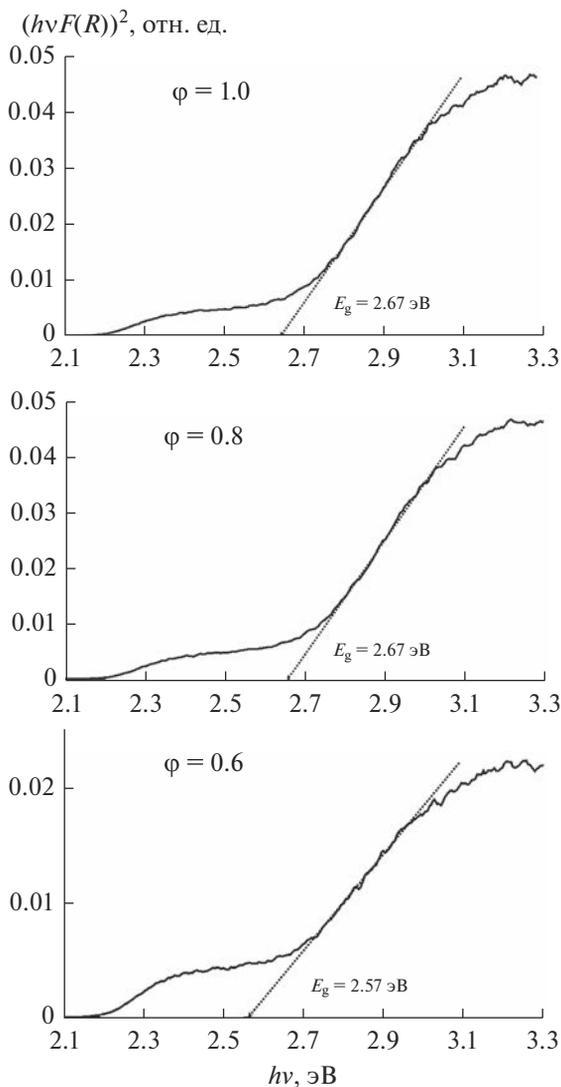


Рис. 3. Аппроксимация спектров оптического поглощения в предположении модели прямых разрешенных переходов для образцов $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, синтезированных пиролизом маннит-нитратных композиций, с различным соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.6; 0.8; 1$.

деление частиц по размерам: средний размер частиц в полученных при $\phi = 0.8$ порошках составил 600–700 нм, а для образцов, где $\phi = 0.6; 1.0$ – 1000–1200 нм.

Анализ спектров оптического поглощения с использованием построения Тауца в предположении прямых разрешенных электронных переходов ($n = 1/2$) представлен на рис. 3

Графическим методом были определены края полос поглощения, которые можно принять близкими к энергии перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, то есть к ширине запрещенной зоны (E_g).

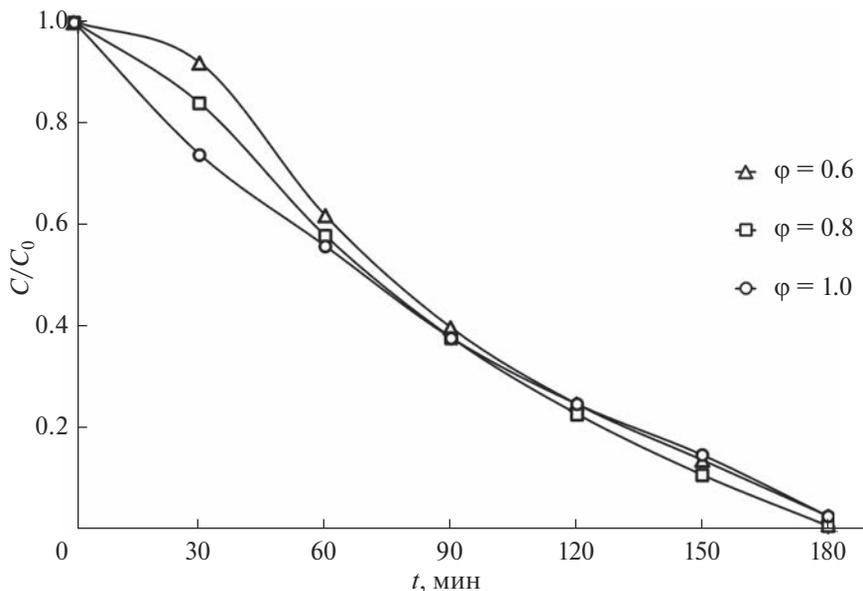


Рис. 4. Фотокаталитическая деградация красителя МО под воздействием облучения на образцах $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$, синтезированных пиролизом маннит-нитратных композиций, с различным соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.6; 0.8; 1$.

Значения ширины запрещенной зоны для образцов с различным соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.6, 0.8$ и 1 составили $E_g = 2.57, 2.67$ и 2.67 эВ соответственно. Полученные результаты согласуются и превосходят значения для аналогичных соединений, полученных твердофазным ($E_g = 2.79$ эВ) и цитратно-нитратным методами ($E_g = 2.76$ эВ) [22]. При этом диапазон полученных значений ширины запрещенной зоны от 2.57 до 2.67 эВ соответствует видимому диапазону длин волн от 464 до 482 нм, что является одним из необходимых условий возможного использования материалов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.

Помимо основного перехода, для всех изученных образцов характерно наличие перехода при 2.2 эВ, что может быть связано с формированием примесных фаз плохо различимых другими методами. В частности в работе [34] авторы указывают на формирование в том же концентрационном диапазоне фазы $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$ близкой по структуре к $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$.

Результаты исследования фотокаталитической активности представлены на рис. 4. При облучении раствора красителя метиленового оранжевого без присутствия фотокатализатора, уровень светопропускания не менялся в течение всего времени облучения.

Все синтезированные образцы на основе фазы $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ проявили отличную фотокаталитическую активность с показателями разложения красителя МО $\geq 95\%$. Минимальный уровень концентрации красителя, который показал образец с соотношением окислителя и восстановителя $\phi = 0.8$, после облучения в течение 3 ч составил $C/C_0 = 0.01$, что, вероятно, связано с меньшим размером частиц и, соответственно, большей площадью поверхности на которой происходит реакция фотодegradации.

Для проверки стабильности полученных катализаторов и их способности к повторному использованию, образцы были отфильтрованы и высушены после исследования

фотокаталитических свойств с последующим проведением рентгенофазового анализа. По результатам РФА в них происходило частичное разложение соединений на основе φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ с образованием примесной фазы моноклинного α - Bi_2O_3 , из чего можно сделать вывод, что часть свинца переходит в раствор, и несмотря на высокий уровень фотокаталитической активности полученные материалы не могут быть рекомендованы для очистки водных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований впервые проведен синтез образцов φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ методом пиролиза с использованием маннита $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ в качестве топлива-восстановителя. Необходимая для получения данной фазы длительность термической обработки составила 30 ч при 560°C .

При помощи построения Тауца в предположении прямых разрешенных переходов определена ширина запрещенной зоны $E_g = 2.57, 2.67$ и 2.67 эВ для образцов с различным соотношением окислителя и восстановителя $\varphi = 0.6, 0.8$ и 1 соответственно. Данные значения соответствуют видимому диапазону длин волн от 464 до 482 нм, что подтвердило возможность использования полученных сложных оксидов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.

Все полученные составы проявили высокую фотокаталитическую активность под воздействием видимого света: показатель разложения красителя МО для образца с соотношением окислителя и восстановителя $\varphi = 0.8$ составил $\geq 99\%$ после 3 ч облучения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (№ 0081-2022-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Radaev S.F., Simonov V.I., Kargin Yu.F. Structural features of γ -phase Bi_2O_3 and its place in the sillenite family // Acta Crystallogr. 1992. V. 48. P. 604–609.
2. Harwig H.A. On the Structure of Bismuthsesquioxide: The α , β , γ , and δ -phase // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V. 444. P. 151–166.
3. Harwig H.A., Gerards A.G. The polymorphism of bismuth sesquioxide // Thermochim. Acta. 1979. V. 28. P. 121–131.
4. Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H., Aldinger F. Bismuth Based Oxide Electrolytes- Structure and Ionic Conductivity // J. Eur. Ceram. 1999. V. 19. P. 1801–1826.
5. Cornei N., Tancrét N., Abraham F., Mentre O. New ε - Bi_2O_3 Metastable Polymorph // Inorg. Chem. 2006. V. 45. P. 4886–4888.
6. Gualtieri A.F., Imovilli S., Prudenziati M. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω - Bi_2O_3 // Powder Diffr. 1997. V. 12. Iss. 2. P. 90–92.
7. Ghedia S., Locherer T., Dinnebiel R., Prasad D.L.V.K., Wedig U., Jansen M., Senyshyn A. High-pressure and high-temperature multianvil synthesis of metastable polymorphs of Bi_2O_3 : crystal structure and electronic properties // Phys. Rev. 2010. V. 82. P. 1–12.
8. Atou T., Faqir H., Kikuchi M., Chiba H., Syono Y. A New High-Pressure Phase of Bismuth Oxide // Mater. Res. Bull. 1998. V. 33. P. 289–292.
9. Drache M., Roussel P., Wignacourt J.-P. Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: heritage of Bi_2O_3 // J. Serb. Chem. Soc. 2017. V. 82. Iss. 8. P. 80–96.
10. Biefeld R.M., White S.S. Temperature/Composition Phase Diagram of the System Bi_2O_3 – PbO // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 3. P. 182–184.
11. Dapčević A., Poletti D., Karanović L., Miladinović J. Investigation of Bi_2O_3 -rich part of Bi_2O_3 - PbO phase diagram // J. Serb. Chem. Soc. 2017. V. 82. Iss. 12. P. 1433–1444.
12. Diop I., David N., Fiorani J.M., Podor R., Vilasi M. Experimental investigations and thermodynamic description of the PbO – Bi_2O_3 system // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. P. 420–432.
13. Rangavittal N., Gururow T.N., Rao C.N.R. A study of cubic bismuth oxides of the type $\text{Bi}_{26-x}\text{M}_x\text{O}_{40-\delta}$ ($\text{M} = \text{Ti, Mn, Fe, Co, Ni}$ or Pb) related to γ - Bi_2O_3 // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1994. V. 31. P. 409–422.
14. Righi L., Calestani G., Gemmi M., Migliori A., Bettinelli M. Neutron diffraction study of φ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$: structure refinement and analysis of cationic ordering // Acta Cryst. 2001. V. 57. P. 237–243.
15. Valant M., Suvorov D., A Stoichiometric Model for Sillenites // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3471–3476.

16. *Borowiec M.T., Kozankiewicz B., Szymczak H., Zmija J., Majchrowski A., Zaleski M., Zayarnyuk T.* Photoconductivity of $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{1-x}\text{Pb}_x\text{O}_{20}$ single crystal // *Acta. Phys. Pol.* 1999. V. 96. P. 785–792
17. *Sammes N.M., Tompsett G., Cartner A.M.* Characterization of bismuth lead oxide by vibrational spectroscopy // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. P. 4299–4308
18. *Fee M.G., Long N.J.* Mixed conductivity in metal-doped bismuth-lead oxide // *Solid State Ionics.* 1996. V. 86–88. P. 733–737.
19. *Fee M.G., Sammes N.M., Tomsett G., Soto T., Cartner A.M.* The effect of heat treatment on the physical and electrical properties of the fast ion conductor $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ // *Solid State Ionics.* 1997. V. 95. P. 183–189.
20. *Chawla H., Chandra A., Ingole P.P., Garg S.* Recent advancements in enhancement of photocatalytic activity using bismuth-based metal oxides Bi_2MO_6 ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$) for environmental remediation and clean energy production // *J. Ind. Eng. Chem.* 2021. V. 95. P. 1–15.
21. *Li Z., Zhang Z., Wang L., Meng X.* Bismuth chromate (Bi_2CrO_6): A promising semiconductor in photocatalysis // *Journal of Catalysis.* 2020. V. 382. P. 40–48.
22. *Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.* Синтез, фотокаталитические и электрофизические свойства керамических материалов в системе $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // *Журн. неорг. химии.* 2022. № 67. С. 105–113 [*Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinelshchikova O.Yu.* Synthesis and Photocatalytic and Electrophysical Properties of Ceramic Materials in the $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ // *System. Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 105–113.]
23. *Watanabe A., Kitami Y., Takenouchi S., Bovin J.O., Sammes N.* Polymorphism in $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$ // *J. Solid State Chem.* 1999. V. 144. P. 195–204.
24. *Santarosa M., Righi L., Gemmi M., Speghini A., Migliori A., Calestani G., Bettinelli M.* Structural Properties and Thermal Stability of $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ Fast Ion Conducting Phases // *Solid State Chem.* 1999. V. 144. P. 255–262.
25. *Zhang Y., Sammes N., Du Y.* The use of X-ray analysis in determining the crystal structure in $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ // *Solid State Ionics.* 1999. V. 124. P. 179–184.
26. *Gemmi M., Righi L., Calestani G., Migliori A., Speghini A., Santarosa M., Bettinelli M.* Structure determination of $\phi\text{-Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ by electron and powder X-ray diffraction // *Ultramicroscopy.* 2000. V. 84. P. 133–142.
27. *Ganesan R., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S.* Standard molar Gibbs energy of formation of $\text{Pb}_5\text{-Bi}_8\text{O}_{17}$ and $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$ and phase diagram of the $\text{Pb}-\text{Bi}-\text{O}$ system // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 375. P. 229–242.
28. *Штарев Д.С., Штарева А.В., Макаревич К.С., Перегиняк М.В.* Пат. РФ № 2595343. Бюл. 2016. № 24.
29. *Besprozvannykh N.V., Ershov D.S., Sinel'shchikova O.Yu., Ugol'kov V.L.* Ceramic materials based on bismuth chromates, their synthesis by combustion with mannitol, photocatalytic and conductive properties // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. Iss. 10. P. 16182–16190.
30. *Wang B., Wang S., Gong L., Zhou Z.* Structural, magnetic and photocatalytic properties of Sr^{2+} -doped BiFeO_3 nanoparticles based on an ultrasonic irradiation assisted self-combustion method // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 6643–6649.
31. *Tauc J., Grigorovici R., Vanacu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi B.* 1966. V. 15. P. 627–637.
32. *Shyamkumar S., Reshmi P.R., Muthuambika T., Parida S.K., Ganesan R.* The standard molar enthalpies of formation of $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}(\text{s})$ and $\phi\text{-Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}(\text{s})$ by solution calorimetry // *J. Chem. Thermodynamics.* 2021. V. 155. P. 106351.
33. *Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P., Lafarga D., Varma A.* Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties // *Sep. Purif. Technol.* 2001. V. 25. P. 117–126.
34. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Белецкий В.В., Белоусова Н.В.* Теплоемкость и термодинамические свойства оксидных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ // *Журн. Сибирского федерального университета. Серия: Химия.* 2015. Т. 8. № 4. С. 514–520.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ,
ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2**

© 2023 г. О. Л. Белоусова^{1, *}, В. А. Кузнецова^{1, 2}, Н. Ю. Федоренко¹, В. Л. Уголков¹,
Т. В. Хамова¹, О. А. Шилова^{1, 2, 3}

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр., д. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

³*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, д. 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*

**e-mail: olgabelousova80@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Методом совместного осаждения гидроксидов в системе ZrO_2 –CaO–MgO получены ксерогели, порошки и керамика на их основе. Исследовано влияние низких температур при получении прекурсоров на фазовый состав и физико-химические свойства материалов. Показано, что применение криообработки осадка позволяет снизить открытую пористость и водопоглощение керамики.

Ключевые слова: диоксид циркония, совместное осаждение, ксерогели, криообработка, оксид кальция, оксид магния

DOI: 10.31857/S0132665123600474, **EDN:** ESKEAR

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе кубической модификации диоксида циркония c - ZrO_2 является многофункциональным материалом, применяемым в различных областях: металлургии, энергетике, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и химической промышленности [1].

Актуальной задачей для современной науки остается изучение влияния природы и количества легирующих добавок, стабилизирующих модификации диоксида циркония, методов получения и условий синтеза ксерогелей и порошков на конечные свойства керамики [2].

Стабилизация c - ZrO_2 достигается введением оксидов-стабилизаторов, в частности CaO и MgO, что создает необходимое количество кислородных вакансий в решетке диоксида циркония и приводит к образованию кубической кристаллической структуры при обжиге, стабильной при комнатной температуре [1, 3, 4].

Важную роль в процессе получения плотной керамики играет гранулометрический состав порошков-прекурсоров. Снижение размеров частиц порошка способствует снижению температуры спекания и значительно интенсифицирует процесс. Среди химических методов, позволяющих получать нанодисперсные порошки на основе

ZrO₂, наиболее эффективными являются жидкофазные методы синтеза: золь–гель, совместное осаждение, гидротермальный [5–7].

Низкотемпературная обработка – наиболее простой и эффективный способ снижения степени агломерации частиц и предотвращения образования жестких агломератов. В результате воздействия низких температур происходит разрушение мостиковых связей между молекулами гидроксида, что позволяет предотвратить образование крупных агломератов, а также сохранить гомогенность образующегося ксерогеля [8].

Криообработка является одним из вариантов низкотемпературной обработки и осуществляется при температуре жидкого азота (–196°C). Преимуществом данного метода является высокая скорость протекания процессов вымораживания воды [9–11].

Однако для системы ZrO₂–CaO–MgO в литературе недостаточно данных о методах получения и конечных свойствах керамики.

Цель настоящей работы – синтез порошков-прекурсоров в системе ZrO₂–CaO–MgO с применением низкотемпературных методов обработки осадков, получение керамики и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ксерогелей и порошков состава 91 мол. % ZrO₂–4.5 мол. % CaO–4.5 мол. % MgO проводили методом совместного осаждения гидроксидов из разбавленных (~0.1 М) водных растворов азотнокислых солей циркония ZrO(NO₃)₂·2H₂O, кальция Ca(NO₃)₂·4H₂O, магния Mg(NO₃)₂·6H₂O марки “ч. д. а.”. Полное осаждение гидроксида кальция Ca(OH)₂ происходит при pH 10.0, гидроксида магния Mg(OH)₂ – при pH 12.4, а гидроксида циркония ZrO(OH)₂ – при pH 4.2. В связи с этим проводили обратное соосаждение в два параллельных этапа для обеспечения полноты протекания реакции.

Гидроксиды циркония и магния осаждали разбавленным (~1 М) водным раствором аммиака NH₄OH марки “ч. д. а.”. Для осаждения гидроксида кальция в качестве осадителя был выбран разбавленный раствор NaOH. Полученный осадок Ca(OH)₂ отмывали декантацией до pH 7. Полученные суспензии смешивали в течение 1 ч, затем отделяли от маточного раствора фильтрованием с помощью воронки Бюхнера, вакуумной колбы Бунзена и водоструйного насоса.

Для изучения влияния низких температур на свойства ксерогеля и порошка-прекурсора отфильтрованный осадок разделяли на три части. Одну часть высушили в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 при 150°C в течение 2 ч. Вторую часть на 24 ч поместили в морозильную камеру, где поддерживалась температура –25°C. Третья часть была подвергнута криообработке в жидком азоте в сосуде Дьюара в течение 2 ч. Оба замороженных осадка были просушены при 150°C.

Для получения порошков все ксерогели обжигали в печи SNOL 6.7/1300 при 600°C на воздухе в течении 1 ч. Сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме из порошков были сформованы образцы, которые затем обжигали при 1600°C на воздухе в корундовых тиглях с изотермической выдержкой в течение 2 ч в камерной электропечи сопротивления ТК.5,6. 1800.ДМ. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Текстурные характеристики полученных ксерогелей определяли методом тепловой десорбции азота с использованием анализатора сорбции газов Quantachrome Nova 4200e. Площади удельной поверхности $S_{уд}$ рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 10 точкам. Распределение пор по размерам определяли по методу Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ) по изотермам десорбции азота. Расчеты проводили при помощи программного обеспечения NOVA Win-2.1. Тип поровой структуры и форму пор в образцах определяли в соответствии классификации С. Брунауэра,

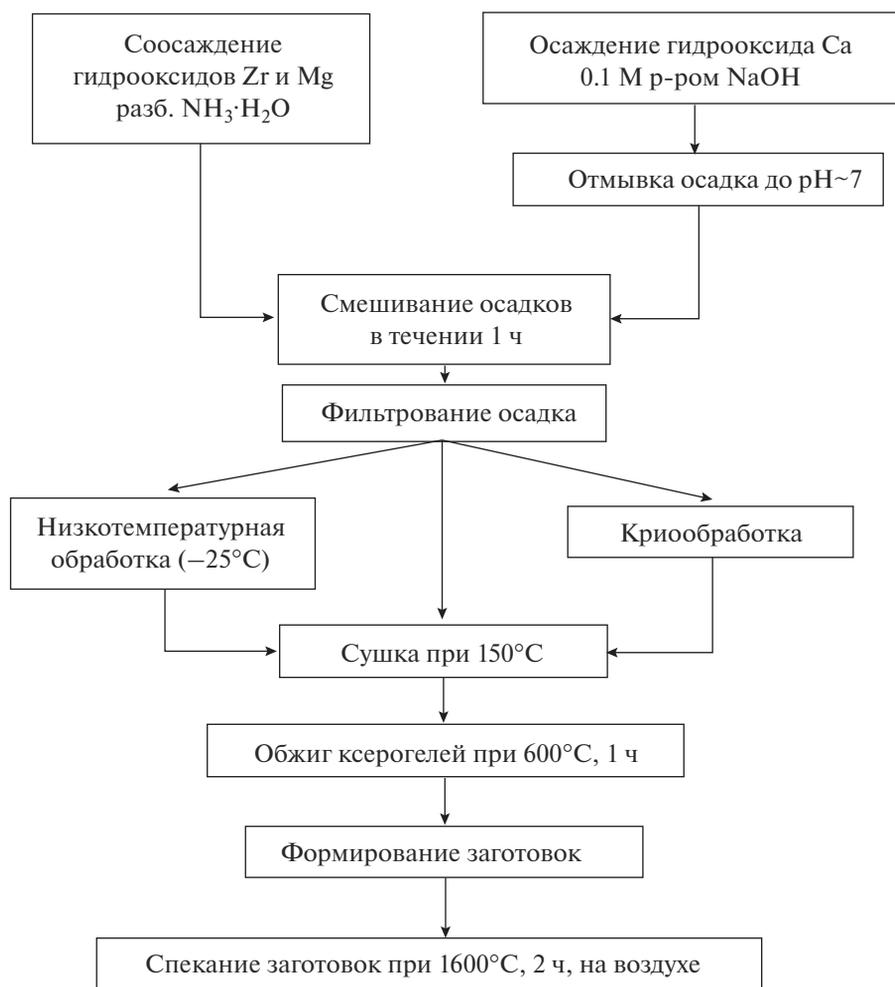


Рис. 1. Схема синтеза в системе ZrO_2 – CaO – MgO .

Л. Деминга, У. Деминга и Э. Теллера (БДДТ) по виду изотерм и формам петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно IUPAC [12].

Расчет среднего размера частиц (d , нм) был произведен по формуле:

$$d = \frac{4}{S_{уд}\rho}, \quad (1)$$

где ρ – плотность твердого тела, $г/см^3$; $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности.

Электронно-микроскопическое исследование ксерогелей и порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA-3.

Склонность ксерогелей к агломерации изучали методом динамического и электрофоретического рассеяния света на анализаторе NanoBrook 90 PlusZeta фирмы Brookhaven Instruments. Для проведения этого исследования были приготовлены водные суспензии с концентрацией 0.1 г/л, которые затем были подвергнуты ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц) в течение 20 мин. Измерение среднего

размера гидродинамического диаметра (D , нм) и величины дзета-потенциала (ζ , мВ), характеризующей степень электростатического взаимодействия между коллоидными частицами и, соответственно, седиментационную устойчивость частиц ксерогелей, проводили после выдержки в течение ~ 1 ч.

Дифракционные данные были получены с помощью дифрактометра ДРОН-3, ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $2\theta = 15^\circ\text{--}60^\circ$, шаг $0.01^\circ\text{--}0.03^\circ$; экспозиция в точке 1–5 с). Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием международной базы данных ICDD (PDF-2). Оценку размеров областей когерентного рассеяния ($d_{\text{окр}}$, нм), которые в наноразмерных материалах соответствуют размеру кристаллитов, осуществляли по формуле Селякова–Шеррера [13, 14] по профилю наиболее интенсивного рефлекса для каждой установленной фазы:

$$d_{\text{окр}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны $\text{CuK}\alpha$, β – ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте.

Термическое поведение просушенного ксерогелей исследовали на воздухе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), на установке синхронного термического анализа NETZSCH STA 429 с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа “TG + DSC”. Скорость нагревания составила $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Кажущуюся плотности ($\rho_{\text{каж}}$, $\text{г}/\text{см}^3$), открытую пористость (P , %) и водопоглощение (W , %) рассчитывали по формулам [15]:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_{\text{воды}}, \quad (3)$$

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100\%, \quad (4)$$

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \frac{\rho_{\text{воды}}^{20}}{\rho_{\text{воды}}} \times 100\%, \quad (5)$$

где m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – результат взвешивания образца, погруженного в жидкость, г; m_3 – масса насыщенного жидкостью образца, г; $\rho_{\text{воды}}^{20}$ – плотность воды при температуре 20°C , $\text{г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность насыщающей жидкости (воды) при температуре испытаний, $\text{г}/\text{см}^3$.

Значения масс m_1 , m_2 и m_3 определяли методом гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах ВЛР-200г в соответствии с ГОСТ 473.4-81 [15]. Для более полного насыщения водой образцы подвергали вакуумированию в течение 60 мин (остаточное давление составляло 133 Па).

Линейную усадку керамики после обжига определяли в соответствии с ГОСТ 21216-2014 [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом тепловой десорбции азота были определены текстурные характеристики ксерогелей. Сорбционные кривые соответствуют IV типу по классификации БДДТ, что говорит о мезопористой структуре всех ксерогелей (рис. 2а–в). Капиллярно-конденсационный гистерезис при этом выражен отчетливо, соответствует типу Н4 по классификации IUPAC и свидетельствует о наличии щелевидных пор с узким распределением их по размерам (рис. 2г–е). Поры такой формы обычно образуются в ксерогелях и порошках, состоящих из преимущественно пластинчатых частиц. Ксерогель,

Таблица 1. Текстульные характеристики и коллоидные свойства ксерогелей, полученных методом соосаждения

Условия обработки осадка	Площадь удельной поверхности $S_{уд} \pm 5\%$, м ² /г	Объем пор $V \pm 10\%$, см ³ /г	Средний размер частиц $d \pm 5\%$, нм	Гидродинамический диаметр D , нм	Дзета-потенциал ζ , мВ
Сушка	39.7	0.06	16.8	540.93 \pm 23.57	14.95 \pm 0.98
Заморозка при -25°C	181.1	0.15	3.7	713.17 \pm 28.71	7.11 \pm 0.60
Криообработка	168.8	0.20	3.9	618.71 \pm 28.14	14.05 \pm 1.31

полученный просушиванием осадка, обладает очень низкой величиной площади удельной поверхности и размером частиц, в четыре раза превышающим значения, полученные для ксерогелей после воздействия на осадки низких температур (табл. 1). Можно предположить, что в необработанном ксерогеле присутствует значительное количество микропор и для корректной оценки площади его удельной поверхности требуются иные подходы, т.к. для микропористого материала уравнение БЭТ в его классическом смысле дает ошибочные результаты [17].

Размеры гидродинамического диаметра D и величины дзета-потенциала ζ частиц синтезированных ксерогелей представлены в табл. 1. Ксерогели, подвергшиеся воздействию низких температур, в водной среде обладают наибольшими размерами агломератов, что может быть вызвано присутствием в них структурно-связанной воды. При этом самую низкую седиментационную устойчивость показывает ксерогель, полученный с заморозкой осадка при -25°C . По-видимому, это связано с процессами конденсации, протекающими при постепенном удалении воды при длительном вымораживании [18].

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что ксерогель без обработки состоит из крупных агломератов неправильной формы со средним размером 30–40 мкм. В порошке после обжига при 600°C размерность агломератов уменьшается до 20–30 мкм. Ксерогели, чьи осадки были подвергнуты низкотемпературной и криообработке, содержат агломераты, образованные частицами пластинчатой формы с узким распределением частиц по размерам 5–10 мкм. После обжига при 600°C в таких порошках количество и размер крупных агломератов уменьшается, преобладают агломераты размером менее 5–8 мкм.

Исследование процессов термолитиза всех ксерогелей позволило установить, что основной процесс дегидратации происходит в интервале температур 120–150 $^\circ\text{C}$. Ширина эндотермических пиков позволяет говорить о постепенном удалении воды [18]. Наиболее интенсивная потеря массы происходит до температуры 500 $^\circ\text{C}$ и составляет ~22%. Дегидратация во всех образцах протекает вплоть до окончания съемки, т.е. до 1400 $^\circ\text{C}$, что является характерным для всех систем, содержащих ZrO_2 [19]. Экзотермические эффекты с максимумами при температурах 470–500 $^\circ\text{C}$ соответствуют процессу кристаллизации твердого раствора на основе ZrO_2 [18].

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что все порошки, полученные обжигом ксерогелей при 600°C , состоят из частиц твердого раствора t' - ZrO_2 (табл. 2). В керамических образцах при 1600 $^\circ\text{C}$ отмечается образование двух твердых растворов – кубического c - ZrO_2 и моноклинного m - ZrO_2 . При этом средний размер кристаллитов c - ZrO_2 в керамике, полученной из порошков просушенного ксерогеля и ксерогеля из замороженного при -25°C осадка, меньше, чем ОКР m - ZrO_2 .

Характеристики полученной керамики представлены в табл. 3. Хотя ни один из методов подготовки порошков-прекурсоров не привел к получению плотной беспористой керамики выбранного состава, образцы, имеющие в предыстории криообработку

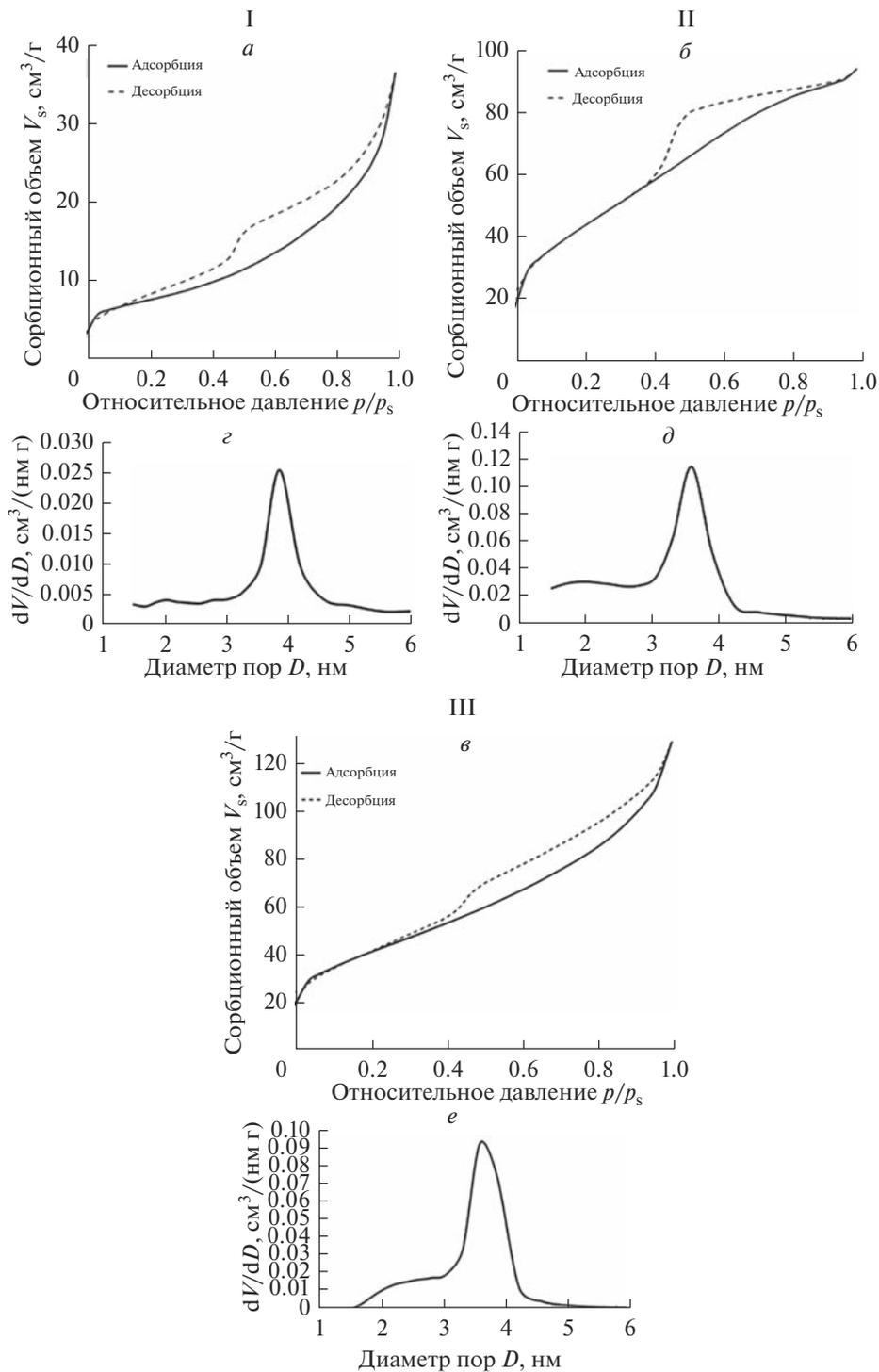


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции азота (а–в) и распределение пор по размерам (з–е) в ксерогелях: I – после сушки, II – после низкотемпературной обработки при -25°C , III – после криообработки осадка.

Таблица 2. Результаты РФА и средние размеры кристаллитов (ОКР) в порошках и керамике, полученных с применением различных методов обработки осадка

Метод обработки осадков	Температура и время обжига			
	600°C, 1 ч		1600°C, 2 ч	
	фазовый состав порошка	ОКР*, нм	фазовый состав керамики	ОКР*, нм
Сушка	<i>t'</i> -ZrO ₂	10	<i>c</i> -ZrO ₂	31
			<i>m</i> -ZrO ₂	35
Заморозка при -25°C		16	<i>c</i> -ZrO ₂	33
			<i>m</i> -ZrO ₂	39
Криообработка		13	<i>c</i> -ZrO ₂	38
			<i>m</i> -ZrO ₂	31

* Погрешность определения 5%.

Таблица 3. Свойства керамических образцов после обжига при 1600°C (2 ч)

Методы обработки осадка	Кажущаяся плотность*, ρ _{каж} (г/см ³)	Открытая пористость*, P (%)	Водопоглощение*, W (%)	Линейная усадка*, Y _{лин} (%)
Сушка осадка	4.78	15.58	3.27	18.0
Заморозка осадка при -25°C	4.78	15.53	3.51	23.0
Криообработка осадка	5.12	8.40	1.64	25.4

* Погрешность определения 6%.

осадка, обладают значениями открытой пористости и водопоглощения вдвое меньшими по сравнению с другими методами обработки. Это может быть связано с тем, что стабилизация кубической фазы ZrO₂ обеспечивается в этом случае не только присутствием в составе оксидов кальция и магния, но и длительным сохранением структурно-связанной воды при высоких температурах обжига [19], что может замедлять процесс рекристаллизации моноклинной фазы и скорость перехода *t'*-ZrO₂ → *m*-ZrO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение низкотемпературной обработки осадков в системе ZrO₂-CaO-MgO позволяет получить порошки-прекурсоры с высокими значениями площади удельной поверхности, состоящие из частиц *t'*-ZrO₂. Использование жидкого азота для обработки продуктов соосаждения способствует стабилизации метастабильного твердого раствора *c*-ZrO₂ при повышении температуры обжига до 1600°C, приводит к снижению открытой пористости и водопоглощения керамики на его основе. При этом размеры кристаллитов *c*-ZrO₂ превышают их величину для *m*-ZrO₂.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония; под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
2. Федоров П.П., Яроцкая Е.Г. Диоксид циркония. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 2. С. 169–187.
3. Yin Y., Argent B. Phase diagrams and thermodynamics of the systems ZrO_2 –CaO and ZrO_2 –MgO // Journal of Phase Equilibria. 1993. V. 14. Iss. 2. P. 439–450.
4. Курапова О.Ю., Конаков В.Г., Голубев С.Н. Фазаобразование и стабильность твердых растворов в наноразмерных прекурсорах на основе диоксида циркония, полученных криохимическими методами // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. 2016. № 3. С. 250–260.
5. Ling Y., Li Q., Zheng H. Optimisation on the stability of CaO-doped partially stabilised zirconia by microwave heating // Ceramics International. 2020. V. 47. P. 115–123.
6. Song Z., Liu S., Huang B. Optimized preparation of MgO– ZrO_2 nanocomposite powders by assisted sol–gel method // Journal of Physics: Conference Series. 2022. V. 2390. P. 012050.
7. Саблина Т.Ю., Мельников А.Г., Савченко Н.Л. Свойства спеченной керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного окисью магния // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. Т. 5. № 2. С. 92–96.
8. Верещагин А.О., Обабков Н.В., Машковцев М.А. Получение микрогранулированных порошков состава ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 при помощи метода замораживания гидроксидных осадков // Сборник материалов и докладов XIX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов – молодых ученых. 2018. С. 256–258.
9. Федоренко Н.Ю., Мякин С.В., Франк В.М. Влияние условий синтеза ксерогелей в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 на свойства порошков и керамики на их основе // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 2. С. 206–212.
10. Панова Т.И., Глушкова В.Б., Лапшин А.Е. Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксидов циркония и гафния // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 2. С. 365–374.
11. Fedorenko N.Yu., Mjakin S.V., Khatova T.V., Kalinina M.V., Shilova O.A. Relationship Among the Composition, Synthesis Conditions, and Surface Acid-Basic Properties of Xerogel Particles Based on Zirconium Dioxide // Ceramics International. 2022. V. 48. Iss. 5. P. 6245–6249.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость; пер. с англ. А. П. Карнаухова. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
13. Krumm S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis // Materials Science Forum. 1996. V. 228–231. P. 183–188.
14. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
15. Государственный стандарт ГОСТ 473.4–81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. М.: Стандартинформ, 1981.
16. Государственный стандарт ГОСТ 21216–2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. – Взамен ГОСТ 21216.0–93; введ. 2015-07-01. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
17. Lowell S., Shields J., Thomas M.A., Thommes M., Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity, and Density, Springer, 2004. P. 350.
18. Курапова О.Ю., Конаков В.Г., Голубев С.Н. Фазаобразование и стабильность твердых растворов в наноразмерных прекурсорах на основе диоксида циркония, полученных криохимическими методами // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. 2016. № 3. С. 250–260.
19. Синицкий А.С., Кецо В.А., Пентин И.В. Дегидратация гидрофильных оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 при высоких температурах // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 48. вып. 3. С. 484–488.

АТМОСФЕРОСТОЙКОСТЬ ОРГАНОСИЛИКАНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВЫБОРА ПИГМЕНТА

© 2023 г. В. И. Вошиков^{1, *}, Л. Н. Красильникова¹, Chi Văn Nguyễn², А. М. Николаев¹, В. А. Асеев⁴, О. А. Шилова^{1, 3, **}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Coastal Branch, Joint Vietnam–Russia Tropical Science and Technology Research Center,
30 Nguyen Thien Thuat, Nha Trang, 5712 Vietnam

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

⁴Университет ИТМО, Биржевая линия, 4, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: voshikoff@yandex.ru

**e-mail: olgashilova@bk.ru

Поступила в редакцию 13.06.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Представлены результаты исследования атмосферостойкости защитно-декоративных органосиликатных покрытий, приготовленных с использованием органосиликатных композиций на основе полидиметилфенилсилоксана в качестве связующего и гидросиликатов в качестве наполнителей. Цвет покрытий варьировался за счет использования пигментов: природных минералов FeO_x желтых, красно-коричневых и коричневых оттенков цветов. Методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что состав минералов в первую очередь определяется оксидами железа в кристаллической модификации гематита (α -Fe₂O₃) и гетита (α -FeO(OH)). Пигменты содержат небольшое количество примесных соединений ряда элементов, вносящих вклад в цветовую гамму покрытий. Органосиликатные покрытия экспонировались в течение 11 мес. в тропическом климате двух климатических зон Вьетнама (в пригородах Нячанга и Хошимина). Высокая коррозионная стойкость и стабильность цвета покрытий были установлены в течение всего периода испытаний. По незначительным изменениям цвета и блеска, выявленным спектрофотометрическим и фотоэлектрическим методами, показано, что более высокая стойкость к солнечной радиации и другим неблагоприятным климатическим факторам характерна для покрытий с коричневым пигментом на основе гематита, а наименьшая – с желтым пигментом на основе гетита.

Ключевые слова: органосиликатные покрытия, оксиды железа, фазовый состав, цветостойкость, декоративные свойства, защитные свойства

DOI: 10.31857/S0132665123600346, EDN: EMHFZP

ВВЕДЕНИЕ

Защитно-декоративные покрытия, эксплуатируемые в различных климатических, в том числе и тропических, условиях подвергаются воздействию солнечной радиации, влаги, кислорода воздуха и других атмосферных факторов, приводящих к старению и последующему разрушению лакокрасочной системы. Особое влияние оказывает уль-

Таблица 1. Энергия связей, ккал/моль [8]

Связь	Энергия	Связь	Энергия
Si–Si	53	C–C	82.6
Si–C	78	–	–
Si–O	106	C–O	85.5
Si–H	76	C–H	98.7
Si–F	135	C–F	116
Si–Cl	91	C–Cl	81
Si–Br	74	C–Br	68
Si–I	56	C–I	51

трафиолетовое (УФ) излучение, интенсивность которого в тропическом климате за год может достигать 37.7 кДж/см^2 [1, 2]. Разработка покрытий с повышенной устойчивостью к действию атмосферных факторов тропического климата является серьезной проблемой.

Матрица органосиликатных покрытий состоит из полимерного кремнийорганического связующего и наполнителей, которыми являются слоистые гидросиликаты и пигменты – оксиды тугоплавких металлов [3, 4]. В каждом из перечисленных компонентов агрессивные УФ лучи, с длиной волны $0.295\text{--}0.400 \text{ мкм}$, вызывают физико-химические изменения, влияют на цвет покрытия, рельеф его поверхности, катализируют химические превращения и в результате сокращают срок службы покрытия [5, 17].

В УФ части излучения солнечного спектра разрушение лакокрасочных покрытий начинается с их поверхностного слоя, который представляет собой тонкую полимерную пленку ($0.5\text{--}1.0 \text{ мкм}$). В пленкообразователе происходят физико-химические превращения, приводящие к деструкции полимера и активации фотохимических процессов с образованием олигомеров и/или свободных радикалов и с выделением газов. В результате поверхность покрытия изменяет цвет, появляется шероховатость, ухудшается блеск [6, 7, 18].

Устойчивость пленкообразователей к разрушению во многом определяется их составом и химическим строением, прочностью связей основной полимерной цепи. В табл. 1 приведены литературные данные значений энергий связи, характерных для полимеров с основной углеродной цепью C–C и полисилоксанов со связью Si–O–Si [8].

Так, в карбоцепных полимерах наиболее слабой является связь углерод–углерод, которая составляет основу углеводородных молекул, поэтому при облучении разрыв происходит по основной цепи. В случае кремнийорганических полимеров более слабыми оказываются боковые связи кремний–углерод, где и возможен отрыв радикалов, но при этом сохраняются звенья основной полисилоксановой цепи. Силоксановая связь Si–O–Si, являющаяся основной в органосиликатных покрытиях, отличается от связи C–C в карбоцепных полимерах высокой прочностью. Это обеспечивает покрытиям на основе кремнийорганических полимеров стойкость к воздействию многих агрессивных факторов – воздействию высокой температуры и радиационного облучения.

Минеральные наполнители и пигменты повышают стойкость органосиликатных покрытий к действию УФ лучей. Однако для некоторых оксидов металлов в УФ области светового потока характерна фотокаталитическая активность, которая оказывает негативное влияние на состояние внешнего вида покрытия и сохранность его свойств [9]. Известным примером является диоксид титана, который может существовать в нескольких полиморфных модификациях, в зависимости от строения кристаллической решетки. Практически используются две модификации – рутил и анатаз, отли-

чающиеся по свойствам. Диоксид титана в фазе рутила широко применяется в качестве пигмента благодаря высокой разбеливающей способности, хорошей укрывистости, атмосферо- и влагостойкости. Анатаз как пигмент встречается гораздо реже, из-за более низкого уровня пигментных свойств и способности проявлять под действием УФ лучей большую фотокаталитическую активность, приводящую к протеканию окислительно-восстановительных реакций в пленкообразователе [10]. В результате происходит ухудшение свойств полимера (деструкция, выцветание, меление и т.д.) и, в конечном счете, разрушение материала.

В работе [3] показано влияние соединений хрома (разной валентности) со степенью окисления +3 и +6 на состояние органосиликатных покрытий с кремнийорганической полимерной матрицей при испытаниях в условиях тропического климата. Так, авторы [3] использовали хроматы стронция и молибдена – соединения хрома(VI), и оксид хрома(III). Защитные свойства этих покрытий после испытаний в тропическом климате в течение года по ГОСТ 9.401 были оценены баллом А1 – отсутствие признаков разрушения покрытий. По декоративным показателям более стойкими оказались покрытия с оксидом хрома(III) в качестве пигмента. Покрытия с хроматами изменили цвет под действием УФ излучения и влаги атмосферы тропического климата.

Широкое применение в производстве красок и эмалей находят железоксидные пигменты. Они полиморфны, известно 16 соединений оксидов и гидроксидов железа, которые отличаются валентностью, строением кристаллической решетки, свойствами, а также обладают большим разнообразием цветов – желтый, красный, черный и промежуточные оттенки [11]. Наличие того или другого цвета, прежде всего, обусловлено электронной структурой оксидов железа: при степени окисления (Fe^{+2}) оксид FeO (закись железа) имеет черный цвет; цвет оксида Fe_2O_3 (Fe^{+3}) относится к красному спектру с возможными оттенками; в оксиде Fe_3O_4 – в магнетите, сосуществуют катионы железа, как в степени окисления Fe^{2+} , так и в Fe^{3+} , его цвет меняется от черного до буро-коричневого в зависимости от соотношения этих катионов. Гидролизированный оксид железа (Fe^{+3}) имеет желтый цвет.

Цель данной работы – анализ результатов натуральных испытаний на атмосферостойкость и цветостойкость органосиликатных покрытий, содержащих в качестве пигментов оксиды железа разных цветов, в экстремальных условиях тропического саванного и субэкваториального климата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез органосиликатной композиции. Для получения экспериментальных покрытий за основу взят состав органосиликатной композиции (ОСК) ОС-51-03 зеленой (ТУ 84-725-78), содержащей связующее – полидиметилфенилсилоксан и наполнители – гидросиликаты хризотил асбест и слюда мусковит, слоистая структура которых обеспечивает барьерный характер защиты покрытий от воздействия агрессивных атмосферных факторов [12].

Для расширения цветовой гаммы ОСП, вместо часто употребляемого зеленого пигмента оксида хрома (III), были использованы оксиды железа красного, коричневого и желтого цветов. Оксиды железа придают ОСП хорошую укрывистость, обеспечивают высокую интенсивность цвета, сохраняют свойства, регламентированные ТУ 84-725-78 “Органосиликатные композиции” – адгезия (ГОСТ 15140) 1 балл, теплостойкость не менее 300°C , удельное объемное сопротивление (ГОСТ 50499) 10^{14} Ом см.

В табл. 2 приведены литературные данные диапазонов значений физико-химических и технических свойств оксидов железа, которые обычно используются при синтезе лакокрасочных покрытий [13, 14].

Таблица 2. Физико-химические и технологические свойства оксидов железа [13, 14]

Наименование	Гетит	Гематит (красный)	Гематит (коричневый)
Формула	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Показатель преломления	2.27–2.38	2.87	–
Удельная поверхность, м ² /г	12–20	2–11	4.4–4.5
Плотность, г/см ²	3.8–3.9	4.5–5.0	4.4–4.5
Укрывистость, г/м ²	12–20	6–15	
Дисперсность, мкм	0.4–5.5	0.5–0.7	0.27–2.75

В нашем исследовании в качестве органического растворителя был использован толуол. Для формирования покрытий холодного отверждения в композиции перед нанесением был введен отвердитель АГМ-9 – аминопропилтриэтоксисилан, в количестве 2 мас. % по отношению к связующему полидиметилфенилсилоксану. Изготовление органосиликатных композиций для покрытий проводилось посредством механохимической обработки компонентов в шаровой мельнице в течение 48 ч.

Нанесение органосиликатных покрытий. Полученные композиции были нанесены на предварительно зачищенные и обезжиренные металлические пластины из стали 08пс методом пневматического распыления.

Время выдержки органосиликатных покрытий (ОСП) до начала испытаний составило 3 нед.

Исследование фазового состава пигментов. Для исследования фазового состава порошков оксидов железа использован метод порошковой рентгеновской дифракции. Съемка дифрактограмм проводилась на приборе Rigaku MiniFlex II с графитовым монохроматором ($\text{CoK}\alpha$ -излучение, диапазон углов 2θ 20°–80°, шаг 0.01°, скорость съемки 2°/мин). Обработка полученных дифрактограмм выполнялась с помощью программного комплекса PDWin3 с использованием базы данных JCPDS.

Исследование состава пигментов. Для исследования состава пигментов использовался портативный рентгенофлуоресцентный (XRF) анализатор металлов и сплавов Bruker TRACER 5G. Использовался режим GeoMining.

Физико-технические свойства органосиликатных композиций. Исследования проводились в соответствии с рекомендациями ГОСТов. Измеренные показатели свойств полученных покрытий были не хуже, а в некоторых случаях превышали нормы, приведенные в ТУ 84-725-78 для ОС-51-03 зеленой: адгезия (ГОСТ 15140) – 1 балл, термостойкость 350°С, удельное объемное сопротивление (ГОСТ 50499) – 10^{16} Ом см. Анализ спектров отражения (ГОСТ Р 52662-2006) показал, что цвета покрытий соответствовали цветам использованных оксидов железа.

Количественная оценка цветовых характеристик. Измерение цветовых характеристик ОСП проводилось портативным спектрофотометром X-Rite Ci6X. Способ измерения с геометрией D/8, который включает составляющую блеска, но позволяет учитывать только цвет образца (который определяется, прежде всего, содержанием пигмента) и не позволяет фиксировать возможную разницу в блеске или текстуре поверхности. С помощью прибора определяют количество красной, зеленой и синей компоненты при каждом измерении и использует эти данные для определения местоположения цвета в цветовом пространстве, посредством применения $L^* a^* b^*$ метрики. При этом по оси L измеряется светлота (в диапазоне от 0 до 100%), отображая коэффициент спектрального отражения, по оси a – красный-зеленый оттенок, по оси b – желтый-синий оттенок (в диапазонах от –120 до +120). Цветовое пространство и результаты измерений могут отображаться как в виде объемной фигуры, так и в 2-х мерном измерении. Смещение цветового тона, которое является количественной ха-

Таблица 3. Метеорологические данные за период экспозиции в двух разных климатических зонах Вьетнама с января по ноябрь 2022 года

Место проведения	Значения	Солнечная радиация, МДж/м ²	Ультрафиолет, МДж/м ²	Температура воздуха, °С	Относительная влажность, %	Давление воздуха, мм рт. ст.	Количество осадков, мм
Нячанг	Среднее			27.1	80.4	755.9	
	Суммарное	6773.7	377.6				1128.4
Хошимин	Среднее			29.9	75.0	757.2	
	Суммарное	13357.6	305.8				1856.4

рактической характеристикой изменения цветовых параметров покрытия в процессе испытания, определяется величиной ΔE .

Оценка блеска покрытий. Измерение блеска органосиликатных покрытий осуществлялось портативным блескомером Novo-Gloss TRIO. Оценка блеска происходила на основе изменения интенсивности отраженного света при угле освещения/наблюдения 60°/60°.

Место и условия проведения испытаний. Натурные испытания ОСП проводились на климатических исследовательских станциях (КИС) Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Тропцентра) в окрестностях г. Нячанга (КИС Дам Бай) и г. Хошимина (КИС Кон Зо). Климатические условия на этих КИС отличались по интенсивности солнечной радиации, уровню ультрафиолетового излучения (УФ) и количеству выпавших осадков. Для КИС Дам Бай характерны большая интенсивность УФ при меньшем уровне солнечного излучения и более длительный сухой сезон, климат относится к тропическому саванному. На КИС Кон Зо климат субэкваториальный с длительным сезоном дождей и высокой интенсивностью УФ.

Время экспозиции составило 11 мес. на открытых бетонных площадках на КИС Дам Бай и КИС Кон Зо, метеорологические показатели для которых приведены в табл. 3.

Оценка защитных свойств покрытий проводилась визуально с ежемесячным фотографированием стенов с образцами. Декоративные свойства оценивались с помощью спектрофотометра и блескомера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав пигментов. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) выбранные для синтеза органосиликатных покрытий пигменты – оксиды железа природного происхождения, были идентифицированы следующим образом. Основными кристаллическими фазами, содержание которых более 5 мас. %, являются: для пигмента желтого цвета – α -FeO(OH) – минерал гетит (рис. 1. (1), номер карточки JCPDS No 29-713); для пигментов красного и коричневого цвета – α -Fe₂O₃ – минерал гематит (рис. 1. (2, 3), номер карточки JCPDS No 33-664) Железо в исследуемых оксидах имеет степень окисления 3⁺.

Желтый пигмент представляет собой гидрат оксида железа гетит – α -FeO(OH). Гетит достаточно устойчив к действию УФ излучения и атмосферных влияний, его укрупненность выше, чем у других желтых пигментов – 12–20 г/м², размер частиц 0.2–0.6 мкм (от дисперсности порошков, в том числе, может зависеть оттенок – лимонно-желтый, желтый, оранжевый) [13, 15], но при нагреве выше 180°С изменяет свой цвет на красный, переходя в α -Fe₂O₃.

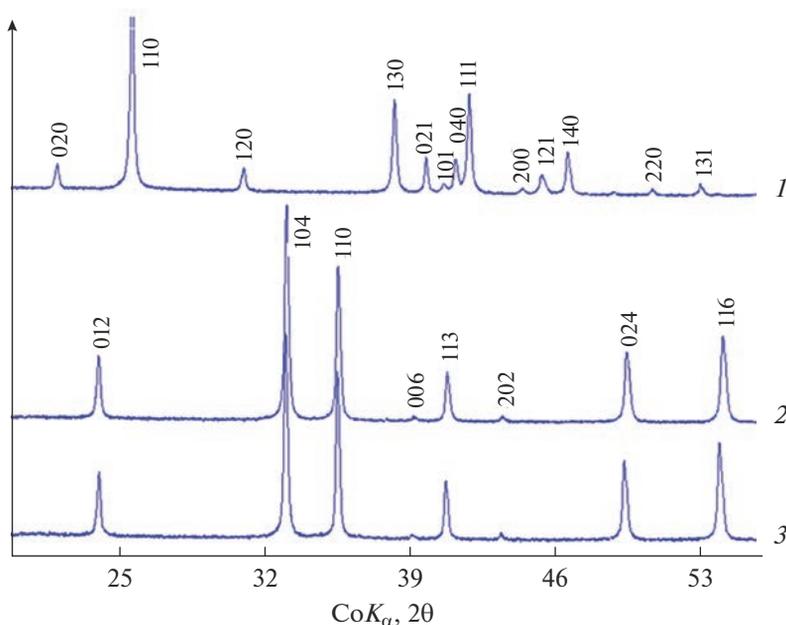


Рис. 1. Рентгенограммы использованных порошков природных пигментов на основе оксидов железа.

Оксид железа Fe_2O_3 может существовать в четырех полиморфных модификациях [16]. Самым стабильным является полиморф гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который кристаллизуется в тригональной сингонии. Железо принимает октаэдрическую координационную геометрию, в которой каждый атом железа связан с шестью атомами кислорода. Расположение этих октаэдрических единиц в кристаллической решетке определяет ее структуру.

Гематит – амфотерный оксид с преобладанием основных свойств; главное его преимущество по сравнению со многими пигментами, особенно органическими, термическая стабильность. Кроме этого, оксид не реагирует с водой и непроницаем для влаги, непрозрачен для УФ лучей, благодаря высоким показателям плотности (см. табл. 2) и твердости он придает покрытиям механическую прочность. Цвет гематита находится в красном спектре. Возможные оттенки могут быть связаны с наличием в пигментах природного происхождения рентгенонеразличимых примесей.

В табл. 4 представлены результаты исследования состава пигментов методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Из табл. 4 показано малое содержание оксидов кремния и алюминия, которые являются примесью к природным оксидам железа в виде полевых шпатов (алюмосиликатов). Различное содержание оксида железа в случае красок на основе гематитов может приводить к цветовому отличию пигментов.

Цветовые характеристики покрытий. Результаты изменения цветовых характеристик органосиликатных покрытий за период натурных испытаний отображен на цветовых диаграммах CIELAB 1931 (рис. 2–4). На диаграммах показано смещение цветового оттенка (ΔE) за 11 мес. Каждый оттенок цвета был сопоставлен с каталогом цветов RAL Classic.

За период натурных испытаний в течение 11 мес. на исследуемых образцах визуальный цвет покрытий остался прежним.

Таблица 4. Процентное содержание состава пигмента в пересчете на оксиды

Гетит	Гематит (красный)	Гематит (коричневый)
Fe ₂ O ₃ – 57.18%	Fe ₂ O ₃ – 40.04%	Fe ₂ O ₃ – 63.1%
Al ₂ O ₃ – 1.22%	Al ₂ O ₃ – 0.78%	Al ₂ O ₃ – 1.46%
SiO ₂ – 0.41%	SiO ₂ – 0.39%	SiO ₂ – 0.4%
SO ₂ – 0.097%	SO ₂ – 0.09%	CaO – 0.16%
	Cr ₂ O ₃ – 0.05%	SO ₂ – 0.1%
		MnO – 0.09%

Из диаграммы цветности видно, что изменение тона цвета в субэкваториальном климате (г. Хошимине) происходит быстрее, чем в саванном тропическом (г. Нячанге). За весь период испытаний смещение цветового тона, $-\Delta E$, в Хошимине (13.53) в два раза больше, чем в Нячанге (6.53).

Контрольные образцы ОСП при постановке на натурные испытания имели оттенок цвета, близкий к RAL Classic 1011, который описывается как коричнево-бежевый. В течение 11 мес. натуральных испытаний в саванном тропическом климате (КИС Дам Бай, г. Нячанг) оттенок покрытий сместился к RAL Classic 1004 (желто-золотой). Напротив, в условиях более экстремального субэкваториального климата (КИС Кон Зо, г. Хошимин) изменение цвета началось уже через 6 месяцев испытаний. За весь период экспозиции оттенок цвета был сопоставим RAL Classic 1004.

За период экспозиции в течение 11 мес. исследуемые образцы красного цвета визуально остались прежними.

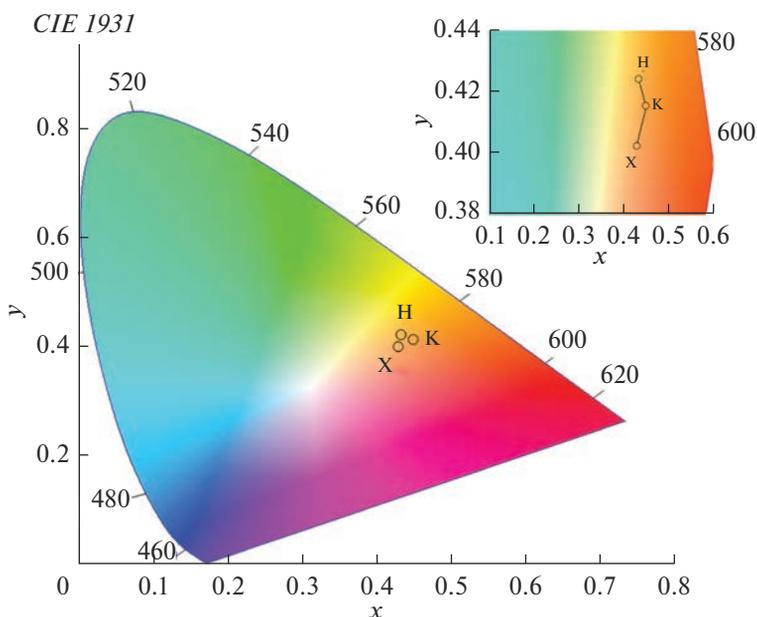


Рис. 2. Диаграмма цветности для покрытия желтого цвета. Вставка – увеличенная область расположения точек. Обозначение точек: К – контроль, Н – Нячанг, КИС Дам Бай, Х – Хошимин, КИС Кон Зо.

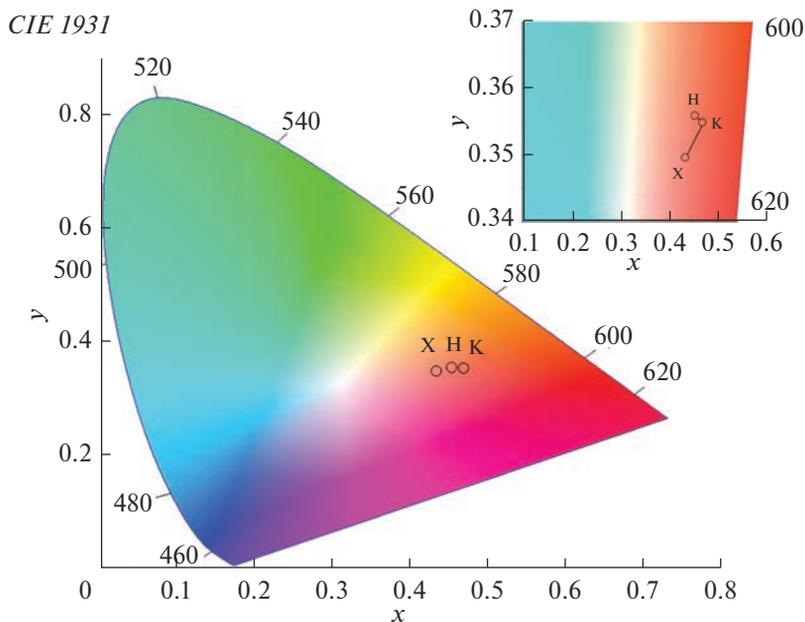


Рис. 3. Диаграмма цветности для покрытия красного цвета. Вставка – увеличенная область расположения точек. Обозначение точек: К – контроль, Н – Нячанг, КИС Дам Бай, Х – Хошимин, КИС Кон Зо.

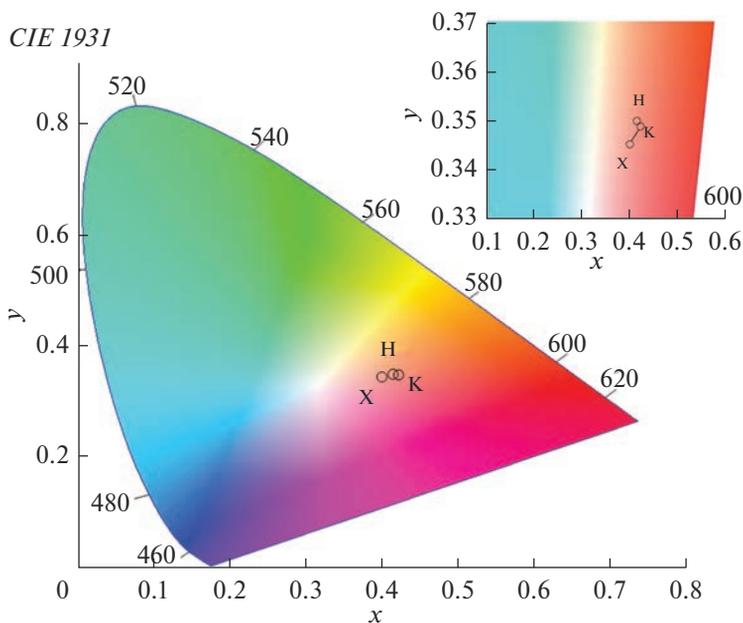


Рис. 4. Диаграмма цветности для покрытия коричневого цвета. Вставка – увеличенная область расположения точек. Обозначение точек: К – контроль, Н – Нячанг, КИС Дам Бай, Х – Хошимин, КИС Кон Зо.

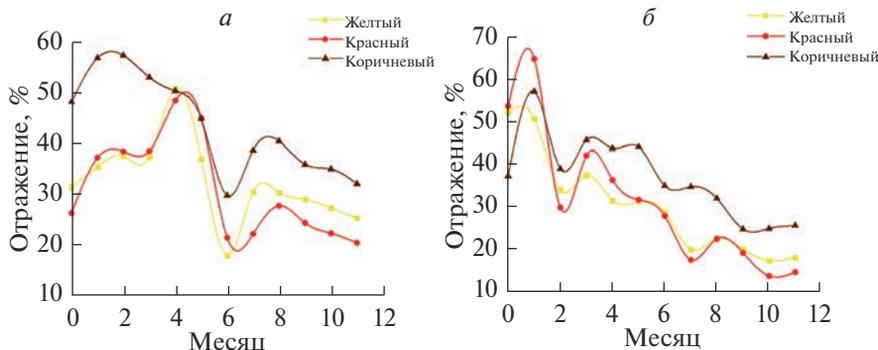


Рис. 5. Изменение блеска ОСП. Слева – г. Нячанг, КИС Дам Бай, справа – г. Хошимин, КИС Кон Зо.

Из диаграммы цветности видно, что изменение оттенка цвета в субэкваториальном климате (г. Хошимине) происходит быстрее, чем в саванном тропическом (г. Нячанге). ΔE меняется за период экспозиции в субэкваториальном климате в 2.4 раза быстрее, чем в саванном тропическом.

В начале испытаний ОСП красного цвета имели оттенок RAL Classic 8024 (бежево-коричневый). Уже после третьего месяца экспозиции в г. Нячанг оттенок сместился к RAL Classic 3033 (перламутрово-розовый). За весь период наблюдались перепады в оттенках цветов. За 11 мес. оттенок цвета остался бежево-коричневым. В г. Хошимине цвет покрытий также остался неизменным, за период испытаний были смещения по цвету.

За время проведения натуральных испытаний в течение 11 мес. на исследуемых образцах коричневого цвета визуального изменения цвета не наблюдалось.

Из диаграммы цветности видно, что изменение оттенка цвета в субэкваториальном климате (г. Хошимине) происходит быстрее, чем в саванном тропическом (г. Нячанге). ΔE за период экспозиции в субэкваториальном климате (5.6) в 3 раза больше, чем в саванном тропическом (1.8).

При постановке ОСП коричневого цвета на натурные испытания образцы имели оттенок RAL Classic 8024 (бежево-коричневый). Через 11 мес. в саванном тропическом климате исследуемых ОСП, и в субэкваториальном климате оттенок цвета остался неизменным.

Изменение блеска ОСП. Результаты изменения блеска продемонстрированы на рис. 5.

Исходя из рис. 5 видно, что потеря блеска ОСП красного цвета происходит активнее. Второе место занимают ОСП желтого цвета. Потеря блеска коричневых образцов происходит медленнее, за 11 мес. блеск сохранился на 30–40%, в зависимости от КИС. Все ОСП, находящиеся в г. Хошимине, теряют блеск быстрее, чем ОСП в г. Нячанге. Отсутствие закономерности в потере блеска ОСП можно объяснить резкими изменениями метеорологических условий (солнечной радиации и осадков).

Атмосферная стойкость ОСП. В соответствии с ГОСТ 9.407, свойства атмосферостойкого покрытия оцениваются совокупностью защитных и декоративных характеристик по балльной системе. Покрытия, проходящие натурные испытания как в г. Нячанг, так и в г. Хошимин, показали хорошие защитные свойства. Но после 11-го мес. экспозиции покрытия желтого и коричневого цвета имели АЗ 1–2 балла (точка коррозии и отдельные пузыри на площади менее 5%) что может быть связано с повышенным уровнем осадков по сравнению с предыдущими месяцами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Натурные испытания органосиликатных покрытий разной цветовой гаммы в течение 11 мес. проведены на открытых площадках станций научно-исследовательского центра “Тропцентр” (СР Вьетнам) в районах с экваториальным (КИС Кон Зо) и саванным (КИС Дам Бай) тропическим климатом. Проанализировано влияние атмосферных факторов, характерных для каждой из климатических зон, на защитные и декоративные свойства покрытий.

Объектами исследований служили органосиликатные материалы, полимерной основой которых являются кремнийорганические полимеры, а в качестве пигментов использованы природные пигменты, основной составляющей которых являлись оксиды железа разных цветов – желтого – гидроксид железа (α -FeO(OH)), в природе известен как минерал гетит, красного – оксид железа (α -Fe₂O₃), минерал гематит и коричневого – оксид железа (α -Fe₂O₃), а также минерал гематит, но отличающийся от красного цвета размером и формой частиц и наличием примесей – соединений Mn.

Атмосферостойкость покрытий оценивалась визуально, с учетом требований ГОСТ 9.407. За период испытаний на открытых площадках станций Дам Бай и Кон Зо не были замечены дефекты на покрытиях в течение 10 мес.: трещины, пузыри, сыпь, отслаивание и др., появление очагов коррозии. Разрушение поверхностного слоя – точка коррозии и отдельные пузыри на поверхности менее 5% появилось на 11-ом месяце испытаний на обеих климатических станциях. Защитные свойства оценены в 1–2 балла.

Изменение декоративных свойств (по данным оптических свойств) в процессе натурных испытаний визуально не было обнаружено. Только с помощью инструментальных исследований оптических характеристик покрытий (цвета и блеска) удалось выявить незначительные изменения оттенков цвета и общую тенденцию к уменьшению блеска в зависимости от типа климатической зоны, где они экспонировались. Уменьшение блеска связано с изменением свойств полимерной матрицы, а изменение цвета характеризует степень устойчивости пигмента в условиях тропического климата. По проведенным исследованиям можно сказать, что изменения оптических свойств в экваториальном тропическом климате происходит быстрее, вне зависимости от выбора пигмента. По совокупности проведенных испытаний можно отметить наибольшую стабильность защитно-декоративных свойств у органосиликатных покрытий красного цвета, в которых в качестве пигмента использовался природный минерал на основе гематита α -Fe₂O₃.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены за счет средств темы НИР ИХС РАН 0081-2022-0006, а также субсидии Минобрнауки РФ; атмосферные натурные испытания выполнены на базе Российско-Вьетнамского научно-исследовательского и технологического тропического центра, рентгенофлуоресцентный анализ проведен на оборудовании Университета ИТМО.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликтов интересов в отношении содержания этой статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ицко Э.Ф.* Экологические проблемы стойкости техники и материалов. Теория и практика натурных испытаний (Сб. докл. науч.-практ. конф. 29 октября–1 ноября 1996 г.). РАН. Ин-т проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцева. Субтропический испытательный центр. М. 1997. С. 126–130.
2. *Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е.В., Славин А.В.* Влияние климатических факторов тропического и умеренного климата на свойства лакокрасочных покрытий на уретановой основе // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 4. С. 24–28.

3. Красильникова Л.Н., Макарова Ю.Н., Михалев В.А., Nguyễn Văn Chi, Шилова О.А. Исследование цветовых характеристик органосиликатных покрытий с различными пигментами в условиях морского тропического климата // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 6. С. 689–696. [Krasil'nikova L.N., Makarova Y.N., Mikhalev V.A., Chi Văn Nguyễn, Shilova O.A. Study of the Color Characteristics of Organosilicate Coatings with Various Pigments Under a Tropical Marine Climate. *Glass Phys Chem*. 2021. 47. 671–675].
4. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Барина Л.Д., Белый О.В. Экологически безопасные защитные покрытия для транспорта // Вестник Российской академии наук. 2019. Т. 89. № 6. С. 593–602.
5. Семенова Л.В., Новикова Т.А., Нефедов Н.И. Климатическая стойкость и старение лакокрасочных покрытий // Авиационные материалы и технологии. № 53. М. 2014. С. 31–34.
6. Антонова М.В., Божеевалов Д.Г., Котелевец Н.А., Обухов П.В., Соколов Ю.С. Анализ влияния экстремальных климатических условий на лакокрасочные покрытия и коррозионное поведение металлов // Научный вестник МГТУ ГА. 2009. С. 105–112.
7. Николаев Е.В., Павлов М.Р., Андреева Н.П., Славин А.В., Скирта А.А. Исследование процессов старения полимерных композиционных материалов в натуральных условиях тропического климата Северной Америки. 2018. № 3–4 (20). С. 61–70.
8. Pauling L.T. *The Nature of the Chemical Bond* 3rd ed. New York Cornell Univ. Press. 1960. 664 p.
9. Морозов А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана. Дисс. ... канд. хим. наук. М. 2014. 127 с.
10. Берт Ван Хахт Г. Диоксид титана TITPURE R-931 – оптимальное решение проблемы повышения укрывистости лкм для матовых покрытий // Лакокрасочная промышленность. 2008. № 1 С. 20–23.
11. Rochelle M. Cornell, Udo Schwertman. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd, Completely Revised and Extended Edition. 2004. 703 p.
12. Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Красильникова Л.Н., Милюткина П.А., Шилова О.А. Теплостойкие защитные органосиликатные покрытия для атомной энергетики // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 444–448. [Buslaev G.S., Kochina T.A., Krasil'nikova L.N., Milyutina P.A., Shilova O.A., Heat-Resistant Protective Organosilicate Coatings for Nuclear Energy // *Glass Phys Chem*. 2020. 46 (4). 357–359].
13. Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. СПб. Профессия. 2010. 220 с.
14. Кочергин А.В., Краснойбай Н.Г. Состояние рынка железистых пигментов и пигментированных наполнителей и перспективы использования природного сырья // ЛКМ. 2003. № 1. С. 3–14.
15. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. СПб.: АНО НПО Профессионал, 2005. Ч. II. 1142 с.
16. Libor Machala, Jirí Tucek, Radek Zboril Polymorphous Transformations of Nanometric Iron(III) Oxide: A Review // *Chemistry of Materials*. 2011. P. 3255–3272.
17. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 38–52.
18. Нонг Куок Куанг, Нгуен Ван Чьеу, Май Ван Минь, Фан Ба Ты, Нгуен Ван Чи, Донг Ван Кьен, Ле Хонг Куан, Као Ньят Линь, Ануфриев Н.Г. Результаты натурных испытаний лакокрасочных покрытий для прибрежных сооружений и судов в тропическом климате Вьетнама // Журн. Практика Противокоррозионной Защиты. 2021. Т. 26. № 1. С. 17–27.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

АНАЛИЗ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ
КАОЛИНИТА ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ© 2023 г. Ю. А. Аликина¹, *, О. Ю. Голубева¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Проведен анализ данных рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии синтетических алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной степенью кристалличности. Образцы были получены в гидротермальных условиях в щелочной и нейтральной средах с различной продолжительностью синтеза. Показано, что с увеличением времени синтеза наблюдается постепенный переход аморфной фазы в кристаллическую, что отражается на ИК-спектрах смещением полос, связанных с колебаниями групп в октаэдрических и тетраэдрических сетках. Первая полоса валентных колебаний гидроксильных групп при 3628 см^{-1} появляется через трое суток гидротермальной обработки в нейтральной среде, а в щелочных условиях при той же длительности обработки наблюдаются еще две полосы при 3687 и 3668 см^{-1} . Обнаруженные изменения в ИК-спектрах соответствуют появлению характеристических рентгеновских отражений галлуазита по данным РФА. Таким образом, ИК-спектроскопия может быть рассмотрена как метод качественной оценки степени кристалличности.

Ключевые слова: алюмосиликаты, каолинит, галлуазит, гидротермальный синтез, ИК-спектры

DOI: 10.31857/S0132665123600309, **EDN:** ENAWKG

Алюмосиликаты подгруппы каолинита имеют общий состав $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ и представлены следующими поли типами: каолинит, диккит, накрит и галлуазит-7 Å (дегидратированный галлуазит). Данные минералы относятся к слоистым силикатам структурного типа 1 : 1 и состоят из одной тетраэдрической кремнекислородной и одной октаэдрической алюминий-кислородно-гидроксильной сетки. Поли типы отличаются различным расположением октаэдрических позиций в соседних слоях [1, 2]. Галлуазит-10 Å (гидратированный галлуазит) с составом $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также относится к подгруппе каолинита.

Инфракрасная спектроскопия является ценным инструментом не только для изучения различных упорядоченных и неупорядоченных поли типов данных алюмосиликатов, но и для понимания механизма кристаллизации каолинитов [3, 4].

В данной работе показаны различия в ИК-спектрах синтетических образцов галлуазита в зависимости от длительности гидротермальной обработки и степени их кристалличности.

Синтез алюмосиликатов подгруппы каолинита проводили путем гидротермальной обработки аморфного геля состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при температуре 220°C в течение 1, 3 и 7 сут. В качестве реакционной среды были выбраны раствор гидроксида натрия с

pH 12 и деионизированная вода (pH 7). Полученные продукты кристаллизации промывали и сушили при 100°C в течение 12 ч. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Corporation, SmartLab 3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы – 40 кВ/40 мА; полупроводниковый точечный детектор (0D) – линейный (1D), θ - θ геометрия, диапазон измерений $2\theta = 5^\circ$ – 70° (шаг $2\theta = 0.01^\circ$). ИК-спектроскопия была выполнена на инфракрасном спектрометре Shimadzu IRTracer-100 с Фурье-преобразованием при комнатной температуре (Shimadzu Corporation, Киото, Япония). Все спектры получены за 50 сканирований в диапазоне от 4000 до 350 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Образцы для измерений были изготовлены прессованием исследуемых порошков с KBr в вакууме. Концентрация образца в KBr составляла 1 мас. %.

Как было показано ранее [5], обработка гелей состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ при температуре 220°C способствует кристаллизации алюмосиликатов со структурой галлуазита со смешанной морфологией частиц. В течение 1–2 сут синтеза первичной морфологией частиц являются тонкие слои. По мере увеличения времени кристаллизации между слоями образуются отдельные сферические частицы со средним диаметром менее 200 нм. С дальнейшим увеличением продолжительности синтеза диаметр сфер постепенно возрастал и достиг 200–500 нм (220°C, 7 сут), при этом в небольшом количестве стали появляться пластины, а тонкие слои исчезли. Преобладающая морфология частиц, синтезированных в среде NaOH (pH 12), имеет сферическую форму с диаметром порядка 70–150 нм, который с течением времени не менялся [6].

Согласно дифрактограммам, приведенным на рис. 1, в нейтральной среде кристаллическая фаза начинает формироваться спустя 1 сут гидротермальной обработки, при этом базальный рефлекс (001) отсутствует, остальные выражены крайне слабо и имеют вид широких полос. Через трое суток на дифракционной картине образцов наблюдаются рентгеновские отражения при 7.17 и 3.57 Å, характерные для минералов подгруппы каолинита [7]. Преобладающие рефлексы обнаружены при $2\theta = 11.8^\circ$ – 12.0° , 20.07° , 24.9° , 35.1° , 38.1° , 55.08° и 62.2° , что соответствует плоскостям (001), (100), (002), (110), (003), (210) и (300). Интенсивность и отчетливость характеристических рефлексов со временем увеличилась, что, вероятно, связано с появлением частиц с пластинчатой морфологией. Таким образом, через 7 сут был получен хорошо закристаллизованный галлуазит. По дифрактограммам образцов, полученных при pH 12 (рис. 1б) можно заключить, что кристаллизация в щелочной среде происходит быстрее, чем в нейтральной, рефлекс (001) появляется уже спустя 1 сут синтеза, а хорошо закристаллизованные алюмосиликаты можно получить уже через 3 сут термообработки.

На ИК-спектрах (рис. 2а) полученных алюмосиликатов можно наблюдать сужение и постепенное смещение в сторону меньших волновых чисел полосы колебания Si–O. Так, у исходного геля она находится при 445 см^{-1} , у образца, синтезированного в течение 7 сут – при 430 см^{-1} , что в некоторой степени отражает упорядочивание кремнекислородных сеток [4]. Для полосы колебания Si–O–Si отмечается обратное явление, с течением времени происходит смещение в ближневолновую область с 460 до 470 см^{-1} (табл. 1).

Полоса, отнесенная к внутриволновым деформационным колебаниям Si–O–Al^{VI} (Al^{VI} – алюминий в октаэдрическом положении) при 567 см^{-1} (1 сут), с течением времени сместилась в область 544 см^{-1} (7 сут). Также, спустя 7 сут синтеза появилась полоса при 689 см^{-1} (деформационное колебание Si–O), а полосы при 544, 471 и 434 см^{-1} стали более отчетливыми. Таким образом, интенсивность данных полос возрастает с увеличением времени синтеза и соответствует степени упорядоченности галлуазита, что согласуется с данными рентгенофазового анализа [8].

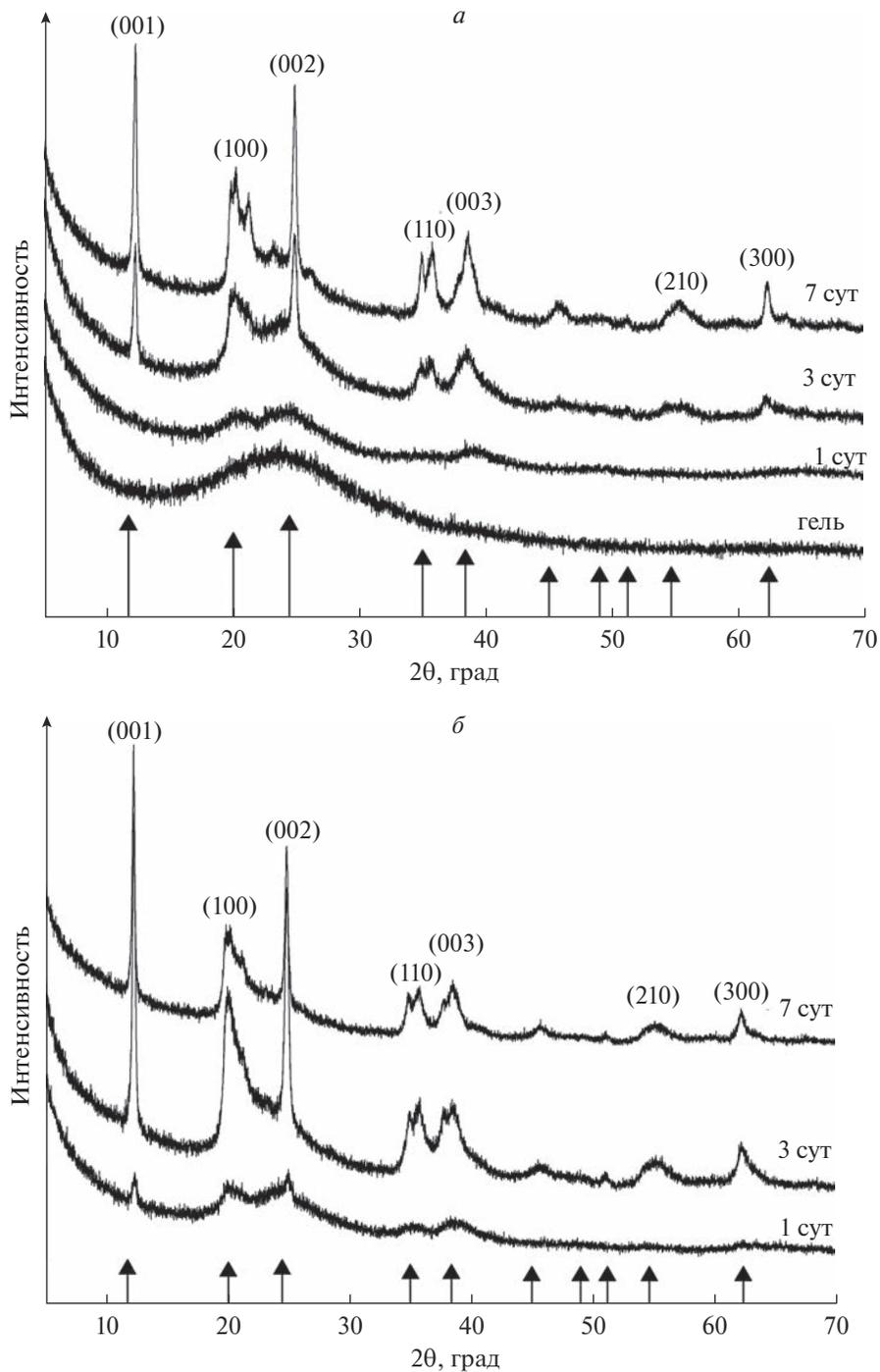


Рис. 1. Дифрактограммы синтетических алюмосиликатов, полученных в различных условиях: в нейтральной среде (а), в щелочной (рН 12) (б).

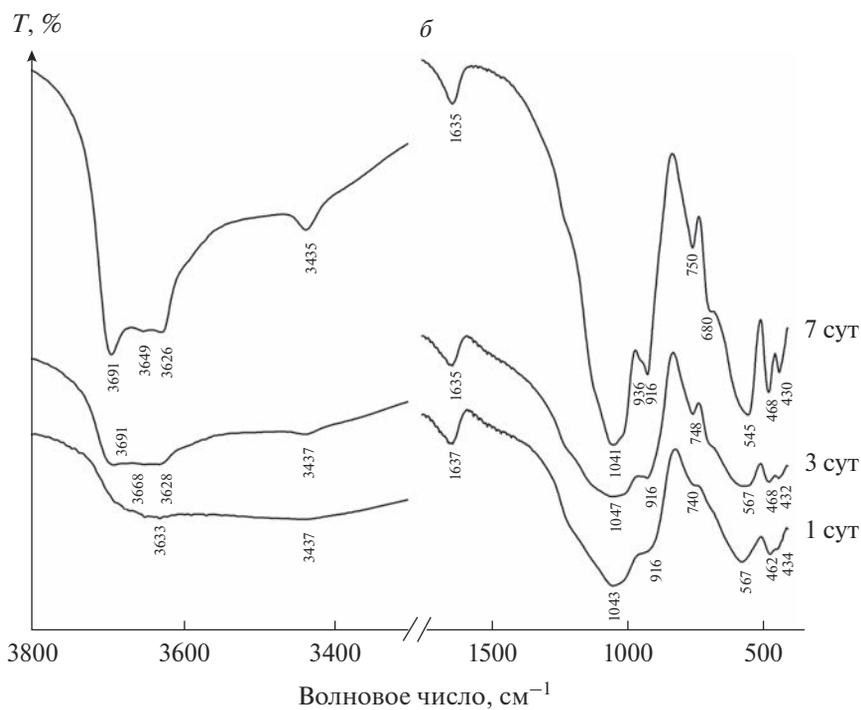
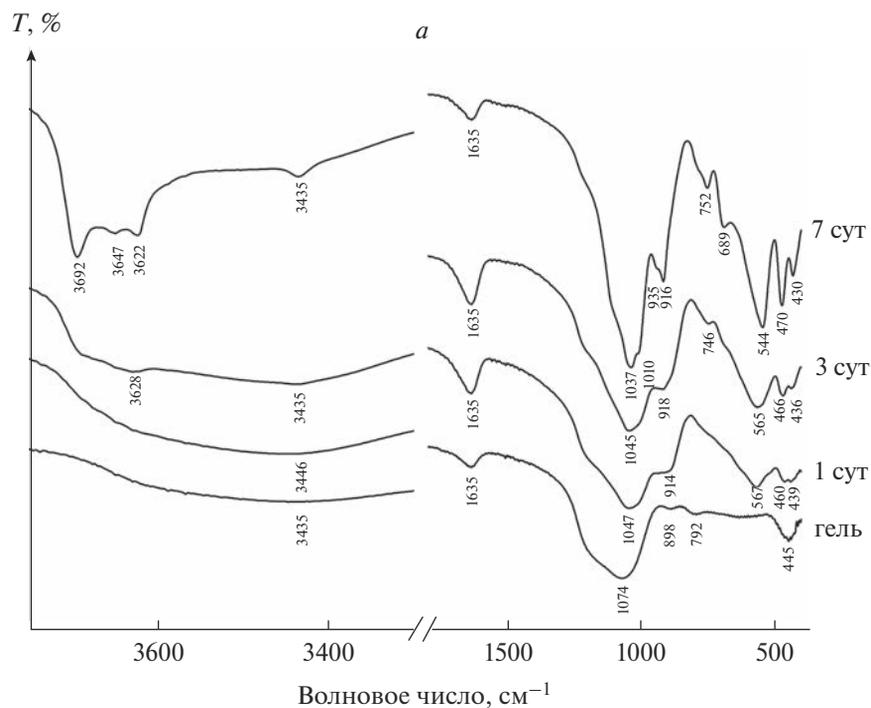


Рис. 2. ИК-спектры синтетических алюмосиликатов, полученных в различных условиях: в нейтральной среде (*a*), в щелочной (рН 12) (*б*).

Таблица 1. Волновые числа и соответствующие им группы в спектрах синтетических образцов и природного галлуазита

Группа	Исходный гель	Синтез в pH 7			Синтез в pH 12			Природный галлуазит
		1 сут	3 сут	7 сут	1 сут	3 сут	7 сут	
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	445	439	439	430	434	432	430	435
$\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$		460	460	470	462	468	468	466
$\delta(\text{Al}-\text{O}-\text{Si})$	—	567	567	544	567	567	545	538
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	—	—	—	689	—	—	680	688
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	—	—	—	752	740	748	750	754
$\delta(\text{Si}-\text{O})$	792	—	—	—	—	—	—	790
$\delta(\text{OH}_{\text{in}})$	898	914	914	916	916	916	916	912
$\delta(\text{OH}_{\text{in-s}})$	—	—	—	935	—	—	935	938
$\nu(\text{Si}-\text{O})$	—	—	—	1010	—	—	—	—
$\nu(\text{Si}-\text{O})$	1074	1047	1047	1037	1043	1047	1041	1058
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	1635	1635	1635	1635	1645	1635	1635	1647
OH	3435	3446	3446	3435	3437	3437	3435	—
$\nu_4(\text{OH}_{\text{in}})$	—	—	—	3622	3633	3628	3626	3622
$\nu_3(\text{OH}_{\text{in-s}})$	—	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_2(\text{OH}_{\text{in-s}})$	—	—	—	3647	—	3668	3649	—
$\nu_1(\text{OH}_{\text{in-s}})$	—	—	—	3692	—	3687	3691	3695

Полоса деформационного колебания Si—O при 740 см^{-1} для образцов, синтезированных в нейтральной среде появляется только на 7 сут синтеза, а для алюмосиликатов, полученных при pH 12 уже спустя 1 сут.

Полосы при 915 и 935 см^{-1} относятся к $\text{Al}_2\text{O}-\text{H}$ и возникают из-за колебаний внутренней поверхности OH. Интенсивность полосы 915 см^{-1} увеличивалась со временем обработки, а 935 см^{-1} отмечается только у образца 7 сут. Полоса при 1047 см^{-1} (валентные антисимметричные колебания Si—O) с течением времени стала более отчетливой и сместилась в область 1037 см^{-1} , сформировалась вторая полоса при 1010 см^{-1} . Широкие полосы, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям OH адсорбированной воды, не смещаются и у всех образцов находятся в области 3435 и 1630 см^{-1} соответственно [9].

Только спустя трое суток гидротермального синтеза в нейтральной среде появилась выраженная полоса при 3628 см^{-1} , характеризующая валентные колебания одиночных внутренних гидроксильных групп (OH_{in}), связанных с октаэдрическими катионами. В щелочных условиях при той же длительности обработки наблюдались еще две полосы при 3687 и 3668 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями неэквивалентных OH-групп внутренней поверхности, расположенных на диоктаэдрической сетке. Появление полос гидроксильных групп между 3700 и 3620 см^{-1} зависит от степени упорядоченности и кристаллического совершенства [10].

Представленные результаты показывают корреляцию данных, полученных методом рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Установлено, что формирование алюмосиликатов со структурой галлуазита происходит за более короткий срок в щелочных условиях (pH 12), что выражается наличием всех полос валентных колебаний гидроксильных групп.

Таким образом, различия в положении и разрешенности полос на ИК-спектрах алюмосиликатов подгруппы каолинита могут служить качественным критерием их кристалличности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (тема № 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bish D.L.* Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K // *Clays and Clay Minerals*. 1993. V. 41. P. 738–744
2. *Murray H.H., Bundy W.M., Harvey C.C.* Kaolin Genesis and Utilization, Special Publication No. 1. USA, Colorado: The Clay Minerals Society. 1993. P. 25–42.
3. *Drits V.A., Zviagina B.B., Sakharov B.A.* New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites // *Clays Clay Miner.* 2021. V. 69. P. 366–388.
4. *Ryu K.W., Jang Y.N., Chae S.C.* Hydrothermal Synthesis of Kaolinite and its Formation Mechanism // *Clays and Clay Minerals*. 2010. V. 58. P. 44–51.
5. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Kalashnikova T.A.* Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Applied Clay Science*. 2020. V. 199. 105879.
6. *Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Khamova T.V., Vladimirova E.V., Shamova O.V.* Aluminosilicate Nanosponges: Synthesis, Properties, and Application Prospects // *Inorganic Chemistry*. 2021. V. 60. № 22. P. 17008–17018.
7. *Dixon J.B., McKee T.R.* Internal and external morphology of tubular and spheroidal halloysite particles // *Clays and Clay Minerals*. 1974. V. 22. P. 127–137.
8. *Yuan J., Yang J., Ma H., Su S., Chang Q., Komarneni S.* Hydrothermal synthesis of nano-kaolinite from K-feldspar // *Ceramics International*. 2018. V. 44. № 13. P. 15611–15617.
9. *Kloprogge J.T.* Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications. Switzerland: Springer. 2019. 434 p.
10. *Farmer V.C.* The Infrared Spectra of Minerals: Monograph 4. London: Mineralogical Society. 1974. 539 p.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЦЕОЛИТОВ В МОДЕЛЬНЫХ
БИОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ© 2023 г. Н. Ю. Ульянова¹, *, Е. Ю. Бразовская¹, О. Ю. Голубева¹¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия***e-mail: ternovayanatali@gmail.com*

Поступила в редакцию 23.05.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Проведено исследование стабильности синтетических и природных цеолитов в модельных биологических средах, имитирующих среду желудка (рН 1.8), плазму крови (рН 6.9) и кишечника (рН 8). Изучено влияние длительного воздействия (до 7 сут) биологических сред на кристаллическую структуру цеолитов Beta, Rho, Y и клиноптилолита. Степень деградации кристаллической структуры цеолитов контролировали с помощью рентгенофазового анализа. На основании полученных результатов сделаны выводы о перспективах применения синтетических и природных цеолитов в качестве носителей лекарственных препаратов.

Ключевые слова: цеолиты, стабильность, деградация, синтетическая биологическая жидкость, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0132665123600310, **EDN:** EMYKWB

Широкий спектр применения цеолитов в экологии, медицине и катализе обусловлен их адсорбционными, ионообменными и кислотно-основными свойствами. Отличаясь высокой стабильностью, большой площадью поверхности и способностью инкапсулировать и удерживать лекарственные вещества, цеолиты при этом обладают хорошей биосовместимостью. Благодаря чему многие цеолиты находят все большее применение в биомедицинской области [1–4]. Актуальные работы по изучению возможностей применения цеолитов в медицине описывают их использование для удаления токсинов из жидкостей организма в качестве носителей лекарственных средств [5–10] и раневых покрытий [11].

Существует несколько способов введения полученных лекарственных комплексов: пероральный – введение препаратов осуществляется через желудочно-кишечный тракт и парентеральный, то есть инъекционное введение препарата в кровоток. Пероральный путь на сегодняшний день является наиболее распространенным путем доставки лекарственных средств в желудочно-кишечный тракт [12, 13].

Адресное нацеливание лекарственных средств на желудок или тонкий кишечник может достигаться с помощью рН-зависимых матриц, к которым как раз и относятся цеолиты. Наличие развитой поверхности и большого количества различных функциональных групп позволяют “настраивать” свойства поверхности цеолитов под конкретные задачи. Матрица требуется для защиты лекарственных препаратов от неблагоприятных условий желудочно-кишечного тракта (например, желудочного сока,

желчных кислот и биодеградации), а также для лекарственных средств, которые могут вызывать раздражение слизистой оболочки желудка [14–16].

При выборе подходящей матрицы важное значение имеют ее физико-химические свойства: химический состав, свойства поверхности, размер и форма частиц, способ введения, дозы, а также стабильность матриц в условиях, в которых они будут использоваться. В литературе отсутствуют экспериментальные работы по исследованию стабильности природных и синтетических цеолитов в биологических жидкостях, а также по изучению изменений, которые претерпевает цеолитная структура, попадая в жидкости организма. Таким образом, целью работы являлось изучение стабильности различных типов цеолитов в модельных биологических средах.

В данной работе, варьируя значения pH, характерные для различных сред организма, готовили синтетическую биологическую жидкость (СБЖ) по методике, описанной в [17]. Для имитации физиологической среды было выбрано значение pH 6.9, что соответствует значению pH плазмы крови человека. Кислую среду, моделирующую среду желудка, готовили с помощью водного раствора соляной кислоты с pH 1.8. Щелочная среда с pH 8, соответствующая среде в кишечнике, была получена подщелачиванием воды гидроксидом натрия.

Синтез цеолитов проводили в гидротермальных условиях по отработанным методикам, использованным в работах [18, 19], из гелей соответствующих составов. Синтезированные цеолиты Rho, Beta, Y были сначала прокалены с целью удаления остатков органических молекул и сорбированной воды из пор цеолитов, а затем переведены в водородную форму и обозначены как H-Beta, H-Rho и H-Y [20]. Клиноптилолит Шивиртуйского месторождения (КЛ) исследовали в исходной форме, поскольку в работах по изучению сорбционных и ионообменных свойств используют природный цеолит в катионной форме.

Навески предварительно высушенных цеолитов H-Beta, H-Rho, H-Y и КЛ массой 400 мг помещали в стеклянные бюксы, в которые заливали по 40 мл модельного биологического раствора. Бюксы с образцами выдерживали в термостате при температуре 37°C в течение 7 сут. Затем образцы фильтровали. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на порошковом дифрактометре Rigaku Corporation, SmartLab 3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы – 40 кВ/40 мА; полупроводниковый точечный детектор (0D) – линейный (1D), Геометрия θ – θ , $2\theta = 5^\circ$ – 55° , (шаг $2\theta = 0.01^\circ$)).

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы цеолитов после недельной обработки растворами, моделирующими биологические жидкости. Результаты показывают, что исследуемые цеолиты имеют различную стабильность в зависимости от pH среды, в которой они находятся. Для ряда цеолитов можно наблюдать уменьшение интенсивностей относительно их исходных водородных форм, что свидетельствует о частичном или полном разрушении их кристаллической решетки.

Наибольшее влияние на стабильность цеолитов оказывает среда, имитирующая среду желудка со значениями pH 1.8. Относительная кристалличность цеолитов уменьшается в ряду H-Rho > КЛ > H-Beta > H-Y до 31, 20, 12 и 0% соответственно. Наименее стабильным в кислой среде является цеолит H-Y. Его кристаллическая структура полностью разрушается и на рентгенограмме (рис. 1в, IV) наблюдается только аморфная фаза. Это может быть связано с тем, что цеолит Y синтезирован без использования органических темплатов, от которых может зависеть стабильность цеолитов. Такие цеолиты обычно имеют низкие значения силикатного модуля, который и обеспечивает устойчивость цеолитов к кислотам. При этом цеолит H-Y имеет наименьшую степень деградации, то есть проявляет наибольшую устойчивость к щелочной среде и СБЖ. Интенсивность его пиков на рентгенограмме остается без изменений. Устойчивость же к щелочной среде также объясняется низкими значениями силикатного модуля цеолита, так как на поверхности присутствуют небольшое коли-

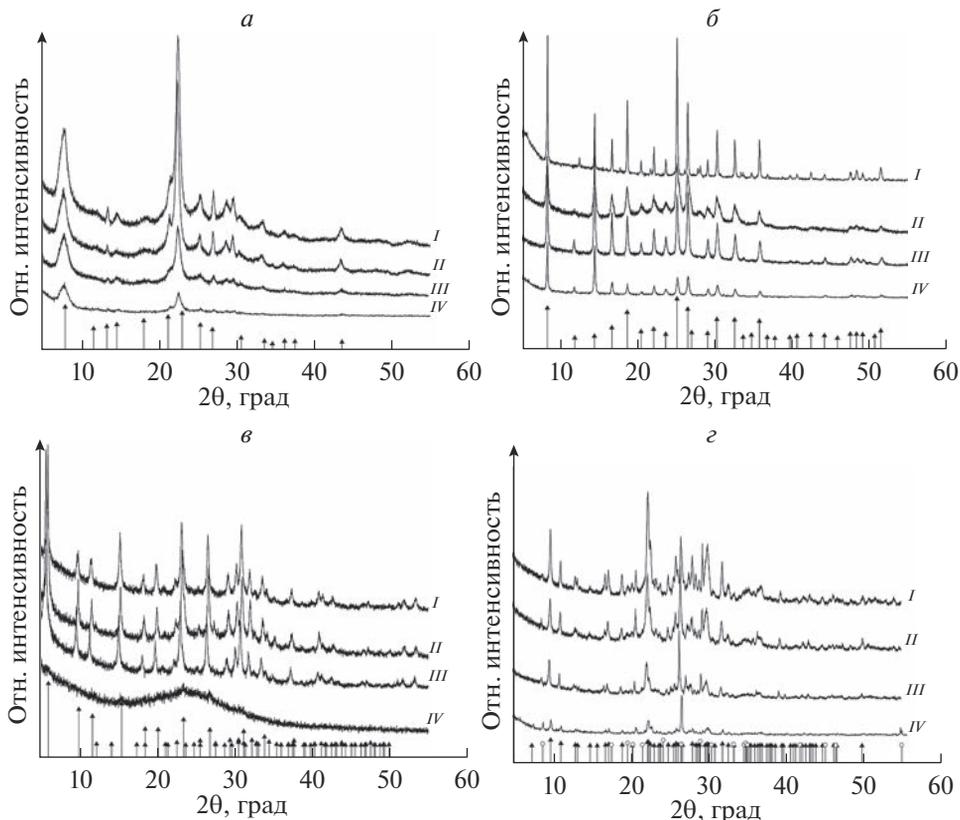


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов цеолитов, обработанных в модельных биологических средах в течение 7 сут: H-Beta (*a*), H-Rho (*б*), H-Y (*в*), КЛ (*з*). ▲ – штрих-диаграммы стандартов цеолитов Beta, Rho, Y, K; ○ – иллит. I – исходный цеолит, II – цеолит, обработанный в среде с pH 6.9, III – цеолит, обработанный в среде с pH 8, IV – цеолит, обработанный в среде с pH 1.8.

чество кремния, доступного для выщелачивания. В щелочной среде на 76% снижается относительная кристалличность у цеолита H-Beta и на 50% у цеолитов H-Rho и КЛ. Обработка цеолитов в среде СБЖ показывает, что все исследуемые цеолиты сохраняют свою кристаллическую структуру.

Способность цеолитов сохранять стабильность в возможных условиях их использования является одной из предпосылок для их использования в качестве носителей для доставки лекарственных препаратов с пролонгированным выходом. По результатам исследования можно сделать вывод, что цеолиты H-Beta, H-Rho, H-Y и КЛ остаются стабильными в модельных биологических средах кишечника и крови и могут быть использованы для дальнейших исследований в качестве носителей лекарственных препаратов. В зависимости от конкретной задачи (необходимости высвобождения лекарственного препарата в кислой или щелочной среде) может быть подобрана оптимальная цеолитная матрица.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН (тема № 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bacakova L., Vandrovцова M., Kopova I., Jirka I.* Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review // *Biomater. Sci.* 2018. V. 6 № 5. P. 974–989.
2. *Vallet-Regí M., Colilla M., Izquierdo-Barba I., Manzano M.* Mesoporous silica nanoparticles for drug delivery: current insights // *Molecules.* 2018. V. 23. № 1. P. 47.
3. *Trewyn B.G., Giri S., Slowing I.I., Lin V.S.Y.* Mesoporous silica nanoparticle based controlled release, drug delivery, and biosensor systems // *Chem. Commun.* 2000. V. 31. P. 3236–3245.
4. *Rimoli M.G., Rabaioli M.R., Melisi D., Curcio A., Mondello S., Mirabelli R.* Synthetic zeolites as a new tool for drug delivery // *J. Biomed Mater. Res. A.* 2008. V. 87. P. 156–164.
5. *Kontogiannidou E.* In vitro and ex vivo assessment of microporous Faujasite zeolite (NaX-FAU) as a carrier for the oral delivery of danazol // *J. Drug Delivery Sci. Technol.* 2019. V. 51. P. 177–184.
6. *Golubeva O.Yu., Brazovskaya E.Y., Alikina Y.A., D'yachenko S., Zhernovoi A.* Synthesis and study of nanocomposites based on beta zeolite and magnetite for targeted drug delivery // *Glass Physics and Chemistry.* 2019. V. 45 № 1. P. 66–73.
7. *Koubaisy B., Toufaily J., Yaseen Z., Daou T.J., Jradi S., Hamieh T.* Adsorption of uremic toxins over dealuminated zeolites // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2017. V. 35. № 1. P. 3–19.
8. *Cheah W.K., Ishikawa K., Othman R., Yeoh F.Y.* Nanoporous biomaterials for uremic toxin adsorption in artificial kidney systems: a review // *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* 2017. V. 105. № 5. P. 1232–124.
9. *Ульянова Н.Ю., Куриленко Л.Н., Шамова О.В., Орлов Д.С., Голубева О.Ю.* Гемолитическая активность и сорбционная способность наночастиц цеолита ВЕТА // *Физика и химия стекла.* 2020. Т. 46. № 2. С. 174–183.
10. *Souza I.M.S., García-Villén F., Viseras C., Perger S.B.C.* Zeolites as Ingredients of Medicinal Products // *Pharmaceutics.* 2023. V. 15. № 5. P. 1352.
11. *Widder K.J., Senyei A.E., Scarpelli D.G.* Magnetic microspheres: a model system for site specific drug delivery in vivo // *Experimental Biology and Medicine.* 1978. V. 158. № 2. P. 141–146.
12. *Shreya A.B., Raut S.Y., Managuli R.S., Udupa N., Mutalik S.* Active Targeting of Drugs and Bioactive Molecules via Oral Administration by Ligand-Conjugated Lipidic Nanocarriers: Recent Advances // *AAPS PharmSciTech.* 2018. V. 20. № 1. P. 15.
13. *Homayun B., Lin X., Choi H.J.* Challenges and Recent Progress in Oral Drug Delivery Systems for Biopharmaceuticals // *Pharmaceutics.* 2019. V. 11. № 3. P. 129.
14. *Rouge N., Buri P., Doelker E.* Drug absorption sites in the gastrointestinal tract and dosage forms for site-specific delivery // *Int. J. Pharmaceut.* 1996. V. 136. P. 117–139.
15. *Thakral S., Thakral N.K., Majumdar D.K.* Eudragit: a technology evaluation // *Expert Opin. Drug Deliv.* 2013. V. 10. № 1. P. 131–149.
16. *Liu L., Yao W., Rao Y., Lu X., Gao J.* PH-Responsive carriers for oral drug delivery: challenges and opportunities of current platforms // *Drug Delivery.* 2017. V. 24 № 1. P. 569–581.
17. *Tas A.C., A Cuneyt Tas.* Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37°C in synthetic body fluids // *Biomaterials.* 2000. V. 21. № 14. P. 1429–1438.
18. *Tang T., Zhang L., Dong H., Fang Z., Yu Q., Tang T.* The Royal Society of Chemistry 2017 // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 7711–7717.
19. *Robson H.* Verified synthesis of zeolitic materials. Amsterdam: Elsevier, 2016.
20. *Golubeva O.Yu., Ul'yanova N.Yu.*, Stabilization of silver nanoparticles and clusters in porous zeolite matrices with Rho, Beta, and Paulingite structures // *Glass Physics and Chemistry.* 2015. V. 41. № 5. P. 537–544.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Vi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ © 2023 г. А. П. Шаблинский^{1, 2, *}, С. Н. Волков^{1, 3}, Р. С. Бубнова^{1, 2}, С. К. Филатов²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Санкт-Петербургский государственный университет, ИноЗ, каф. Кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия³Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ “Кольский научный
центр РАН”, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: shablinskii.andrey@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2023 г.

После доработки 06.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

В статье представлены результаты расшифровки и уточнения кристаллической структуры твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Vi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$. Уточнено распределение катионов по позициям, которое показало, что Sr входит в наименьшие позиции M3 и M1, Ba входит в позиции M1 и M2, а Vi во все три крупные катионные позиции. Проведено сопоставление кристаллической структуры $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Vi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ с конечными членами ряда твердых растворов $\text{SrVi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{BaVi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$.

Ключевые слова: бораты, твердый раствор, кристаллическая структура, разупорядочение, оксобораты

DOI: 10.31857/S0132665123600553, EDN: ERTBWI

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельные источники освещения играют важную роль в повседневной жизни, например, светодиоды белого свечения (wLED) являются наиболее популярными источниками освещения благодаря сочетанию уникальных свойств, таких как хороший индекс цветопередачи, высокая эффективность люминесценции, длительный срок службы, энергосбережение и экологичность [1–3]. Одними из наиболее востребованных материалов для фотолюминесценции и лазерных приложений являются бораты.

Бораты с формулой $\text{AVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), сходные по своей кристаллической структуре образуют семейство перспективных фотолуминофоров, таких как $\text{CaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$, $\text{SrVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SrVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} , $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ [4–8].

Кристаллическая структура бората $\text{SrVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ была расшифрована в [9], и кристаллизуется в пространственной группе $P6_3$ ($a = 9.1404(4)$, $c = 13.0808(6)$ Å). Нами была расшифрована кристаллическая структура бората $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($P6_3$, $a = 5.3378(8)$, $c = 13.583(2)$ Å) и исследовано кристаллическое строение и термическое расширение ряда твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Vi}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Поскольку в структуре есть атом кислорода, не связанный с бором, а атомы бора имеют треугольную координацию, то эти кристаллохимические особенности можно подчеркнуть записью формулы данных боратов как $\text{SrVi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{BaVi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ [10]. Кристаллическая структура $\text{SrVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ является сверхструктурой по отношению к $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Было установлено, что при концен-

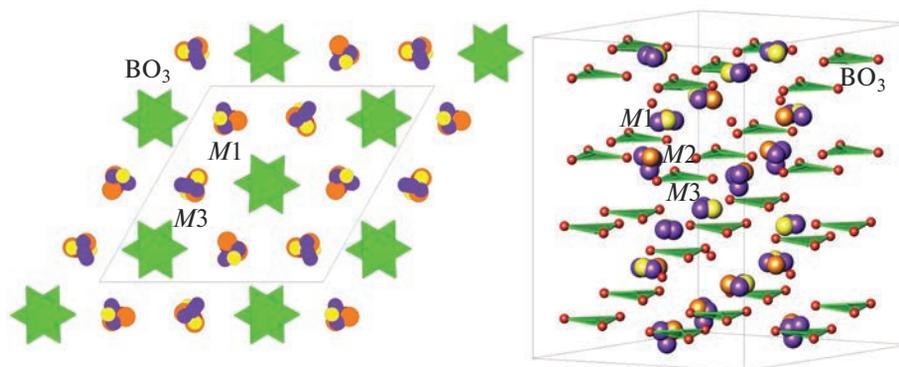


Рис. 1. Кристаллическая структура твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ в проекции ab (слева) и ac (справа). Фиолетовыми шариками обозначены атомы Bi , а оранжевыми, желтыми и красными атомы Ba , Sr и O соответственно.

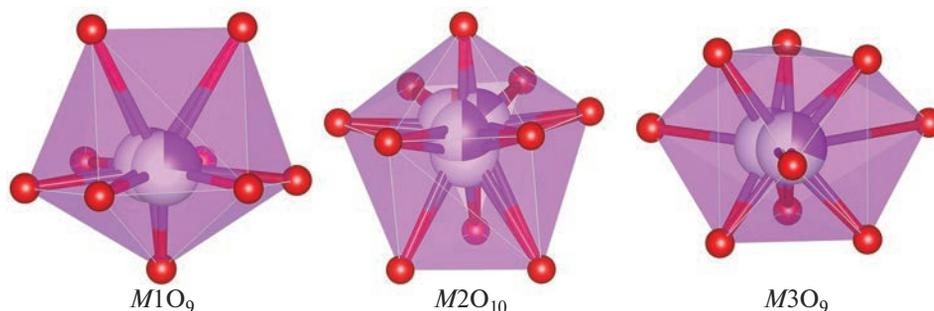


Рис. 2. Полиэдры $M1O_9$, $M2O_{10}$ и $M3O_9$ в кристаллической структуре твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$.

трации $x = 0.65$ происходит несмесимость твердых растворов, сопровождающаяся сокращением параметра a элементарной ячейки в $\sqrt{3}$ раз [10]. Стоит отметить, что структура $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ является упорядоченной, а в структуре бората $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ крупные катионы Ba и Bi разупорядочены по трем позициям $M1$, $M2$ и $M3$.

В данной работе нами впервые расшифрована и уточнена кристаллическая структура твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$, изучено распределение катионов по позициям в кристаллической структуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Исходными реагентами для синтеза являлись Bi_2O_3 , BaCO_3 , SrCO_3 (все “ос. ч.”) и H_3BO_3 (“х. ч.”). Стехиометричную смесь прессовали в таблетки, а затем расплавляли в Pt тигле при температуре 900°C . Полученный расплав выливали на стальную плиту, а затем кристаллизовали при температуре 500°C в течение 7 ч. Монокристаллы для исследования отбирались под микроскопом МБС-10.

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия монокристалльного эксперимента для твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$

Химическая формула	$\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.50}\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$
M_r	664.06
Сингония, пр. гр.	Гексагональная, $P6_3$
Температура (К)	293
a, c (Å)	9.1937 (14), 13.299 (3)
V (Å ³)	973.5 (3)
Z	6
Излучение	MoK_α
μ (mm ⁻¹)	61.18
Размер кристалла (мм)	0.04 × 0.10 × 0.06
Дифрактометр	Bruker Smart APEX II
Измеренные, независимые и наблюдаемые [$I > 2\sigma(I)$] рефлексy	6961, 6961, 3155
R_{int}	0.042
$(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}}$ (Å ⁻¹)	0.735
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.054, 0.181, 1.46
Независимые рефлексy	6961
Уточняемые параметры	85

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Bruker Smart APEX II с использованием монохроматизированного MoK_α -излучения. Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов. Массив интенсивностей был проинтегрирован, затем вводились поправки на фактор Лоренца, поляризацию и фоновое излучение с использованием программ APEX. Поправка на поглощение введена в программе SADABS. Структура решена методом изменения знака заряда (charge flipping) и уточнены в программе Jana 2006 [11]. Кристаллографические данные и условия эксперимента приведены в табл. 1, координаты атомов и изотропные/эквивалентные параметры атомных смещений – в табл. 2, избранные длины связей – в табл. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура. Кристаллическая структура содержит шесть симметрично независимых борокислородных треугольников VO_3 , три позиции для крупных катионов $M1$, $M2$ и $M3$, и одну позицию для атома кислорода несвязанного с бором. Позиция $M1$ расщеплена на Sr, Ba и две Bi подпозиции, позиция $M2$ расщеплена на Ba и три Bi подпозиции, а позиция $M3$ на две Bi и Sr подпозиции. Величина расщепления колеблется от 0.40 до 0.49 Å. Позиции $M1$ и $M2$ координированы восемью и десятью атомами кислорода соответственно, с длинами связей $M1\text{—O}$ от 2.28 до 3.22 Å и длинами связей $M2\text{—O}$ от 2.19 до 3.43 Å. Позиция $M3$ координирована девятью атомами кислорода с длинами связей 1.99–3.33 Å.

Кристаллическая структура состоит из изолированных радикалов VO_3 , расположенных в плоскости ab . Данные борокислородные треугольники связываются по вершинам с полиэдрами $M1\text{O}_{10}$, $M2\text{O}_{10}$ и $M3\text{O}_9$, и формируют слои $\{\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7\}_\infty$. “Дополнительный” атом кислорода формирует пять связей O—M , и образует O—M полиэдр.

Анализ кристаллической структуры твердого раствора $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ показывает, что она оказывается неожиданно сильно разупорядоченной, особенно по срав-

Таблица 2. Координаты атомов, изотропные/эквивалентные параметры атомных смещений (\AA^2) и заселенности атомных позиций в твердом растворе $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$

Атом	x	y	z	U_{eq}	SOF
M3(Bi)	0.2965 (4)	0.3271 (3)	0.4052 (7)	0.0220 (7)	0.27
M3(Sr)	0.3256	0.2946	0.4051	0.0021 (11)	0.23
M3(Bi')	0.0085 (3)	0.6537 (3)	0.4086 (5)	0.0376 (6)	0.50
M1(Bi)	0.3350 (3)	0.0405 (4)	0.2474 (7)	0.0314 (7)	0.30
M1(Bi')	0.3845 (6)	0.0047 (5)	0.2460 (8)	0.0248 (11)	0.15
M1(Ba)	0.2925 (6)	0.9696 (6)	0.2462 (7)	0.0646 (16)	0.28
M1(Sr)	0.3762 (9)	0.0408 (10)	0.2516 (12)	0.0238 (13)	0.27
M2(Bi)	0.3209 (2)	0.9928 (2)	0.5860 (4)	0.0485 (8)	0.50
M2(Ba)	0.3002 (5)	0.3425 (4)	0.0961 (7)	0.0059 (8)	0.22
M2(Bi')	0.3309 (7)	0.3418 (7)	0.0519 (6)	0.0141 (8)	0.14
M2(Bi'')	0.3665 (5)	0.3726 (5)	0.0943 (7)	0.0101 (8)	0.14
O1	0.5187 (9)	0.1854 (9)	0.1106 (11)	0.024 (2)	
O2	0.0065 (11)	0.1513 (11)	0.1131 (13)	0.036 (3)	
O3	0.4819 (9)	0.6703 (11)	0.1229 (11)	0.031 (3)	
O4	0.5240 (14)	0.1842 (14)	0.3996 (15)	0.051 (4)	
O5	0.1454 (13)	0.9952 (15)	0.3869 (15)	0.042 (4)	
O6	0.3314 (16)	-0.1883 (14)	0.3762 (14)	0.050 (4)	
B1	0.6667	0.3333	0.385 (4)	0.047 (10)*	
B2	0.3333	0.6667	0.372 (3)	0.024 (7)*	
B3	0.0000	0.0000	0.371 (3)	0.037 (8)*	
B4	0.6667	0.3333	0.110 (3)	0.016 (5)*	
B5	0.0000	0.0000	0.118 (2)	0.017 (5)*	
B6	0.3333	0.6667	0.132 (3)	0.029 (8)*	
O7	0.3494 (11)	0.3218 (11)	0.2563 (19)	0.070 (3)	

нению со структурой бората $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$. Ранее нами предполагалось, что такое сильное разупорядочение происходит только после разрыва смешимости твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ при $x = 0.65$ [10]. Полученные новые данные позволяют предполагать, что и кристаллическая структура $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ возможно не является полностью упорядоченной. Об этом, по всей видимости, может свидетельствовать и баланс валентности, рассчитанный для этой структуры в [9]. Так, на позиции Sr1 (M3), заселенной только атомами стронция сходится 2.50 в. е. вместо ожидаемых двух, а на позициях Bi1 (M1) и Bi2 (M2) сходится 2.39 и 2.29 в. е. вместо ожидаемых трех. Это также частично может быть вызвано присутствием в структуре дополнительного атома кислорода, который как правило превышает валентные усилия сходящиеся на катионе при использовании стандартных эмпирических параметров. Стоит отметить, что кристаллическая структура $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ на сегодняшний момент уточнена только по порошковым данным.

Вместе с тем, предположение о том, что разрыв смешимости твердых растворов и сокращение параметра a элементарной ячейки при замещении Sr на Ba связано с входением Ba в позиции M3 [10], которая является для него наименее пригодной из-за несоответствия ионного радиуса Ba и размера позиции, дополнительно подтверждается новыми данными по уточнению заселенностей позиций в кристаллической

Таблица 3. Избранные длины связей (Å) для $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
$M3(\text{Bi})-\text{O}7$	2.05 (2)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}7$	2.19 (2)
$M3(\text{Bi})-\text{O}5^i$	2.353 (13)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}3$	2.421 (10)
$M3(\text{Bi})-\text{O}6^{ii}$	2.456 (13)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}1^{iv}$	2.430 (10)
$M3(\text{Bi})-\text{O}5^{iii}$	2.657 (12)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}3^{vii}$	2.609 (10)
$M3(\text{Bi})-\text{O}6^{iv}$	2.748 (13)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}1$	2.715 (9)
$M3(\text{Bi})-\text{O}4$	2.913 (17)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}2$	2.902 (10)
$M3(\text{Bi})-\text{O}4$	2.976 (17)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}4$	3.01 (2)
$M3(\text{Bi})-\text{O}2$	3.162 (19)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}2$	3.043 (11)
$M3(\text{Bi})-\text{O}1$	3.175 (16)	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}6$	3.33 (2)
$\langle M3(\text{Bi})-\text{O} \rangle_9$	2.72	$M2(\text{Bi}'')-\text{O}5$	3.43 (2)
$M3(\text{Sr})-\text{O}7$	1.99 (3)	$\langle M2(\text{Bi}'')-\text{O} \rangle_{10}$	2.81
$M3(\text{Sr})-\text{O}5^{iii}$	2.413 (12)	$M2(\text{Bi})-\text{O}7^{xiii}$	2.27 (2)
$M3(\text{Sr})-\text{O}4$	2.493 (14)	$M2(\text{Bi})-\text{O}2^{xiii}$	2.587 (9)
$M3(\text{Sr})-\text{O}5^i$	2.570 (12)	$M2(\text{Bi})-\text{O}1^{xiii}$	2.629 (9)
$M3(\text{Sr})-\text{O}4^{iv}$	2.668 (14)	$M2(\text{Bi})-\text{O}2^{xiv}$	2.637 (10)
$M3(\text{Sr})-\text{O}6^{ii}$	2.939 (13)	$M2(\text{Bi})-\text{O}1^{xv}$	2.717 (9)
$M3(\text{Sr})-\text{O}6^{iv}$	3.017 (13)	$M2(\text{Bi})-\text{O}3^{xvi}$	2.740 (9)
$M3(\text{Sr})-\text{O}2^{vi}$	3.148 (16)	$M2(\text{Bi})-\text{O}3$	2.831 (10)
$M3(\text{Sr})-\text{O}3$	3.325 (14)	$M2(\text{Bi})-\text{O}4$	3.073 (18)
$\langle M3(\text{Sr})-\text{O} \rangle_9$	2.73	$M2(\text{Bi})-\text{O}5$	3.11 (2)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}7^{vii}$	2.05 (2)	$M2(\text{Bi})-\text{O}6$	3.275 (19)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}4^{ii}$	2.524 (14)	$\langle M2(\text{Bi})-\text{O} \rangle_{10}$	2.79
$M3(\text{Bi}')-\text{O}6^{ii}$	2.545 (13)	$M2(\text{Ba})-\text{O}7$	2.21 (2)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}6^{viii}$	2.607 (13)	$M2(\text{Ba})-\text{O}3^{vii}$	2.334 (9)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}5$	2.752 (12)	$M2(\text{Ba})-\text{O}2$	2.385 (10)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}4$	2.776 (16)	$M2(\text{Ba})-\text{O}3$	2.639 (10)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}1$	3.112 (15)	$M2(\text{Ba})-\text{O}2^{ix}$	2.793 (10)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}2$	3.298 (17)	$M2(\text{Ba})-\text{O}1^{iv}$	2.953 (9)
$M3(\text{Bi}')-\text{O}3$	3.322 (15)	$M2(\text{Ba})-\text{O}1$	3.010 (9)
$\langle M3(\text{Bi}')-\text{O} \rangle_9$	2.78	$M2(\text{Ba})-\text{O}4$	3.02 (2)
$M1(\text{Bi})-\text{O}2^{ix}$	2.382 (14)	$M2(\text{Ba})-\text{O}5$	3.23 (3)
$M1(\text{Bi})-\text{O}1$	2.384 (12)	$\langle M2(\text{Ba})-\text{O} \rangle_9$	2.73
$M1(\text{Bi})-\text{O}5^{iii}$	2.435 (16)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}4^{xviii}$	2.603 (17)
$M1(\text{Bi})-\text{O}7$	2.526 (9)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}3^{vii}$	2.712 (10)
$M1(\text{Bi})-\text{O}4$	2.563 (16)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}2$	2.721 (11)
$M1(\text{Bi})-\text{O}3^x$	2.658 (11)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}7$	2.74 (3)
$M1(\text{Bi})-\text{O}6$	2.700 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.797 (13)
$M1(\text{Bi})-\text{O}7$	3.218 (8)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.799 (19)
$\langle M1(\text{Bi})-\text{O} \rangle_8$	2.42	$M2(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.853 (14)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}3^x$	2.278 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}2$	2.892 (12)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}1$	2.340 (13)	$M2(\text{Bi}')-\text{O}6$	2.941 (19)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}6$	2.349 (15)	$\langle M2(\text{Bi}')-\text{O} \rangle_9$	2.78
$M1(\text{Bi}')-\text{O}4$	2.535 (17)	$\text{B}1-\text{O}4^x$	1.357 (13)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}7^x$	2.605 (10)	$\text{B}1-\text{O}4^{iv}$	1.357 (13)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}2$	2.786 (17)	$\text{B}1-\text{O}4^{iv}$	1.357 (13)
$M1(\text{Bi}')-\text{O}5$	2.856 (19)	$\langle \text{B}1-\text{O} \rangle_3$	1.357
$M1(\text{Bi}')-\text{O}7$	3.092 (13)	$\text{B}2-\text{O}6^{viii}$	1.343 (10)
$\langle M1(\text{Bi}')-\text{O} \rangle_8$	2.61	$\text{B}2-\text{O}6^{ii}$	1.343 (10)
$M1(\text{Ba})-\text{O}2^{vii}$	2.308 (17)	$\text{B}2-\text{O}6^{iv}$	1.343 (10)

Таблица 3. Окончание

Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
$M1(Ba)-O3^I$	2.326 (13)	$\langle B2-O \rangle_3$	1.343
$M1(Ba)-O5$	2.388 (18)	$B3-O5^I$	1.377 (11)
$M1(Ba)-O6^{viii}$	2.396 (16)	$B3-O5^{xxii}$	1.377 (11)
$M1(Ba)-O1^{viii}$	2.718 (13)	$B3-O5^{iii}$	1.377 (11)
$M1(Ba)-O4^{viii}$	2.896 (17)	$\langle B3-O \rangle_3$	1.377
$M1(Ba)-O7^{vii}$	2.941 (9)	$B4-O1^X$	1.360 (7)
$M1(Ba)-O7^{viii}$	3.014 (9)	$B4-O1^{iv}$	1.360 (7)
$\langle M1(Ba)-O \rangle_8$	2.62	$B4-O1^{iv}$	1.360 (7)
$M1(Sr)-O1$	2.293 (17)	$\langle B4-O \rangle_3$	1.360
$M1(Sr)-O4$	2.38 (2)	$B5-O2^{ii}$	1.364 (8)
$M1(Sr)-O6$	2.547 (17)	$B5-O2^{ix}$	1.364 (8)
$M1(Sr)-O3^X$	2.579 (16)	$B5-O2^{ix}$	1.364 (8)
$M1(Sr)-O5^{iii}$	2.651 (18)	$\langle B5-O \rangle_3$	1.364
$M1(Sr)-O2^{ix}$	2.680 (18)	$B6-O3^I$	1.354 (8)
$M1(Sr)-O7$	2.715 (13)	$B6-O3^{vii}$	1.354 (8)
$M1(Sr)-O7^X$	2.840 (14)	$B6-O3^{vii}$	1.354 (8)
$\langle M1(Sr)-O \rangle_8$	2.59	$\langle B6-O \rangle_3$	1.354

структуре твердого раствора $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Bi_2O(VO_3)_2$. Позиция занята только атомами Bi и Sr, и расщеплена на две Bi и одну Sr подпозиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые расшифрована и уточнена кристаллическая структура твердого раствора $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Bi_2O(VO_3)_2$. Уточнено распределение катионов по позициям, которое показало, что Sr входит в наименьшие позиции M3 и M1, Ba входит в позиции M1 и M2, а Bi во все три катионные позиции. Показано, что сильное разупорядочение в ряду твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2O(VO_3)_2$ существует и при концентрациях Ba меньше, чем $x = 0.65$, что позволяет предполагать некий структурный беспорядок и для соединения $SrBi_2O(VO_3)_2$.

Получено дополнительное подтверждение того, что разрыв смесимости в ряду твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2O(VO_3)_2$ происходит при вхождении катионов Ba в наименьшую катионную позицию M3 в кристаллической структуре $BaBi_2O(VO_3)_2$, которая благодаря своему размеру является наименее пригодной для него.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН), и при поддержке гранта РФФИ 22-13-00317. Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhong J., Xu M., Chen D., Xiao G., Ji Z. Novel red-emitting $Sr_2LaSbO_6:Eu^{3+}$ phosphor with enhanced $^3D_0 \rightarrow ^7F_4$ transition for warm white light-emitting diodes // Dyes and Pigments. 2017. V. 146. P. 272–278.
2. Cao R., Ye Y., Peng Q., Zheng G., Ao H., Fu J., Guo Y., Guo B. Synthesis and luminescence characteristics of novel red-emitting $Ba_2TiGe_2O_8: Mn^{4+}$ phosphor // Dyes and Pigments. 2017. V. 146. P. 14–19.
3. Mondal K., Singh D.K., Manam J. Spectroscopic behavior, thermal stability and temperature sensitivity of $Ca_2SiO_4:Eu^{3+}$ red emitting phosphor for solid state lighting application // Journal of Alloys and Compounds. 2018. V. 761. P. 41–51.

4. *Li J., Yan H., Yan F.* Luminescence properties of a novel orange-red $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for near-UV pumped W-LEDs // *Optik*. 2016. V. 127. P. 4541–4544.
5. *Li J., Yan H., Yan F.* A novel high color purity blue-emitting phosphor: $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Tm}^{3+}$ // *Materials Science and Engineering: B*. 2016. V. 209. P. 56–59.
6. *Li Z., Pian Q., Li L., Sun Y., Zheng S.* Luminescence properties of $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ orange-red phosphor // *Optik*. 2018. V. 161. P. 38–43.
7. *Wu L., Bai Y., Wu L., Yi H., Kong Y., Zhang Y., Xu J.* Sm^{3+} and Eu^{3+} codoped $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$: a red-emitting phosphor with improved thermal stability // *RSC Advances*. 2017. V. 7. P. 1146–1153.
8. *Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I.E., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Avdontceva M.S., Demina S.V., Filatov S.K.* Novel red-emitting color-tunable phosphors $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ($x = 0-0.40$): Study of the crystal structure and luminescence // *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 307. 122837.
9. *Barbier J., Cranswick L.M.D.* The non-centrosymmetric borate oxides, $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. P. 3958–3964.
10. *Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л.* Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. №4. С. 469–482.
11. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* (2006) Jana 2006. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague.