

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА

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



ТОМ 50

№ 3

2024



НАУКА

— 1727 —

- Кластерная самоорганизация интерметаллических систем:
кластеры-прекурсоры K3, K4, K6, K12 для самосборки
кристаллических структур $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$
Шевченко В. Я., Илюшин Г. Д. 3
- Формирование алмазоподобных углеродных пленок методом
плазмохимического разложения углеводородов
Поволоцкий А. В., Смирнов Е. В., Тверьянович Ю. С. 16
- Исследование структурных характеристик керамических
реакционно-спеченных материалов на основе SiC–MoSi₂ с применением
аналитических подходов цифрового материаловедения
*Марков М. А., Николаев А. Н., Чекуряев А. Г., Сычев М. М., Дюскина Д. А.,
Быкова А. Д., Беляков А. Н.* 24
- Получение керамических композитов на основе циркона и оксида гафния
с использованием наноразмерных порошков-прекурсоров
Уголков В. Л., Ковальчук Н. А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П. 39
- Наноразмерные композиции системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$: синтез
и физико-химические свойства
Мезенцева Л. П., Осипов А. В., Уголков В. Л., Коптелова Л. А., Хамова Т. В. 51
- Фотогенерация кислорода композитом "пористое стекло – ZnO"
в водных средах при УФ облучении
*Саратовский А. С., Гирсова М. А., Сенчик К. Ю., Змитриченко Ю. Г.,
Куриленко Л. Н., Антропова Т. В.* 62
- Влияние соотношения Vt/Y на люминесцентные свойства висмутсодержащих
композиционных материалов на основе силикатных пористых стекол
Гирсова М. А., Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н., Антропова Т. В. 70
- Функциональный состав поверхности термически модифицированных
пористых стекол
Цыганова Т. А., Анфимова И. Н., Мякин С. В. 88
-
- КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ**
- О возможности существования неорганических стекол, обладающих
пластичностью при температурах ниже температуры размягчения
Тверьянович Ю. С. 93
-
-

УДК 548.736

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ: КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K3, K4, K6, K12 ДЛЯ САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ И $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$

© 2024 Шевченко В. Я.¹, Илюшин Г. Д.²

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

²Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники (КККиФ)
НИЦ «Курчатовский институт», 119333, Россия, Москва, Ленинский пр. 59,
e-mail: ilyushin@mail.ru

Поступила в редакцию 27.06.24

После доработки 8.07.24

Принята к публикации 9.07.24

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур семейства $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ ($V=1069.3 \text{ \AA}^3$, пр. группа $Pnma$) и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$ ($V=1155.89 \text{ \AA}^3$, пр. группа $Pnma$). Для кристаллической структуры $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ установлены 79 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N=2$ (1 вариант), 3 (18 вариантов), 4 (30 вариантов) и 6 (30 вариантов). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров-димеров $K6(4a) = 0@6(\text{La}_2\text{Ni}_2\text{As}_2)$ и $K6(4b) = (\text{Ni}_2\text{As}_2\text{Ni}_2)$ с симметрией $g=-1$, тетраэдров $K4 = 0@4(\text{LaNi}_2\text{As})$, колец $K3 = 0@3(\text{Ni}_2\text{As})$, атомов-спейсеров Ni7 и As5. Для кристаллической структуры $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$ установлены 93 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 2 (2 варианта), 3 (15 варианта), 4 (49 варианта) и 6 (29). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$ с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров-димеров $K6(4a) = 0@6(\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{As}_2)$ с симметрией $g=-1$, тетраэдров $K12(4b) = 0@12(\text{CaFeFe}_2\text{As}_2)_2$ с симметрией $g=-1$, тетраэдров $K4 = 0@4(\text{CaFe}_2\text{As})$, колец $K3 = 0@3(\text{Fe}_2\text{As})$, атомов-спейсеров Pd и As. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$ и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$ из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$, $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}\text{-oP72}$, самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K3, K4, K6, K12

DOI: 10.31857/S0132665124030019, **EDN:** POJGIY

ВВЕДЕНИЕ

По данным [1–3] пространственная группа *Pnma*, установлена для 789 двойных соединений A_nB_n , 2925 тройных соединений $A_nB_nC_n$ и 886 четверных соединений $A_nB_nC_nD_n$. Большие кристаллохимические семейства, содержащие атомы P, As, Sb насчитывают 409, 279, 307 соединений. В таблице 1 приведены все двойные, тройные и четверные соединения с пространственной группой *Pnma* и 72 атомами в элементарной ячейке [4–14].

Тройное соединение $La_8Ni_{40}As_{24}-oP72$ не имеет кристаллохимических аналогов. Параметры ромбической ячейки: $a = 11.179 \text{ \AA}$, $b = 3.913 \text{ \AA}$, $c = 24.443 \text{ \AA}$, $V = 1069.3 \text{ \AA}^3$. Набор элементов точечной симметрии для пространственной группы *Pnma*: $-1(4a, 4b)$, $m(4c)$. Последовательность Вайкоффа для 18 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{18} . Рассчитанные значения координационных чисел атомов La = 19 (1 атом) и 17 (1 атом), Ni = 12 (9 атомов), 13 (1 атом), As = 9 (5 атомов) и 1(1 атом). Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки не известен.

Четверные соединения $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4As_{24}-oP72$ и $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4P_{24}-oP72$ образуют кристаллохимическое семейство (табл. 1). Параметры ромбической ячейки $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4As_{24}-oP72$: $a = 26.363 \text{ \AA}$, $b = 3.870 \text{ \AA}$, $c = 11.330 \text{ \AA}$, $V = 1155.90 \text{ \AA}^3$. Последовательность Вайкоффа для 18 кристаллографически независимых атомов имеет вид c^{18} . Рассчитанные значения координационных чисел атомов Ca = 16 (1 атом) и 15 (2 атома), Fe = 12 (7 атомов), 13 (1 атом), Pd = 9 (1 атом), As = 9 (3 атома). Тип каркас-образующих кластеров-прекурсоров, образующих упаковки для этой группы соединений, не известен.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $La_8Ni_{40}As_{24}-P72$ и $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4As_{24}-oP72$. Установлены кластеры-прекурсоры K3, K4, K6, K12, участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллических структур из образующих упаковки кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [15–18] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением компьютерных методов [3].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ
ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [3], 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. В табл. 2 приведено локальное окружение атомов в кристаллической структуре и значения координационных последовательностей атомов для $La_8Ni_{40}As_{24}-oP72$ и табл. 3 для $Ca_{12}Fe_{32}Pd_4As_{24}-oP72$.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы

Таблица 1. Двойные, тройные и четверные соединения с пространственной группой $R\bar{3}m$ и 72 атомами в элементарной ячейке.

Соединение	Группа симметрии	Последовательность Вайкоффа	Параметры ячейки, Å	V, Å ³
Ce ₂ Ni ₇ [4]	P m c n	c18	4.877,8.529,29.626	1232.4
SrHg ₈ [5]	P n m a	c18	13.328,4.913,26.446	1731.6
LaNi ₅ As ₃ [6]	P n m a	c18	11.179,3.913,24.443	1069.3
Pb ₂ Bi ₂ S ₅ [7]	P b n m	c18	19.101,23.913,4.061	1854.9
Ca ₃ Fe ₅ Pd ₄ As ₆ [8]	P n m a	c18	19.855,3.946,15.343	1202.2
Ca ₃ Fe ₇ Pd ₂ As ₆ [8]	P n m a	c18	26.363,3.870,11.330	1155.9
Ca ₃ Fe ₇ Pt ₂ As ₆ [8]	P n m a	c18	26.435,3.918,11.345	1174.9
RbNa ₈ Ga ₃ P ₆ [9]	P n m a	c18	22.276,4.695,16.356	1710.5
RbNa ₈ Ga ₃ As ₆ [9]	P n m a	c18	22.843,4.789,16.861	1844.6
Ti ₄ Ni Si ₄ [10]	P n m a	d3c12	15.639,5.083,12.752	1013.7
Hf ₆ Cr ₅ Si ₇ [11]	P n m a	d3c12	16.385,5.170,13.309	1127.4
Lu ₃ MnSn ₅ [12]	P n m a	d3c12	18.384,6.003,14.898	1644.1
Tm ₃ MnSn ₅ [12]	P n m a	d3c12	18.449,6.013,14.933	1656.5
Ca ₆ Cd ₁₁ Pt [13]	P n m a	d3c12	18.799,5.986,15.585	1753.9
Sn ₈ Co ₇ Zn ₃ [14]	P n m a	d6c6	12.591, 11.630,8.270	1211.0
K ₄ Si ₄ Te ₁₀ [15]	P n m a	d5c8	21.258,12.005,10.608	2707.2

основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР.

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из цепи слоя (2-й уровень) и затем из слоя – трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Таблица 2. $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре.

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности
		N1 N2 N3 N4 N5
Ni1	7Ni + 4As + 1La	12 46112 198322
Ni2	5Ni + 4As + 3La	12 50115 196330
Ni3	5Ni + 4As + 3La	12 54103 202323
Ni4	6Ni + 6As + 1La	13 41 107 186308
Ni5	5Ni + 4As + 3La	12 48120 204333
Ni6	5Ni + 4As + 3La	12 51 106 200326
Ni7	5Ni + 4As + 3La	12 54112 221335
Ni8	5Ni + 4As + 3La	12 52113 219320
Ni9	8Ni + 5As	13 39114 192316
Ni10	5Ni + 4As + 3La	12 51 108 204327
As1	7Ni + 2La	9 48108 189322
As2	8Ni + 3La	11 52109 198330
As3	7Ni + 2La	9 45109 192315
As4	7Ni + 2La	9 45107 184322
As5	7Ni + 2La	9 45104 195315
As6	7Ni + 2La	9 45112 211311
La1	12Ni + 7As	19 53114 219344
La2	11Ni + 6As	17 47123 218327

Кристаллическая структура $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$

Для $\text{LaNi}_5\text{As}_3\text{-oP72}$ установлены 79 вариантов выделения кластерных структур с числом кластеров $N=2$ (1 вариант), 3 (18 вариантов), 4 (30 вариантов) и 6 (30 вариантов) (таблица 4).

Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров:

сдвоенных тетраэдров $K6(4a) = 0@6(\text{La}_2\text{Ni}_2\text{As}_2)$ и сдвоенных тетраэдров $K6(4b) = (\text{Ni}_2\text{As}_2\text{Ni}_2)$ с симметрией $g = -1$,

тетраэдров $K4 = 0@4(\text{LaNi}_2\text{As})$,

колец $K3 = 0@3(\text{Ni}_2\text{As})$,

атомов-спейсеров Ni7 и As5 (рис. 1).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей

$$S_3^1(\text{A}) = (K6(4a) + 2\text{Ni7}) + (K6(4b) + 2\text{As5}) \text{ и}$$

$$S_3^1(\text{B}) = (K4 + 2 K3) + (K4 + 2 K3) \text{ (рис. 2).}$$

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас формируется при связывании слоев $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Y . Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 3.913 \text{ \AA}$ (рис. 2).

Таблица 3. $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72. Координационные последовательности и локальное окружение атомов.

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности
		N1 N2 N3 N4 N5
Ca1	8Fe + 6As+2Pd	16 42116 196310
Ca2	7Fe + 6As+2Pd	15 42107 178295
Ca3	7Fe + 6As+2Pd	15 42110 184299
Fe1	3Ca + 5Fe + 4As	12 48 99187 294
Fe2	3Ca + 5Fe + 4As	12 48 99187 295
Fe3	4Ca + 4Fe + 4As	12 49108 207305
Fe4	4Ca + 4Fe + 4As	12 49108 204305
Fe5	3Ca + 5Fe + 4As	12 45 92177 282
Fe6	4Ca + 4Fe + 4As	12 47102 191297
Fe7	1Ca + 7Fe + 4As	12 42 88156 263
Fe8	8Fe + 5As	13 39 93163 275
Pd9	6Ca + 3As	9 49 96191 284
As1	4Ca + 4Fe4 + Pd	9 45102 182287
As2	2Ca + 7Fe7	9 41 89166 273
As3	4Ca + 4Fe + 1Pd	9 49104 189296

Кристаллическая структура $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72

Для $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 значения координационных чисел атомов Значения координационных чисел атомов Ca = 16 (1 атом) и 15 (2 атома), Fe = 12 (7 атомов), 13 (1 атом), Pd = 9 (1 атом), As = 9 (3 атома) (табл. 5).

Для кристаллической структуры $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 установлены 93 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 2 (два варианта), 3 (15 варианта), 4 (49 варианта) и 6 (29) (табл. 5). Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров:

димеров K6(4a) = 0@6 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{As}_2$) с симметрией -1(4a позиция),
 тетрамеров K12(4b)=0@12($\text{CaFeFe}_2\text{As}_2$)₂ с симметрией -1(4b позиция),
 тетраэдров K4 = 0@4(CaFe_2As), колец K3 = 0@3(Fe_2As),
 атомов-спейсеров Pd9 и As3.

Первичные цепи S_3^1 . Образование первичной цепи S_3^1 -A происходит при связывании димеров K6(4a) с тетрамерами K12 (4b) в направлении оси Z в плоскости XZ (рис. 3). Образование второй первичной цепи S_3^1 -B происходит при связывании тетраэдров K4 с кольцами K3 в направлении оси Z в плоскости XZ с участием атомов-спейсеров Pd9 и As3 (рис. 3).

Расстояние между центрами кластеров K6(4a) в направлении оси Z соответствует значению вектора трансляции $c = 11.329 \text{ \AA}$ (рис. 3).

Микрослой S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании сдвоенных первичных цепей S_3^1 -A + S_3^1 в направлении оси X в плоскости XZ (рис. 3).

Таблица 4. $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}\text{-oP72}$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 2, 3, 4, и 6 структурными единицами. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке).

Две структурные единицы
$\text{Ni}_4(1)(1@14) \text{Ni}_9(1)(1@14)$
Три структурные единицы
$\text{Ni}_2(0)(1) \text{Ni}_9(1)(1@14) \text{Ni}_{10}(1)(1@12)$ $\text{Ni}_2(1)(1@12) \text{Ni}_5(1)(1@12) \text{Ni}_9(1)(1@14)$ $\text{Ni}_2(1)(1@12) \text{Ni}_9(1)(1@14) \text{As}_3(1)(1@9)$ $\text{Ni}_2(1)(1@12) \text{Ni}_9(1)(1@14) \text{Ni}_{10}(1)(1@12)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{Ni}_{10}(1)(1@12) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{Ni}_4(1)(1@14) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{Ni}_4(1)(1@14) \text{Ni}_7(1)(1@12)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{Ni}_6(1)(1@12) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{Ni}_6(1)(1@12) \text{Ni}_7(1)(1@12)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{Ni}_7(1)(1@12) \text{As}_2(1)(1@11)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{Ni}_7(1)(1@12) \text{Ni}_{10}(1)(1@12)$ $\text{Ni}_4(1)(1@14) \text{As}_1(1)(1@9) \text{La}_2(1)(1@18)$ $\text{Ni}_4(1)(1@14) \text{Ni}_7(1)(1@12) \text{As}_5(1)(1@9)$ $\text{Ni}_5(0)(1) \text{Ni}_6(1)(1@12) \text{Ni}_9(1)(1@14)$ $\text{Ni}_5(1)(1@12) \text{Ni}_6(1)(1@12) \text{Ni}_9(1)(1@14)$ $\text{Ni}_5(1)(1@12) \text{Ni}_9(1)(1@14) \text{As}_4(1)(1@9)$ $\text{Ni}_6(1)(1@12) \text{Ni}_7(1)(1@12) \text{As}_5(1)(1@9)$ $\text{Ni}_7(1)(1@12) \text{Ni}_{10}(1)(1@12) \text{As}_5(1)(1@9)$
Четыре структурные единицы
$\text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_3(0)(1) \text{As}_4(1)(1@9) \text{La}_2(1)(1@18)$ $\text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_3(1)(1@9) \text{As}_4(0)(1) \text{La}_2(1)(1@18)$ $\text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_3(1)(1@9) \text{As}_4(1)(1@9) \text{La}_2(1)(1@18)$ $\text{Ni}_{10}(1)(1@12) \text{As}_1(0)(1) \text{As}_5(1)(1@9) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_{10}(1)(1@12) \text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_5(1)(1@9) \text{As}_6(0)(1)$ $\text{Ni}_{10}(1)(1@12) \text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_5(1)(1@9) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_2(1)(1@12) \text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_3(1)(1@9) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_2(1)(1@12) \text{Ni}_{10}(1)(1@12) \text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{As}_2(0)(1) \text{As}_3(1)(1@9) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{As}_2(1)(1@11) \text{As}_3(0)(1) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_3(1)(1@12) \text{As}_2(1)(1@11) \text{As}_3(1)(1@9) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_4(1)(1@14) \text{As}_1(0)(1) \text{As}_5(1)(1@9) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_4(1)(1@14) \text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_5(0)(1) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_4(1)(1@14) \text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_5(1)(1@9) \text{As}_6(0)(1)$ $\text{Ni}_4(1)(1@14) \text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_5(1)(1@9) \text{As}_6(1)(1@9)$ $\text{Ni}_5(1)(1@12) \text{As}_1(0)(1) \text{As}_4(1)(1@9) \text{As}_5(1)(1@9)$ $\text{Ni}_5(1)(1@12) \text{As}_1(1)(1@9) \text{As}_4(1)(1@9) \text{As}_5(1)(1@9)$ $\text{Ni}_5(1)(1@12) \text{Ni}_6(1)(1@12) \text{As}_1(0)(1) \text{As}_5(1)(1@9)$

Таблица 4. (окончание).

Ni5(1)(1@12) Ni6(1)(1@12) As1(1)(1@9) As5(1)(1@9)
 Ni6(1)(1@12) As1(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 Ni6(1)(1@12) As1(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 Ni6(1)(1@12) As1(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 Ni7(1)(1@12) As2(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9)
 Ni7(1)(1@12) As2(1)(1@11) As4(0)(1) As5(1)(1@9)
 Ni7(1)(1@12) As2(1)(1@11) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9)
 Ni9(1)(1@14) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Ni9(1)(1@14) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1)
 Ni9(1)(1@14) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9)
 Ni9(1)(1@14) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1)
 Ni9(1)(1@14) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9)

Шесть структурных единиц

As1(0)(1) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@11) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)

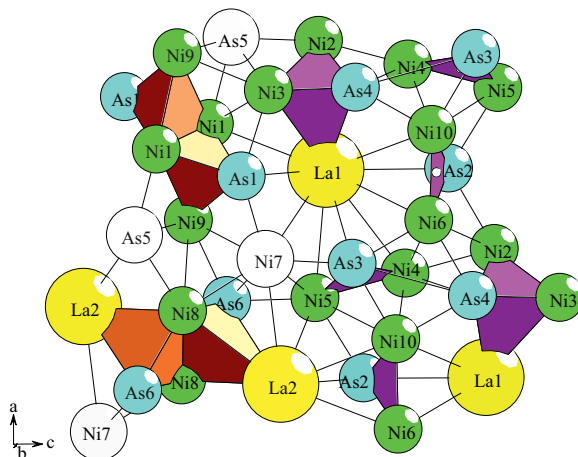


Рис. 1. $\text{LaNi}_5\text{As}_3\text{-oP72}$. Супракластер

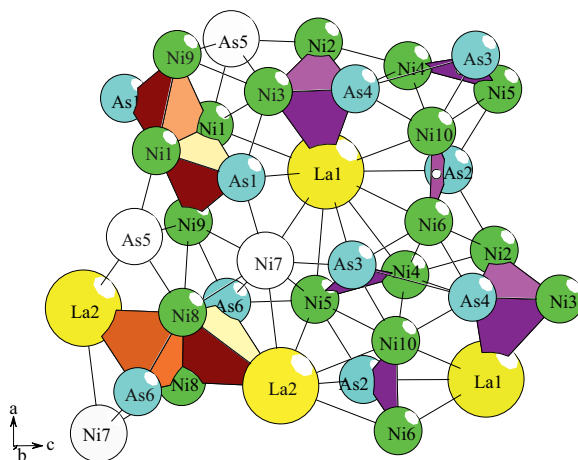


Рис. 2. $\text{LaNi}_5\text{As}_3\text{-oP72}$. Слой S_3^2 кристаллической структуры (две проекции).

Удвоенное расстояние между осями цепей $S_3^1\text{-A}$ в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 26.362 \text{ \AA}$.

Микрокаркас S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев в направлении оси X . Расстояние между двухслойными пакетами определяет длину вектора трансляции $b = 3.869 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя метод разложения 3D атомной сетке на кластерные структуры (пакет программ ToposPro) получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров участвующих в образовании кристаллической структуры. Для интерметаллида $\text{LaNi}_5\text{As}_3\text{-oP72}$ рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры

Таблица 5. $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72. Варианты кластерного представления кристаллической структуры. Указан центральный атом кластера (в первой скобке) и количество атомов в оболочке (во второй скобке).

Две структурные единицы
Ca1(1)(1@16) Fe5(1)(1@12)
Ca2(1)(1@15) Fe1(1)(1@12)
Три структурные единицы
Ca1(1)(1@16) Ca2(1)(1@15) As2(1)(1@9)
Ca1(1)(1@16) Ca3(1)(1@15) As4(1)(1@9)
Ca1(1)(1@16) Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9)
Ca2(1)(1@15) Ca3(1)(1@15) As6(1)(1@9)
Ca2(1)(1@15) Fe3(1)(1@12) As2(1)(1@9)
Ca2(1)(1@15) Fe3(1)(1@12) Fe8(1)(1@13)
Ca2(1)(1@15) Fe8(1)(1@13) As5(1)(1@9)
Ca3(1)(1@15) Fe4(1)(1@12) As4(1)(1@9)
Ca3(1)(1@15) Fe4(1)(1@12) Fe8(1)(1@13)
Ca3(1)(1@15) Fe8(1)(1@13) As3(1)(1@9)
Fe1(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) As3(1)(1@9)
Fe2(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) As5(1)(1@9)
Fe3(1)(1@12) Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9)
Fe4(1)(1@12) Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9)
Fe5(1)(1@12) As6(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
Четыре структурные единицы
As2(1)(1@9) As4(0)(1) As6(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
As2(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
Ca1(0)(1) Ca2(1)(1@15) Ca3(1)(1@15) Fe8(1)(1@13)
Ca1(1)(1@16) As1(0)(1) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9)
Ca1(1)(1@16) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As4(1)(1@9)
Ca1(1)(1@16) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(0)(1)
Ca1(1)(1@16) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9)
Ca1(1)(1@16) Ca2(0)(1) Ca3(1)(1@15) Fe8(1)(1@13)
Ca1(1)(1@16) Ca2(1)(1@15) Ca3(0)(1) Fe8(1)(1@13)
Ca1(1)(1@16) Ca2(1)(1@15) Ca3(1)(1@15) Fe8(0)(1)
Ca1(1)(1@16) Ca2(1)(1@15) Ca3(1)(1@15) Fe8(1)(1@13)
Ca2(1)(1@15) As2(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Ca2(1)(1@15) As2(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
Ca2(1)(1@15) As2(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
Ca2(1)(1@15) As2(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Ca3(1)(1@15) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)
Ca3(1)(1@15) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(0)(1)
Ca3(1)(1@15) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As6(1)(1@9)

Таблица 5. (продолжение).

Fe1(0)(1) Fe4(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(0)(1)
 Fe1(0)(1) Fe4(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe1(1)(1@12) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Fe1(1)(1@12) Fe4(0)(1) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe1(1)(1@12) Fe4(1)(1@12) As1(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Fe1(1)(1@12) Fe4(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(0)(1)
 Fe1(1)(1@12) Fe4(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(0)(1) Fe3(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(0)(1)
 Fe2(0)(1) Fe3(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) As1(0)(1) As2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As5(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(0)(1) As2(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(0)(1) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(1)(1@12) As2(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(0)(1)
 Fe2(1)(1@12) Fe3(1)(1@12) Fe5(1)(1@12) Pd9(1)(1@9)
 Fe3(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(0)(1) As4(1)(1@9)
 Fe3(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Fe3(1)(1@12) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
 Fe4(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(0)(1)
 Fe4(1)(1@12) As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9)
 Fe4(1)(1@12) As2(1)(1@9) As4(0)(1) Pd9(1)(1@9)
 Fe4(1)(1@12) As2(1)(1@9) As4(1)(1@9) Pd9(1)(1@9)
 Fe5(1)(1@12) As3(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 Fe5(1)(1@12) As3(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 Fe5(1)(1@12) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 Fe5(1)(1@12) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9) As3(0)(1) As5(1)(1@9)
 Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(0)(1)
 Fe8(1)(1@13) As1(1)(1@9) As3(1)(1@9) As5(1)(1@9)

Шесть структурных единицы

As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(0)(1)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)

Таблица 5. (окончание).

As1(0)(1) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(0)(1) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(0)(1) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(0)(1) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(0)(1) As6(1)(1@9)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(0)(1)
 As1(1)(1@9) As2(1)(1@9) As3(1)(1@9) As4(1)(1@9) As5(1)(1@9) As6(1)(1@9)

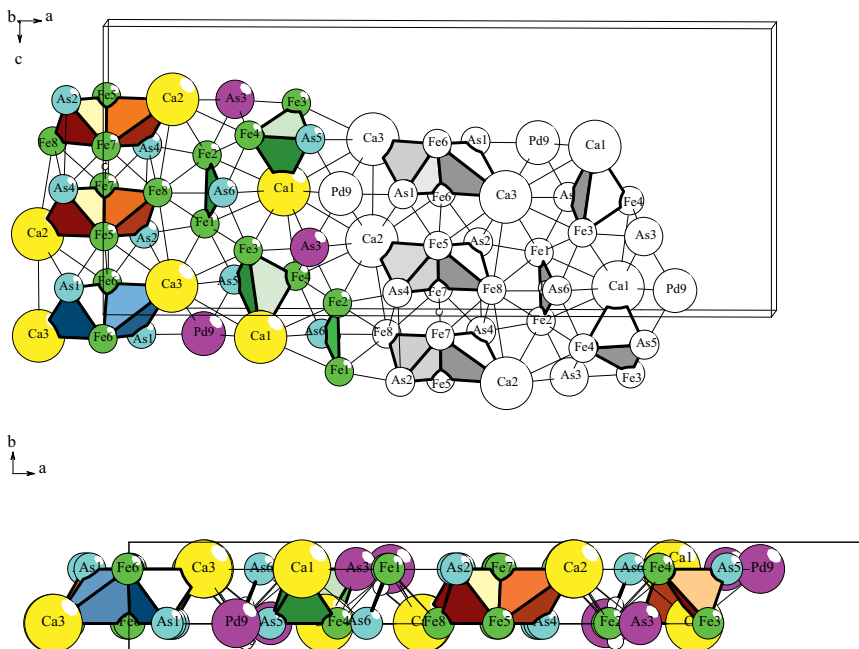


Рис. 3. $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ - $\text{oP}72$. Слой S_3^2 кристаллической структуры (две проекции).

с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: двоянных тетраэдров $K6(4a) = 0@6(\text{La}_2\text{Ni}_2\text{As}_2)$ и двоянных тетраэдров $K6(4b) = (\text{Ni}_2\text{As}_2\text{Ni}_2)$ с симметрией $g = -1$, тетраэдров $K4 = 0@4(\text{LaNi}_2\text{As})$, колец $K3 = 0@3(\text{Ni}_2\text{As})$, атомов-спейсеров Ni7 и As5. Для интерметаллида $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры с участием образующих упаковки кластеров-прекурсоров: димеров $K6(4a) = 0@6(\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{As}_2)$ с симметрией $g = -1(4a$ позиции), тетрамеров $K12(4b) = 0@12(\text{CaFeFe}_2\text{As}_2)_2$ с симметрией $g = -1(4b$ позиции), тетраэдров $K4 = 0@4(\text{CaFe}_2\text{As})$, колец $K3 = 0@3(\text{Fe}_2\text{As})$, атомов-спейсеров Pd9 и As3. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки $\text{La}_8\text{Ni}_{40}\text{As}_{24}$ -oP72 и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Pd}_4\text{As}_{24}$ -oP72 из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт», кластерный анализ выполнен при поддержке Российского научного фонда (РНФ № 21–73–30019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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. *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. N7. P. 3576–3585. <https://topospro.com/>
4. *Filinchuk Y. E., Yvon K., Emerich H.* Tetrahedral D atom coordination of nickel and evidence for anti-isostructural phase transition in orthorhombic $\text{Ce}_2\text{Ni}_7\text{D}_4$. // Inorganic Chemistry. 2007. V. 46. P. 2914–2920
5. *Tkachuk A. V., Mar A.* In search of the elusive amalgam SrHg_8 : a mercury-rich intermetallic compound with augmented pentagonal prisms. // DALTON TRANS. 2010 V. 39 P. 7132–7135
6. *Babizhetskii V., Guerin R., Simon A.* A new ternary arsenide LaNi_5As_3 : preparation and crystal structure. // Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. 2004. V. 59. P. 1103–1108
7. *Weitz G., Hellner E.* Ueber komplex zusammengesetzte sulfidische Erze VII. Zur Kristallstruktur des Cosalits, $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$. // Zeitschrift fuer Kristallographie. 1960. V. 113. P. 385–402
8. *Stuerzer T., Hieke C., Loehnert C., Nitsche F., Stahl J., Maak C., Pobel R., Johrendt D.* Framework structures of interconnected layers in calcium iron arsenides. // Inorganic Chemistry. 2014. V. 53. P. 6235–6240.
9. *He Hua, Tyson Chauntae, Bobev Svilen.* Synthesis and crystal structures of the quaternary Zintl phases $\text{RbNa}_8\text{Ga}_3\text{Pn}_6$ ($\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$) and $\text{Na}_{10}\text{NbGaAs}_6$. // Crystals. 2012. V. 2. P. 213–223
10. *Chaia N., Francois M., Mathieu S., Elkaim E., Rouillard F., Vilasi M.* Oxidation and crystallographic features of the new prototype structure Ti_4NiSi_4 . // Intermetallics. 2013. V. 40. P. 1–9.
11. *Yarmolyuk Ya. P., Akselrud L. G., Fundamenskii V. S.* Crystal structure of $\text{Hf}_6\text{Cr}_5\text{Si}_7$. // Kristallografiya. 1985. V. 30. P. 587–590

12. *Lei Xiaowu, Hu Chunli, Mao Jiang Gao.* Syntheses and crystal structures of RE₃ Mn Sn(5-x) (RE = Tm, Lu) with 3D Mn-Sn framework. // *Journal of Solid State Chemistry* Year. 2010. V. 183. P. 2032–2039
13. *Gulo Fakhili, Samal Saroj L., Corbett John D.* Substantial Cd- Cd bonding in Ca₆ Pt Cd₁₁: A condensed intermetallic phase built of pentagonal Cd₇ and rectangular Cd_{4/2} Pt pyramids. // *Inorganic Chemistry*. 2013. V. 52. P. 10112–118.
14. *Reynolds P. C., Stojanovic M., Lattuner S.* Flux growth of a new cobalt – zinc – tin ternary phase Co(7+x) Zn(3-x) Sn₈ and its relationship to Co Sn. // *Journal of Solid State Chemistry*. 2011. V. 184. P. 1875–1881
15. *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.
16. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds $Na_k M_n$ ($M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. N4. P. 539–545.
17. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds $K_n M_m$ ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. N7. P. 1095–1105.
18. *Ilyushin G. D.* Intermetallic Compounds $Cs_n M_k$ ($M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2022 Vol. 67. Issue 7. P. 1075–1087.

УДК 54.03

ФОРМИРОВАНИЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2024 Поволоцкий А. В., Смирнов Е. В., Тверьянович Ю. С.

*Санкт-Петербургский государственный университет, институт химии, Россия, 198504,
Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, 5*

email: alexey.povolotskiy@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.12.23

После доработки 16.06.24

Принята к публикации 9.07.24

Изучен процесс формирования алмазоподобных углеродных пленок на поверхности монокристаллического кремния. Пленка формируется в результате плазмохимического разложения углеводородов (пропан, бутан) и последующего отжига в вакууме. Углеродная пленка формируется в виде алмазоподобных наночастиц диаметром около 8 нм. На границе кремниевой подложки и углеродной пленки формируются связи кремний-углерод, что обеспечивает высокую адгезию.

Ключевые слова: плазмохимическое разложение, углеводороды, алмазоподобная пленка, микротвердость

DOI: 10.31857/S0132665124030024, **EDN:** POCWVN

ВВЕДЕНИЕ

Алмазоподобные покрытия являются одним из наиболее эффективных способов увеличения срока службы поверхностей, испытывающих трение [1–3]. Существенно могут быть улучшены и другие характеристики материалов, такие как микротвердость, устойчивость к агрессивной окружающей среде и т.д. [4, 5]. При этом толщина покрытий может быть довольно малой, около сотен нанометров, но уже достаточной для достижения требуемых характеристик [6]. Поэтому методы формирования таких покрытий востребованы в различных высокотехнологичных областях, таких как нефтегазовая отрасль, автомобилестроение, промышленность и другие [7–9]. Активно развиваются технологии применения алмазоподобных покрытий для увеличения емкости и количества циклов для литий-ионных аккумуляторов [10]. Нанесение подобных покрытий, зачастую, необходимо осуществлять не только на гладкие плоские поверхности, но и на поверхности с развитой морфологией. Более того, алмазоподобные покрытия демонстрируют высокую биосовместимость [4, 11], что открывает широкие возможности использования материалов с такими покрытиями в медицине [12, 13]. Поэтому при создании покрытий предпочтение отдается методам осаждения из газовой фазы, таким как импульсное лазерное осаждение [14, 15], химическое осаждение из газовой фазы [1], магнетронное напыление [11, 16], нанесение пленок с использованием

ионных пучков [17]. В описываемых методах используются различные прекурсоры, в том числе имеющие высокую себестоимость, например, порошки фуллеренов C₆₀ [17], но рассматривается в качестве прекурсора и метан [18]. Учитывая высокую востребованность использования алмазоподобных покрытий в промышленных масштабах, необходимо развивать методы их формирования из широкодоступных недорогих материалов. Поэтому целью данной работы является развитие метода формирования алмазоподобных покрытий методом плазмохимического разложения углеводородов в газовой фазе. В качестве модельной подложки выбран монокристаллический кремний, на котором исследования физико-химических свойств полученных покрытий проводятся с высокой степенью достоверности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве источника углеводородов использовался технический пропан, в котором содержание пропана составляет около 75% и остальные газообразные углеводороды около 25%. Использование технического пропана позволяет существенно снизить себестоимость технологии формирования алмазоподобных покрытий.

Формирование алмазоподобных покрытий осуществлялось на подложках монокристаллического кремния с полированной поверхностью. Перед нанесением покрытий поверхность подложек очищалась аргоновой плазмой от возможных органических остатков и оксидного слоя. Очищенные подложки помещались в проточную газовую кювету, в которой под воздействием лазерных импульсов формировалась плазма и в результате плазмохимического разложения на поверхности подложки осаждалась углеродсодержащая пленка.

Формирование углеродсодержащих пленок на подложке из монокристаллического кремния проводилось в проточной оптической газовой кювете, через которую непрерывно со скоростью около 5 л/ч пропускалась газовая смесь из углеводородов. Таким образом, обеспечивается отсутствие кислорода в химическом реакторе, что предотвращает образование оксидов углерода. В объем газовой кюветы при помощи линзы с фокусным расстоянием 150 мм фокусировалось наносекундное лазерное излучение, под воздействием которого формировалась плазма (рис. 1).

Лазерная плазма инициировалась наносекундными лазерными импульсами твердотельного лазера с модуляцией добротности Spit Light 2000 (InnoLas). Характеристики лазерного излучения: длина волны 1064 нм, частота следования импульсов 1 кГц, длительность импульсов 7 нс, энергия в импульсе 1 Дж.

Полученные образцы монокристаллического кремния с нанесенными углеродсодержащими пленками помещались в кварцевые ампулы, откачивались до вакуума 10^{-3} мбар и отжигались в муфельной печи при температуре 500°C в течение 20 мин.

Колебательные спектры полученных покрытий измерялись методом комбинационного рассеяния света (КРС) при помощи спектрометра Senterra (Bruker), оснащенного конфокальным микроскопом. Возбуждение спектров КРС осуществлялось при фокусировке лазерного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт на поверхности пленок при помощи 100х объектива. Спектры регистрировались в конфигурации обратного рассеяния в течение 100 с при двукратном усреднении.

Спектры флуоресценции пленок измерялись при помощи спектрометра LabRam HR800 (Horiba) с использованием конфокального микроскопа и при

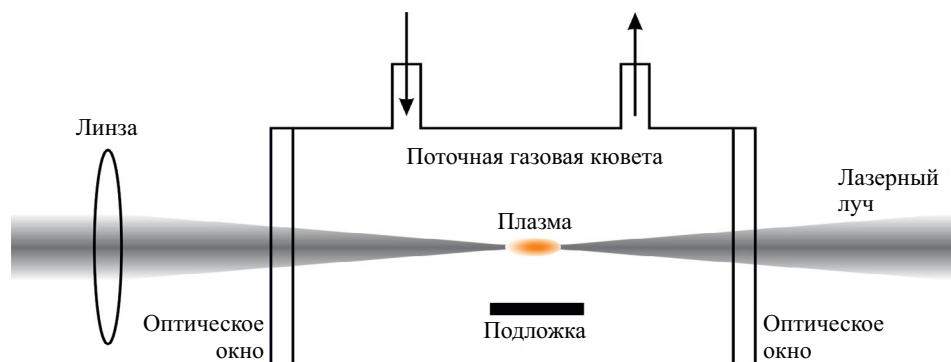


Рисунок 1 – Оптическая схема формирования углерод содержащей пленки на поверхности подложки методом плазмохимического разложения углеводородов.

фокусировке излучения накачки через 100x объектив. Сигнал флуоресценции собирался при помощи этого же объектива и регистрировался в течение 5 с при двукратном усреднении.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) проводилась с помощью комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific).

Морфология поверхности исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с использованием установки «Научно-исследовательская платформа Нанолаб», оснащенной сканирующим зондовым микроскопом Omicron VT AFM XA 50/500. Измерение проводилось в условиях сверхвысокого вакуума ($1-2 \times 10^{-10}$ мбар).

Толщина пленок измерялась при помощи интерференционного микроскопа МИИ-4М с использованием монохроматического излучения на длине волны 550 нм. Точность определения толщины составляла 10 нм.

Микротвердость измерялась при помощи микротвердомера ПМТ-3 методом вдавливания в испытуемый материал алмазного наконечника Виккерса с квадратным основанием четырехгранной пирамиды. Масса нагрузки 200 г, время выдержки 20 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате плазмохимического разложения газообразных углеводородов происходит элиминация атомов водорода и осаждение на поверхности подложки углеродсодержащих пленок. Полученные пленки характеризуются интенсивной флуоресценцией, которая наблюдается при возбуждении фотонами с длиной волны 532 нм (рис. 2). Поскольку ни один из видов твердотельного углерода, кроме углеродных кумуленовых цепочек, не имеет собственной флуоресценции, то ее наличие может свидетельствовать о формировании в плазме толинов. Толинами принято называть вещества, которые образуются в атмосфере из органических соединений (метан, этан и др.) под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца, и представляют собой смесь органических сополимеров.

Отжиг толинов при температуре выше 350°C приводит к их разложению и формированию твердофазного углерода. С целью предотвращения формирования угарного и углекислого газа при отжиге полученных пленок, образцы подложек

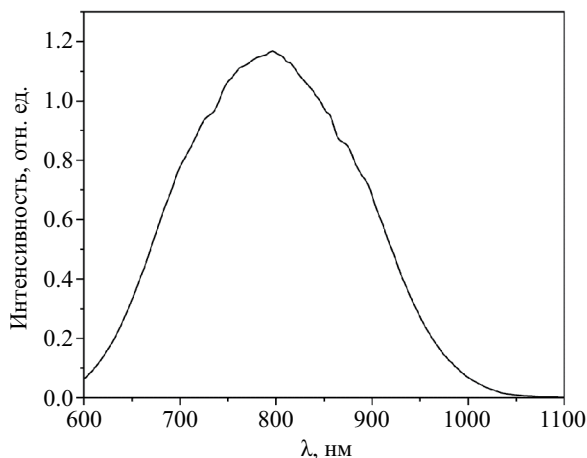


Рисунок 2 – Спектр флуоресценции углерод содержащей пленки, полученной методом плазмохимического разложения газообразных углеводородов.

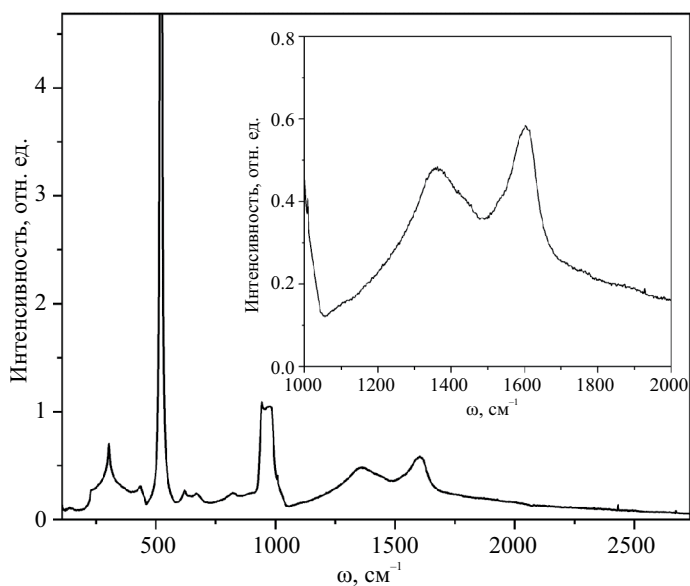


Рисунок 3 – Спектр КРС алмазоподобного покрытия на кремниевой подложке. Во вставке увеличенное изображение спектра в диапазоне 1000–2000 см⁻¹.

с углеродсодержащими покрытиями помещались в откачанные кварцевые ампулы и отжигались. Полученные пленки исследовались методами КРС, РФЭС и СТМ.

На рис. 3 представлен типичный спектр КРС покрытий на поверхности подложек из монокристаллического кремния. Отметим, что флуоресценция после отжига полностью исчезает. Это свидетельствует об отсутствии углеводородных фрагментов в составе полученных покрытий. Все полосы на спектре КРС с волновым числом менее 1000 см⁻¹ соответствуют колебательным модам монокристаллического кремния. Две полосы в диапазоне 1000–2000 см⁻¹ относятся

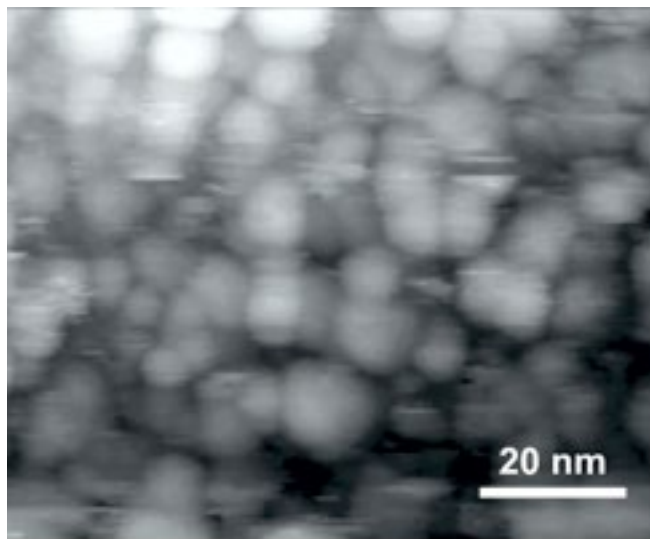


Рисунок 4 – СТМ изображение поверхности алмазоподобного покрытия на кремниевой подложке.

к углеродной пленке. Сравнение данного спектра с литературными данными позволяет отнести данные полосы к колебаниям углерода в алмазоподобных наноструктурах с диаметром около 5 нм [19]. Отсутствие на спектрах узкой колебательной полосы в районе 1333 см^{-1} , характерной для алмаза, объясняется малыми размерами алмазоподобных наночастиц [19].

Для подтверждения размеров частиц, формирующих покрытие, проведено исследование морфологии методом СТМ (рис. 4). Очевидно, что наночастицы, формирующие покрытие, имеют размер меньше 10 нм и в среднем составляют 5–7 нм. Таким образом, полученные методами КРС и СТМ данные подтверждают формирование алмазоподобного покрытия на поверхности кремниевой подложки с размером зерен в районе 5–7 нм.

Толщина пленок, которая определялась при помощи интерференционного микроскопа, для всех полученных образцов при описанных выше условиях синтеза составляла порядка 120 ± 10 нм. Данная величина толщины алмазоподобных покрытий оказывает существенное влияние на микротвердость подложки, которая будет приближаться к значениям, характерным для монокристаллического алмаза только при толщинах более 1 мкм. Для исследуемых образцов обнаружено, что микротвердость меняется от 12 ГПа для монокристаллического кремния без покрытия (характерная величина) до 16 ГПа для монокристаллического кремния с алмазоподобным покрытием. Таким образом, подтверждается, что полученные покрытия приводят к увеличению микротвердости.

Одной из наиболее важных характеристик покрытия является его адгезия к поверхности подложки. Наибольшая адгезия обычно наблюдается для веществ, которые формируют на межфазной границе химические связи. Для идентификации химических связей использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Типичный спектр РФЭС для полученных покрытий представлен на рис. 5. Расшифровка спектров осуществлялась с использованием базы данных РФЭС и известных литературных данных [20]. Для атомов кремния обнаружены

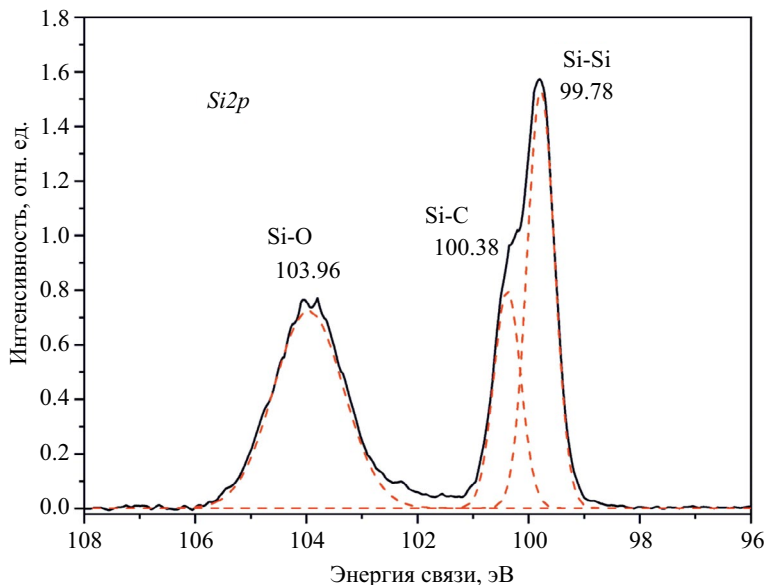


Рисунок 5 – РФЭС-спектр монокристаллического кремния с алмазоподобным покрытием для области Si2p.

связи Si-Si, Si-C и Si-O (рис. 5а). Наличие связи Si-O объясняется недостаточно эффективной плазменной очисткой поверхности подложки от пленки диоксида кремния. Однако частично кислород удален и на межфазной границе кремниевой подложки и алмазоподобного покрытия формируются связи кремний-углерод, обеспечивающие высокую степень адгезии пленки к подложке за счет ковалентной связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом плазмохимического разложения газообразных углеводородов получены углеродсодержащие пленки на поверхности подложек из монокристаллического кремния. Предположительно, формируемые таким образом пленки состоят из толинов, которые разлагаются при отжиге выше 350°C. Отжиг полученных пленок в условиях вакуума приводит к формированию алмазоподобных покрытий на поверхности подложек. Покрытия состоят из алмазоподобных наночастиц диаметром 5–7 нм, что подтверждается данными КРС спектроскопии и СТМ изображений. Толщина покрытий составляла в среднем 120 ± 10 нм, а величина микротвердости порядка 16 ГПа по Виккерсу. На межфазной границе формируются связи кремний-углерод, что обеспечивает химическое связывание алмазоподобного покрытия с кремниевой подложкой. Предложенный способ позволяет формировать алмазоподобные покрытия на поверхности монокристаллического кремния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и Правительства Санкт-Петербурга (грант № 22-23-20038). Измерения выполнены в Научном парке СПбГУ (ресурсные центры: Оптические и лазерные методы исследования

вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, Физические методы исследования поверхности).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyagi, A.; Walia, R.S.; Murtaza, Q.; Pandey, S.M.; Tyagi, P.K.; Bajaj, B. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2019, 78, 107–122.
2. Kabir, M.S.; Zhou, Z.; Xie, Z.; Munroe, P. Designing multilayer diamond like carbon coatings for improved mechanical properties. *J. Mater. Sci. Technol.* 2021, 65, 108–117.
3. Wang, X.; Zhang, X.; Wang, C.; Lu, Y.; Hao, J. High temperature tribology behavior of silicon and nitrogen doped hydrogenated diamond-like carbon (DLC) coatings. *Tribol. Int.* 2022, 175, 107845.
4. Rajak, D.K.; Kumar, A.; Behera, A.; Menezes, P.L. Diamond-Like Carbon (DLC) Coatings: Classification, Properties, and Applications. *Appl. Sci.* 2021, 11, 4445.
5. Hoque, M.J.; Li, L.; Ma, J.; Cha, H.; Sett, S.; Yan, X.; Rabbi, K.F.; Ho, J.Y.; Khodakarami, S.; Suwala, J.; et al. Ultra-resilient multi-layer fluorinated diamond like carbon hydrophobic surfaces. *Nat. Commun.* 2023, 14, 4902.
6. Almeida, L.S.; Souza, A.R.M.; Costa, L.H.; Rangel, E.C.; Manfrinato, M.D.; Rossino, L.S. Effect of nitrogen in the properties of diamond-like carbon (DLC) coating on Ti 6 Al 4 V substrate. *Mater. Res. Express* 2020, 7, 065601.
7. Bewilogua, K.; Hofmann, D. History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications. *Surf. Coatings Technol.* 2014, 242, 214–225.
8. Wang, L.; Liu, Y.; Chen, H.; Wang, M. Modification Methods of Diamond like Carbon Coating and the Performance in Machining Applications: A Review. *Coatings* 2022, 12, 224.
9. Kolawole, F.O.; Kolade, O.S.; Bello, S.A.; Kolawole, S.K.; Ayeni, A.T.; Elijah, T.F.; Borisade, S.G.; Tschiptschin, A. P. The improvement of diamond-like carbon coatings for tribological and tribo-corrosion applications in automobile engines: an updated review study. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2023, 126, 2295–2322.
10. Zia, A.W.; Hussain, S.A.; Rasul, S.; Bae, D.; Pitchaimuthu, S. Progress in diamond-like carbon coatings for lithium-based batteries. *J. Energy Storage* 2023, 72, 108803.
11. Peng, F.; Lin, Y.; Zhang, D.; Ruan, Q.; Tang, K.; Li, M.; Liu, X.; Chu, P.K.; Zhang, Y. Corrosion Behavior and Biocompatibility of Diamond-like Carbon-Coated Zinc: An In Vitro Study. *ACS Omega* 2021, 6, 9843–9851.
12. Peng, Y.; Peng, J.; Wang, Z.; Xiao, Y.; Qiu, X. Diamond-like Carbon Coatings in the Biomedical Field: Properties, Applications and Future Development. *Coatings* 2022, 12, 1088.
13. Birkett, M.; Zia, A.W.; Devarajan, D.K.; Soni; Panayiotidis, M.I.; Joyce, T.J.; Tambuwala, M.M.; Serrano-Aroca, Á. Multi-functional bioactive silver- and copper-doped diamond-like carbon coatings for medical implants. *Acta Biomater.* 2023, 167, 54–68.
14. Voevodin, A.A.; Donley, M.S.; Zabinski, J. S. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review. *Surf. Coatings Technol.* 1997, 92, 42–49.
15. Lu, Y.; Huang, G.; Wang, S.; Mi, C.; Wei, S.; Tian, F.; Li, W.; Cao, H.; Cheng, Y. A review on diamond-like carbon films grown by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2021, 541, 148573.
16. Kim, J.-I.; Jang, Y.-J.; Kim, J.; Kim, J. Effects of silicon doping on low-friction and high-hardness diamond-like carbon coating via filtered cathodic vacuum arc deposition. *Sci. Rep.* 2021, 11, 3529.

17. Khadem, M.; Penkov, O. V.; Pukha, V.E.; Maleyev, M. V.; Kim, D.-E. Ultra-thin nano-patterned wear-protective diamond-like carbon coatings deposited on glass using a C60 ion beam. *Carbon N. Y.* 2014, *80*, 534–543.
18. Zia, A.W.; Hussain, S.A.; Baig, M.M.F.A. Optimizing diamond-like carbon coatings – From experimental era to artificial intelligence. *Ceram. Int.* 2022, *48*, 36000–36011.
19. Abdu, Y.A.; Hawthorne, F.C.; Varela, M. E. Infrared Spectroscopy of Carbonaceous-chondrite Inclusions in the Kapoeta Meteorite: Discovery of Nanodiamonds with New Spectral Features and Astrophysical Implications. *Astrophys. J.* 2018, *856*, L9.
20. Peng, Y.; Pan, N.; Wang, D.; Yang, J.; Guo, Z.; Yuan, W. A Si–O–Si bridge assembled from 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and silicon carbide for effective charge transfer in photocatalysis. *J. Mater. Sci.* 2018, *53*, 12432–12440.

УДК 546.26-162

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiC-MoSi_2 С ПРИМЕНЕНИЕМ АНАЛИТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ЦИФРОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

© 2024 Марков М. А.¹, Николаев А. Н.¹, Чекуряев А. Г.^{1,2}, Сычев М. М.^{1,2}, Дюскина Д. А.¹, Быкова А. Д.,¹ Беляков А. Н.¹

¹НИИ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»,
Россия, 191015, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49

²ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
e-mail: barca0688@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.24

После доработки 6.06.24

Принята к публикации 9.07.24

Аннотация: в работе получены высокотемпературные композиционные материалы на основе реакционно спеченного карбида кремния, модифицированного молибденовой связкой. Определена микроструктура, фазовый состав и физико-механические свойства сформированных композитов. Экспериментально показано, что молибден в процессе реакционного спекания образует с расплавом кремния устойчивую фазу MoSi_2 в объеме спекаемого керамического материала. Показано, что численные параметры лакунарности и хаотичности позволяют оценивать однородность структуры материала в прямой связи с варьированием технологических режимов синтеза керамики. Полученные композиты характеризуются плотностью порядка $3.02\text{--}3.16\text{ г/см}^3$ и прочностью при изгибе порядка $180\text{--}220\text{ МПа}$.

Ключевые слова: керамика, карбид кремния, дисилицид молибдена, композит, реакционное спекание.

DOI: 10.31857/S0132665124030035, **EDN:** PNRGQS

ВВЕДЕНИЕ

Материалы системы карбид кремния – дисилицид молибдена являются перспективными для использования в высокотемпературных конструкциях, способных работать в защитной среде вплоть до температур 1400° . Впервые С. С. Орда-ньяном [1] показана область образования твердых растворов в системе SiC-MoSi_2 вплоть до температуры эвтектики (выше 1800°C). Фактически данный факт определяет широкие перспективы применения жаропрочного композита.

Рассмотрим наиболее распространенные способы получения композитов SiC-MoSi_2 , представленные в научной литературе. Конструкционные керамические материалы, способные противостоять окислению и агрессивным средам при температурах выше 1000°C , используются в таких отраслях промышленности, как металлургия, авиация и космос. Широкое применение такие материалы нашли

в элементах печей, компонентах для выработки электроэнергии, высокотемпературных теплообменниках, газовых горелках и воспламенителях, а также в высокотемпературных фильтрах. Аэрокосмическое применение включает компоненты горячего сечения газовых турбинных авиационных двигателей, таких как лопатки, лопасти, камеры сгорания, сопла и уплотнения. К изделиям для автомобилей относятся роторы турбонагнетателей, клапаны, свечи накаливания и усовершенствованные элементы турбинных двигателей.

Растет интерес к соединениям на основе силицидов для высокотемпературных конструкционных применений в условиях окисления в диапазоне 1200–1600°C. В этом диапазоне температур, по таким параметрам как стойкость к окислению и прочности, выбор материалов ограничен конструкционной керамикой на основе Si_3N_4 и SiC [2–6]. Карбид кремния востребован в промышленности в качестве конструкционного, режущего и абразивного материала. В настоящее время карбид кремния широко внедряется в качестве керамического бронематериала, превосходящего по физико-механическим свойствам карбид бора, таким как модуль упругости и предел прочности при изгибе [7–9].

Соединения молибдена, в частности дисилицид молибдена, часто применяется в связке с карбидом кремния для получения композита с более высоким уровнем жаропрочности [10–15]. В качестве примера, композит $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ был получен в работе [16] из механической смеси порошков Mo , Si и C . В ходе постепенного нагрева компактированных образцов, при 1100°C определили фазы Mo и Si , вместе с небольшим содержанием Mo_3Si и Mo_5Si_3 . При 1300°C основными зафиксированными фазами были $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$, затем образцы спекали при 1550°C. Предел прочности при изгибе полученных образцов составил 275 МПа.

В работе [17] композит $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ синтезирован при 1600°C методом искрового плазменного спекания, прочность при изгибе полученного материала составила 675 МПа. Карбид кремния может выдерживать приложенное напряжение в качестве твердой фазы и замедлять быстрое распространение трещин, что сказывается на росте механических свойствах композитов.

Для защиты композитов типа углерод/углерод (C/C) от окисления, в работе [18, 19] было синтезировано композитное покрытие $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ по технологии химической газовой инфильтрации/реакции (CVI/CVR). Образец с покрытием обладает стойкостью к окислению с потерей массы порядка 1.25% после окисления при температуре 1500°C при выдержке в течение 80 ч.

На C/C композит наносили покрытие $\text{SiC}/\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ толщиной до 80 мкм методом двухэтапной пакетной цементации в работе [20]. Повышение стойкости к окислению, наблюдаемое у C/C композита покрытого $\text{SiC}/\text{SiC}-\text{MoSi}_2$, с помощью термического анализа в потоке воздуха при температуре до 1500°C, обусловлено образованием SiO_2 , которому способствует пассивное окисление карбида кремния и дисилицида молибдена.

Авторы [21] разработали новый метод получения композита $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ путем микроволнового реакционного спекания из механической смеси реагентов. Во время реакции важно точно контролировать процесс нагревания, чтобы получить продукт высокой плотности. Отмечается, что композит $\text{SiC}-\text{MoSi}_2$ обладает высокими механическими свойствами.

Учеными из Китая [22] получен армированный композит на основе дисилицида молибдена, но трудности обработки, приводящие к неравномерному распределению армирующих элементов, неполному уплотнению матрицы и разрушению армирующих элементов, ограничили свойства этого композитов.

Таким образом, анализ научной литературы показал перспективность и достаточно большое количество работ по исследованию материалов системы SiC–MoSi₂, однако, актуальным остается вопрос обеспечения и контроля высокой однородности компонентов. В данной работе для обеспечения однородности системы используется метод инфильтрации кремнием, его возможности для получения таких керамик практически не изучены. Для контроля однородности структуры использованы фрактальные характеристики.

Цель данной работы – исследование возможности получения композиционного керамического материала SiC–MoSi₂ реакционным спеканием, за счет использования в качестве модифицирующей добавки металлического молибдена на стадии формования. Необходимо отметить, что использование металлической связки открывает перспективы применения метода SLS в рамках создания аддитивных спекаемых прототипов для построения высокотемпературных сложнопрофильных изделий.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве исходных компонентов использовали смесь двух порошков: SiC с размером частиц 35–45 мкм и размером частиц 3–10 мкм (ГОСТ 3647–80) в соотношении 70/30% мас., данный состав шихты характеризуется наиболее плотной упаковкой, что показано в [23, 24]. Также был использован порошок молибдена размером 5–30 мкм (ТУ 48-19-69-80) и кусковой кремний (КР00). Дополнительно в каждый состав добавляли 5% мас. сажи (П-803), обладающей лиофильными свойствами по отношению к связующему. Шихтовые смеси перемешивали в барабанном смесителе в течение 4–5 ч, в качестве мелющих тел использовали корундовые шары. Соотношения порошков исходных компонентов для реакционного спекания композиционных материалов SiC/Mo представлены в табл. 1. Смеси порошков пластифицировали водным раствором полиэтиленгликоля. Методом одноосного прессования формовали образцы размером 3.5×3.5×35 мм при давлении 100 МПа, которые сушили в сушильном шкафу при температуре 80°C, затем проводили реакционное спекание (рис. 1).

Образцы спекали в высокотемпературной печи при температуре 1600°C в вакууме, в течение 15 мин. Скорость нагрева до достижения рабочей температуры составляла 300 град/час, после выдержки – образцы остывали со скоростью остывания печи.

Таблица. 1 – Составы с модифицирующим металлическим компонентом для формования керамических заготовок под спекание

№ состава	Содержание исходных компонентов, % мас.		
	SiC двух фракций	Mo (5–30мкм)	Технический углерод
1 (образец сравнения)	100	Без модификатора	5
2	90	10	
3	80	20	
4	70	30	
5	50	50	

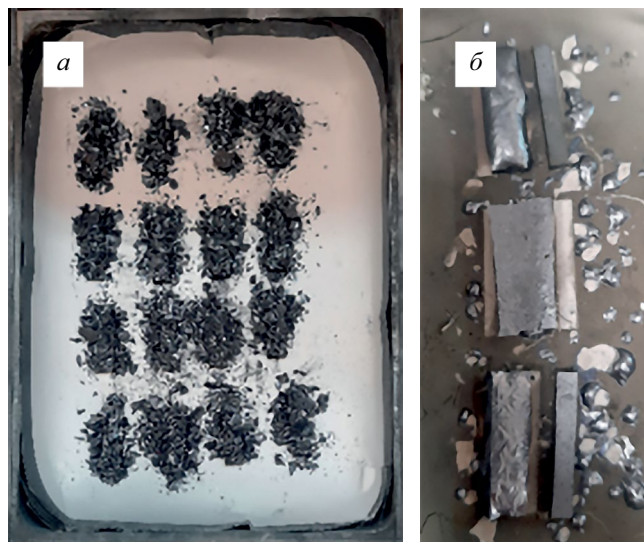


Рис. 1. Этапы получения керамических материалов (реакционное спекание): а – обсыпка заготовок образцов кремнием перед реакционным спеканием; б – спекленные образцы до пескоструйной обработки; в – спекленные образцы после пескоструйной обработки;

Образцы для спекания помещали в графитовые контейнеры, покрытые нитридом бора, сверху засыпали кремний (~ 80% от массы образцов) для реакционного спекания. При достижении температуры 1414°C кремний начинает плавиться, проникает в объем образцов. Находящийся в образцах углерод взаимодействует с расплавом кремния образуя карбид кремния, тем самым формируется монолитный композит из карбида кремния [25–29]. Избыток кремния с поверхности образцов удаляли пескоструйной обработкой.

Плотность и пористость реакционно-спекенных образцов определяли методом гидростатического взвешивания, согласно ГОСТ 9391–80 и ГОСТ 24409–80. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения и Ni-фильтра. Морфологию поверхности спекенных компактных образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega 5136-LM. Исследование элементного состава поверхности образцов проводили при помощи энергодисперсионного микроанализатора Inca X-Max, входящего в состав электронного микроскопа. Предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) определяли на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX.

Для оценки структурных особенностей таких материалов целесообразно применять подходы цифрового материаловедения [30–33], т. е. основанные на определении численных показателей, характеризующих структуру материала за счет анализа статистической информации с большого пространства, например, с микрофотографии шлифа образца.

Параметр лакуарности является показателем неоднородности распределения изучаемых объектов в пространстве. С его помощью можно количественно оценить качество распределения каких-либо элементов структуры в пространстве. К структурным характеристикам неупорядоченных материалов можно отнести также энтропию Вороного, в основе которой лежит понятие информационной

энтропии [34], параметра, описывающего количество информации, требуемой для определения состояния системы, в данном случае взаимного расположения элементов структуры [35].

Определение характеристик микроструктуры исследуемых материалов основано на модифицированном методе box-counting, включающем анализ СЭМ-изображений исследуемых материалов с помощью программного пакета ImageJ [36, 37] и разработанного специально для применения методов Цифрового материаловедения пакета AnSMat. Алгоритм исследования разделен на следующие этапы:

1. Выделение определенных структурных элементов (например, частиц наполнителя или фазовых включений) и определение координат их центров масс.
2. Разбиение анализируемых фрагментов СЭМ-изображений на квадратные ячейки с определенным размером стороны x и подсчет количества пикселей, соответствующих элементам изучаемой микроструктуры в каждой из этих ячеек.
3. Статистическая обработка полученных результатов, включающая расчет среднего значения, стандартного отклонения и лакунарности Λ :

$$\Lambda = \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2 \quad (1)$$

где σ и μ – стандартное отклонение и среднее число центров масс или пикселей, соответствующих элементам изучаемой микроструктуры исследуемых объектов в рассматриваемых сегментах.

Лакунарность – параметр, характеризующий отклонение геометрического объекта, например фрактала, от трансляционной инвариантности, т.е. указывающий, насколько части из разных областей геометрического объекта подобны друг другу в заданном масштабе. Иными словами, лакунарность – это характеристика равномерности распределения любых объектов (частиц) в пространстве.

Имея набор координат центров масс частиц наполнителя, можно построить диаграмму Вороного для микроструктуры композиционного материала. Диаграмма Вороного конечного множества точек S (например, центров масс частиц) на плоскости представляет такое разбиение плоскости, при котором каждая область этого разбиения образует множество точек, более близких к одному из элементов множества S , чем к любому другому элементу множества.

После построения диаграммы Вороного мы получаем данные о количестве сторон у полигона, построенного вокруг каждой точки, тем самым мы можем подразделить и на разные классы ячеек по количеству сторон (равному количеству соседей). Так как информационная энтропия определяется по формуле:

$$S(\varepsilon) = - \sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i \ln p_i, \quad (2)$$

где в нашем случае p_i является вероятностью наличия у полигона Вороного в изучаемой системе определенного количества сторон. Таким образом, в теоретически абсолютно упорядоченной и не хаотичной структуре количество соседей всегда одинаково и значение энтропии Вороного согласно формуле 2 будет равно нулю, на практике же [35] значения лежат в основном между 1 и 2, соответственно чем ближе к 1 тем более упорядочена структура.

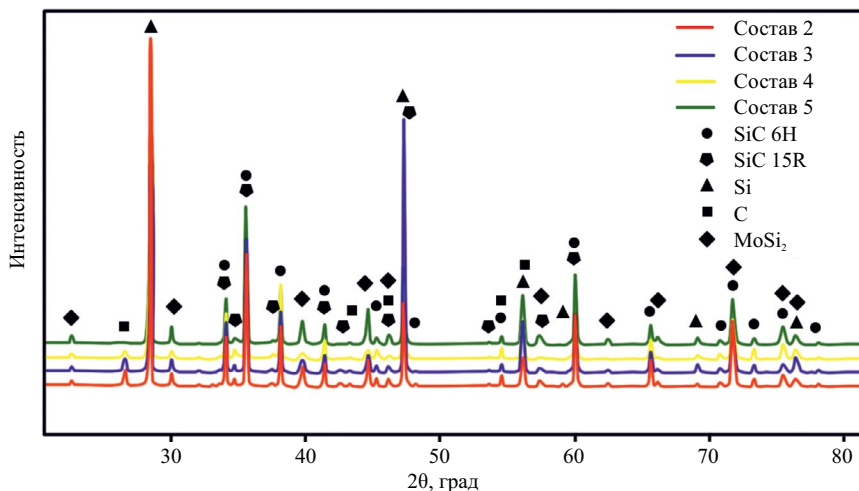


Рис. 2. Дифрактограмма спеченных образцов керамик составов 2–5

Расчет энтропии Вороного, включающий построение диаграммы Вороного и позволяющий получить информацию о среднем числе соседних элементов структуры и расстояний между ними, реализован в пакете AnSMat.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей».

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментально показано, что в результате реакционного спекания вводимый в образцы порошковый молибден (10–50 мас. %) вступает в реакцию с расплавом кремния, реагируя полностью и образуя тугоплавкое соединение — дисилицид молибдена, при этом формирование промежуточных хрупких фаз и твердых растворов не наблюдается.

На рис. 2 показаны результаты рентгенофазового анализа спеченных образцов составов 2–5. Формирование фазового состава композиционного материала идентично по пиковым рефлексам, что демонстрирует высокую реакционную способность вводимого металла в изучаемых пределах (рис. 2).

Согласно диаграмме состояния Mo-Si [38, 39], дисилицид молибдена стабильно синтезируется при температуре 1400°C, что говорит о достаточных условиях его устойчивого формирования в процессе пропитки расплавом кремния. Однако, следует отметить, что фазовые взаимодействия в объеме спекаемого материала не являются равновесными, с учетом изменения концентрации и температуры реагирующих компонентов во времени.

Дополнительно в табл. 3 приведены результаты справочных значений свободной энергии образования (ΔG) потенциальных продуктов реакции [40], которые указывают на преобладание активности химического взаимодействия жидкого кремния с молибденом при температуре 1000–1600°C, как выгодного химического процесса. Таким образом, кремний в процессе спекания взаимодействует как с молибденом, так и с углеродом, с образованием кубического карбида кремния.

Таблица 3. Свободная энергия образования некоторых соединений в температурном интервале 1000–1600°C.

t, °C	SiC (кДж/моль)	MoSi ₂ (кДж/моль)	Mo ₃ Si (кДж/моль)
1000	–62,993	–116,944	–101,476
1100	–62,246	–116,732	–101,220
1200	–61,497	–116,506	–100,943
1300	–60,746	–116,266	–100,642
1400	–59,544	–115,116	–99,868
1500	–55,813	–108,898	–96,539
1600	–52,089	–108,686	–93,190

На дифрактограммах наблюдается свободный углерод, который остался, вероятно, из-за смещения реакционной активности к молибдену не прореагировав с расплавом кремния, но подвергаясь графитизации в процессе спекания.

Содержание модифицирующего металлического компонента, влияет как на изменение фазового состава, так и на прочностные характеристики спеченных керамик. В частности, с повышением содержания молибдена увеличивается вероятность образования межзеренных дефектов в процессе реакционного спекания из-за:

- существенной разницы металлической (молибден) и керамической (карбид кремния) составляющей КЛТР в процессе нагрева;

- создания расширенной объемной реакционной зоны, в которой могут происходить усадочные процессы высокотемпературного синтеза.

Экспериментально определено, что при повышении содержания молибдена растет пористость, что сопровождается снижением изгибной прочности (рис. 3). Можно предполагать, чем больше металлической связки в спекаемой заготовке, тем меньше образуется карбида кремния в керамическом материале. Известно, что образующийся в ходе реакции карбид кремния является связующим компонентом для связывания каркаса из первичных зерен SiC. С данным фактом структурной перестройки можно также связывать возможное существенное падение прочностных свойств.

С увеличением содержания дисилицида молибдена синтезированные керамические материалы характеризуются повышением плотности с 3.02 г/см³ (состав 1) до 3.25 г/см³ (состав 5).

Согласно данным анализа химического состава (по цветовой элементной карте), на примере спеченной керамики состава 2 (рис. 4), в структуре можно выделить зерна дисилицида молибдена, преимущественно несимметричной формы с размытыми краями, сформированные реакционным взаимодействием, а также зерна первичного и вторичного карбида кремния.

Рассмотрим структуру спеченных керамик в поперечном сечении (рис. 5). С увеличением содержания молибдена наблюдается рост зерен дисилицида молибдена, который выделяется в матрице карбида кремния.

В данной работе показано, что структурные характеристики (объемное формирование новых фаз), выраженные числовыми критериями, имеют высокую сходимость с прочностными свойствами синтезируемых керамических материалов, наряду с наличием концентраторов напряжений (образование пор), как было

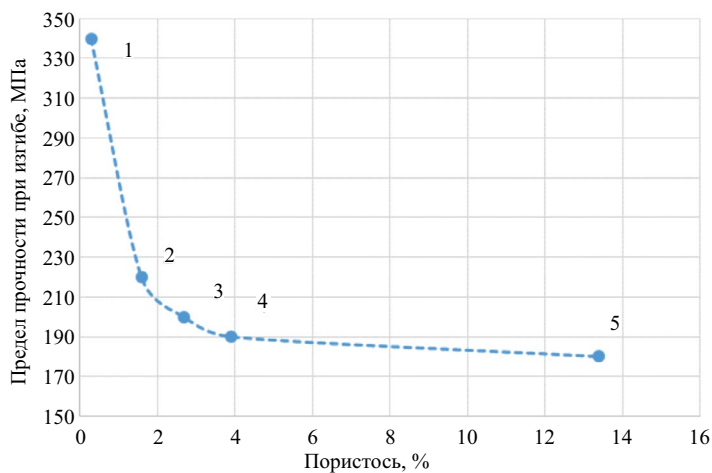


Рис. 3. Зависимость прочностных свойств керамик составов 1–5 от пористости

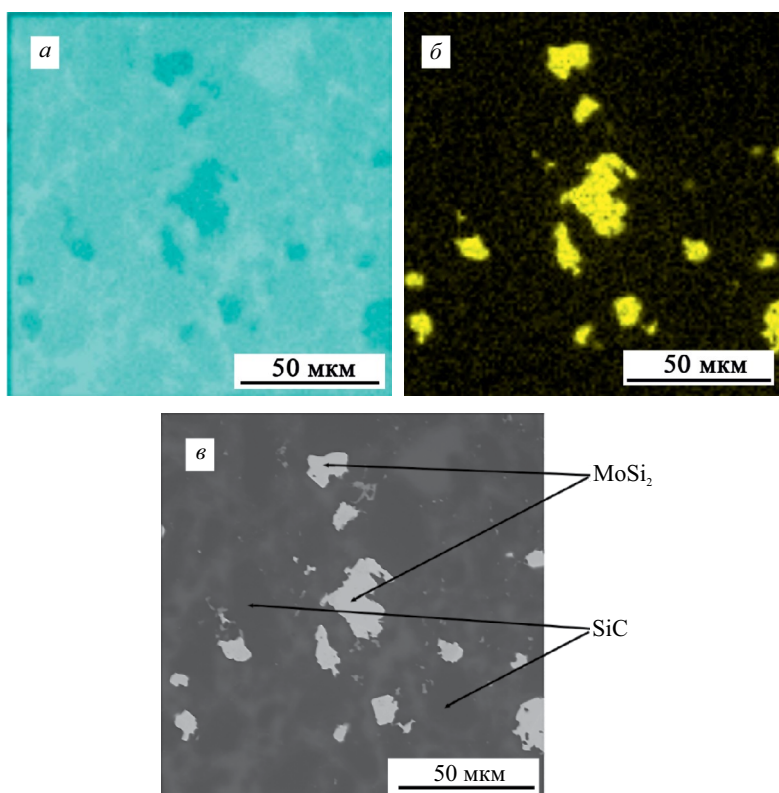


Рис. 4. Распределение элементов, структура в поперечном сечении, образец 2: а – тепловая элементная карта по кремнию (соответствие SiC и Si); б – тепловая элементная карта по молибдену (соответствие MoSi_2); в – общий вид структуры;

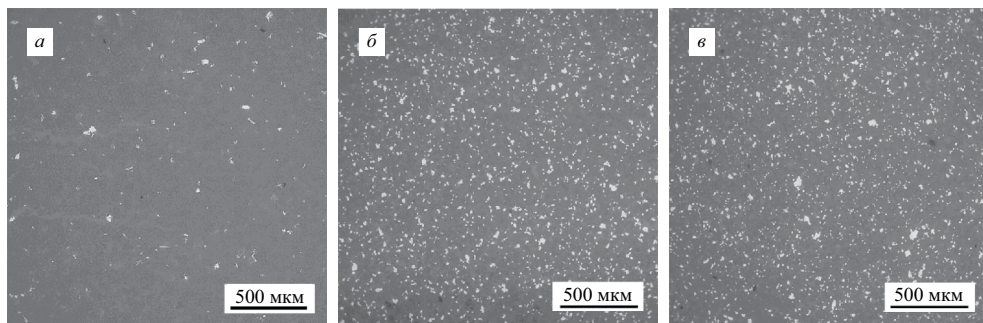


Рис. 5. Увеличение содержания фазы MoSi_2 при введении молибдена в реакционно-спеченном керамическом материале: а – состав 2; б – состав 4; в-состав 5;

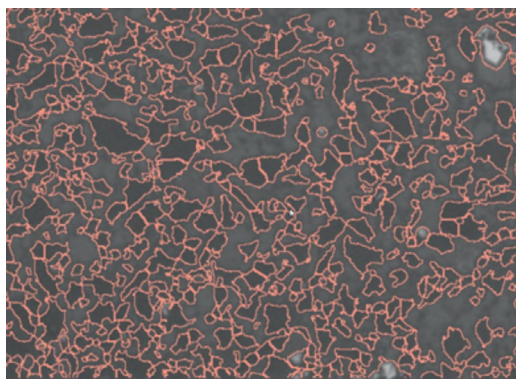


Рис. 6. Пример выделения зерен на фрагменте структуры (керамика состава 2)

определено ранее. Для проведения анализа применены перспективные подходы цифрового материаловедения, которые пока еще не нашли широкого применения в научном мире.

Рассмотрим в структуре керамик составов 2–5 изменение параметра лакуарности по зернам всех типов и зернам дисилицида молибдена. Для применения расчета структурные фазовые составляющие выделяются вручную, согласно примеру, представленному на рис. 6.

Расчетные данные показывают, что для керамик составов 2–5 лакуарность по анализируемым зернам уменьшается с увеличением содержания дисилицида молибдена, что имеет высокую сходимость с изменением прочностных свойств (рис. 7).

Ранее в работах [41–43] экспериментально показано, что чем ниже значение лакуарности, тем более однородно распределены частицы по площади фрагмента анализируемого изображения структуры. Теоретически абсолютно однородная структура не будет обладать отклонением массы ячейки, то есть значение стандартного отклонения в формуле 1 будет равно нулю, соответственно, лакуарность такой абсолютно однородной структуры также будет равна нулю. На практике, значение лакуарности для различных реально изученных однородных структур составляет значение порядка 0.05–0.5.

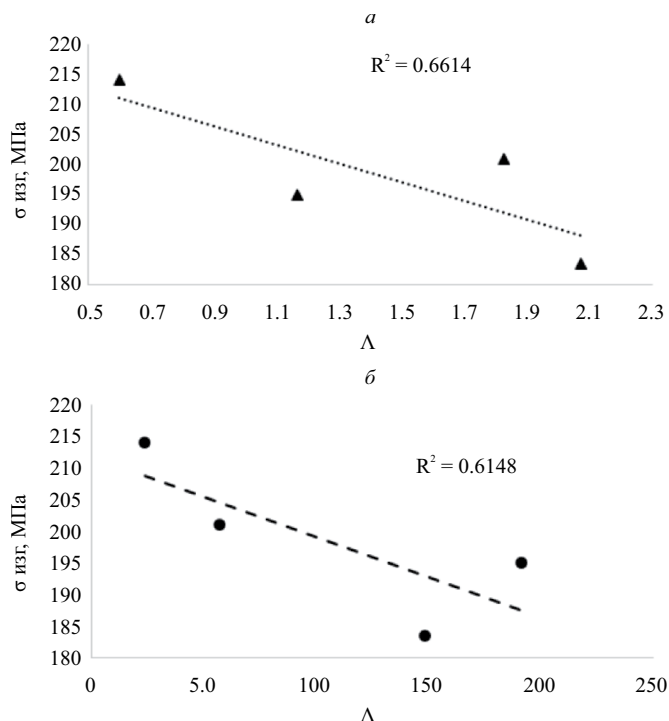


Рис. 7. Взаимосвязь структурных и прочностных характеристик керамик: а – зависимость прочности на изгиб от лакуарности по зернам всех типов б – зависимость прочности на изгиб от лакуарности по зернам дисилицида молибдена

Наименьшим значением лакуарности по анализируемым зернам обладают керамики, модифицированные молибденом в количестве 10 мас. %. Следовательно, можно предположить, что повышение содержания новой фазы, выделяемой из молибдена, приводит к образованию структурных неоднородностей, которые могут являться концентраторами напряжений, что подтверждается увеличением охрупчивания. Следует отметить, что неоднородность распределения выделяемой фазы дисилицида молибдена приводит к неоднородному распределению зерен карбида кремния, формирующих каркас материала, так как зависимости численного изменения лакуарности для карбидной и силицидной фазы от изгибной прочности описываются фактически идентичными уравнениями.

Снижение лакуарности, то есть повышение однородности распределения всех типов частиц в керамическом композите, положительно сказывается на прочностных свойствах композита, учитывая тот фактор, что прочность керамик на изгиб и растяжение имеют идентичные значения.

Сопоставление расчетной характеристики хаотичности структуры материалов, выраженной параметром энтропии Вороного по зернам дисилицида молибдена, с изгибной прочностью представлено на рис. 8.

Из представленных на рис. 8 значений можно отметить высокую сходимость параметра хаотичности структуры с лакуарностью по зернам дисилицида молибдена, в линейной взаимосвязи с прочностью, что обеспечивает чувствительность

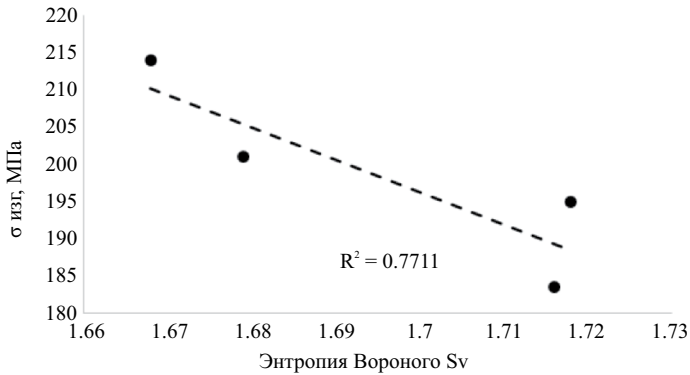


Рис. 8. Зависимость прочности на изгиб керамик от параметра энтропии Вороного

фактора «состав -структура-свойство» для рассматриваемой в работе технологии композиционной керамики.

Важным является наблюдение, что параметр хаотичности структуры, рассчитанный для всех типов зерен, не показал линейной сходимости с изменением прочности, подтверждая определяющий вклад образования фазы дисилицида молибдена в процесс разупрочнения композиционных керамик.

Таким образом, можно сделать вывод, что физико-механические характеристики реакционно-спеченных карбидокремниевых керамик являются чувствительными не только к параметрам дефектации структуры, но и к совокупной однородности распределения всех компонентов в объеме материала, что, во многом, определяют процессы фазообразования. В свою очередь, численные параметры лакуарности и хаотичности позволяют оценивать однородность структуры материала в прямой связи с варьированием технологических режимов синтеза керамик.

Полученные в работе результаты являются весьма перспективными для возможностей применения технологии синтеза композиционных жаропрочных керамик SiC—MoSi₂ через металлокерамический прототип методом селективного лазерного сплавления, с учетом минимальной усадки материала в процессе спекания из-за преобладания реакционных процессов над диффузионными и, как следствие, сохранения геометрии. Известно, что напрямую тугоплавкие керамические частицы карбида кремния под воздействием лазера не спекаются, вследствие их высокой отражательной способности. В данном случае для дальнейшего изучения перспективна схема компактирования прототипа, представленная на рис. 9.

Известен ряд работ [44–47] по исследованию технологических режимов, позволяющих получать аддитивные материалы на молибденовой или родственной металлической матрице. При использовании композиционных частиц «твердое ядро (карбид кремния) — пластичная оболочка (молибден)», синтезируемых, например, методом иодного транспорта, становится возможным за счет пластичного компонента скрепление керамических частиц в лазерном луче. Дальнейшее реакционное спекание может приводить как к формированию высокотемпературных керамик за счет рассмотренного в работе процесса фазообразования, так и к залечиванию дефектов аддитивного выращивания продуктами силицирования. Насыщением исходных порошков углеродными компонентами возможно повышать содержание карбидокремниевой составляющей в синтезируемой керамике.

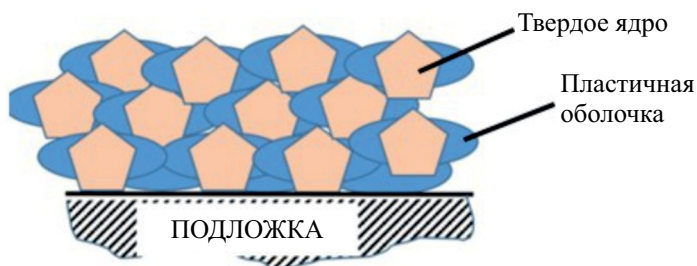


Рис. 9. Схема аддитивного выращивания прототипа SiC–Mo

Предлагаемая научная авторская идея требует дальнейшего изучения и развития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность получения композитов SiC–MoSi₂, с различным содержанием модифицирующего компонента – молибденовой порошок. Определена однородность структуры керамических материалов с применением расчетных методик анализа лакуарности и хаотичности. Установлено, что введенный молибден в условиях реакционного спекания полностью реагирует с расплавом кремния и переходит в устойчивую фазу MoSi₂. Полученные композиты характеризуются плотностью 3.02–3.16 г/см³ и прочностью при изгибе 180–220 МПа.

Показано, что физико-механические характеристики реакционно-спекенных карбидокремниевых керамик являются напрямую чувствительными к однородности распределения компонентов в объеме материала, что, во многом, определяют процессы фазообразования. В свою очередь, численные параметры лакуарности и хаотичности позволяют оценивать однородность структуры материала в прямой связи с варьированием технологических режимов синтеза керамик.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (Соглашение № 21-73-30019). Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Орданьян С. С., Вихман С. В., Ларенцева С. А., Смирнов В. В.* Строение разреза SiC–MoSi₂ в системе Mo–Si–C // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 11. С. 2–5.
2. *Petrovic J. J.* MoSi₂-based high-temperature structural silicides // Mrs Bulletin. 1993. Т. 18. № 7. С. 35–41.
3. *Lysenkov A. S., Kim K. A., Titov D. D., Frolova M. G., Kargin Y. F., Petrakova N. V., Melnikova I. S.* Composite material Si₃N₄/SiC with calcium aluminate additive // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. 2018. V. 1134. № 1. P. 012036. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012036.

4. *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. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012074.
5. *Perevislov S. N., Tomkovich M. V., Lysenkov A. S.* Silicon carbide liquid-phase sintering with various activating agents // Refractories and Industrial Ceramics. 2019. V. 59. P. 522–527. DOI: 10.1007/s11148-019-00265-6.
6. *Markov M. A., Krasikov A. V., Kravchenko I. N., Erofeev M. N., Bykova A. D., Belyakov A. N.* Development of novel ceramic construction materials based on silicon carbide for products of complex geometry // Journal of Machinery Manufacture and Reliability. 2021. V. 50. № 2. P. 158–163. DOI: 10.3103/S1052618821020096.
7. *Shevchenko V. Y., Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Perevislov S. N.* New chemical technologies based on Turing reaction–diffusion processes // Chemistry. 2021. V. 496. № 2. P. 28–31. DOI: 10.1134/S0012500821020038.
8. *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. DOI: 10.1134/S108765962103010X.
9. *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. DOI: 10.1134/S003602362108026X.
10. *Carter D. H., Petrovic J. J., Honnel R. E., Gibbs W. S.* SiC–MoSi₂ Composites // Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons Inc. 1989. V. 10, № 9–10. P. 1121–1129.
11. *Kim D. P.* Preparation of electrically conducting SiC/MoSi₂ composites from metal mixtures of preceramic polymer // Materials research bulletin. 2001. V. 36. № . 13–14. C. 2497–2505.
12. *Pan J., Surappa M. K., Saravanan, R. A., Liu B. W., Yang D. W.* Fabrication and characterization of SiC/MoSi₂ composites // Materials Science and Engineering: A. 1998. V. 244. № . 2. C. 191–198. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00553-4.
13. *Peng K., Yi M., Ran L., Ge Y.* Reactive hot pressing of SiC/MoSi₂ nanocomposites // Journal of the American Ceramic Society. 2007. T. 90. № . 11. C. 3708–3711. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01971.x.
14. *Markov M. A., Ordanyan S. S., Vikhman S. V., Perevislov S. N., Krasikov A. V., Bykova A. D., Staritsyn M. V.* Preparation of MoSi₂–SiC–ZrB₂ structural ceramics by free sintering // Refractories and Industrial Ceramics. 2019. V. 60. № 4. P. 385–388. DOI: 10.1007/s11148-019-00372-4
15. *Belyakov A. N., Markov M. A., Kravchenko I. N., Kashtanov A. D., Dyuskina, D. A., Bykova, A. D., Chekuryaev A. G.* Contemporary materials and their application in the construction of special engineering high-temperature objects // Refractories and Industrial Ceramics. 2024. V. 64. № 3. P. 256–264. DOI: 10.1007/s11148-024-00835-3.
16. *Chen F., Xu J., Hou Z.* In situ pressureless sintering of SiC/MoSi₂ composites // Ceramics International. 2012. T. 38. № 4. C. 2767–2772. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.11.046.
17. *Han X., Wang Y., Xiong X., Li H., Chen Z., Sun W.* Microstructure, sintering behavior and mechanical properties of SiC/MoSi₂ composites by spark plasma sintering // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2018. T. 28. № . 5. C. 957–965. DOI: 10.1016/S1003-6326(18)64730-2.
18. *He Z., Li H., Shi X., Fu Q., Wu H.* Formation mechanism and oxidation behavior of MoSi₂–SiC protective coating prepared by chemical vapor infiltration/reaction // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. T. 23. № . 7. C. 2100–2106. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62702-8.
19. *He Z., Li H., Shi X., Fu Q., Wu H.* Microstructure and oxidation resistance of SiC–MoSi₂ multi-phase coating for SiC coated C/C composites // Progress in Natural Science: Materials International. 2014. T. 24. № . 3. C. 247–252. DOI: 10.1016/j.pnsc.2014.05.005.

20. *Bezzi F., Burgio F., Fabbri P., Grilli S., Magnani G., Salernitano E., Scafe M.* SiC/MoSi₂ based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Т. 39. № 1. С. 79–84. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.024.
21. *Wu H. M., Hu C. J., Chou Y. H.* Preparation of SiC/MoSi₂ composites by mechanical alloying and its fracture properties // Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd, 2007. Т. 539. С. 1047–1052.
22. *Yang J. M., Jeng S. M.* Interface and mechanical behavior of MoSi₂-based composites // Journal of materials research. 1991. Т. 6. № 3. С. 505–513.
23. *Беляков А. Н., Марков М. А., Перевислов С. Н., Быкова А. Д., Дюскина Д. А., Чекурьяев А. Г., Каштанов А. Д.* Исследование зависимости прочностных характеристик керамики на основе карбида кремния от исходного содержания углерода // Новые огнеупоры. 2023. № 11. С. 31–35.
24. *Markov M. A., Belyakov A. N., Dyuskina D. A., Chekuryaev A. G., Bykova A. D., Perevislov S. N., Kashtanov A. D.* Methods of forming geometrically complex manufactured products from silicon-carbide based, heat-resistant, ceramic materials // Glass and Ceramics. 2023. V. 80. № 7–8. P. 277–282. DOI: 10.1007/s10717-023-00598-2.
25. *Гаршин А. П., Вильк Ю. Н.* Влияние некоторых технологических параметров на формирование структуры материалов на основе реакционно-спеченного карбида кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 8. С. 2–8.
26. *Perevislov S. N., Markov M. A., Krasikov A. V., Bykova A. D.* Effect of SiC dispersed composition on physical and mechanical properties of reaction-sintered silicon carbide // Refractories and Industrial Ceramics. 2020. V. 61. P. 211–215. DOI: 10.1007/s11148-020-00458-4.
27. *Belyakov A. N., Markov M. A., Chekuryaev A. N., Bykova A. D., Duskina D. A., Perevislov S. N.* Investigation of the reaction-sintered B₄C–SiC materials produced by hot slip casting // Glass Physics and Chemistry. 2023. V. 49. № 3. P. 306–313. DOI: 10.1134/S1087659623600060.
28. *Markov M. A., Vikhman S. N., Belyakov A. N., Dyuskina D. A., Kashtanov A. D., Perevislov S. N., Chekuryaev A. G., Bykova A. D.* High-temperature bending tests of reaction-sintered silicon carbide-based ceramic materials // Russian Journal of Applied Chemistry. 2023. V. 96. № 1. P. 16–20. DOI: 10.1134/S1070427223010032.
29. *Belyakov A. N., Markov M. A., Perevislov S. N., Dyuskina D. A., Chekuryaev A. G., Bykova A. D., Kashtanov A. D.* Investigation of the structure and physicomechanical characteristics of reaction-sintered materials B₄C–SiC // Refractories and Industrial Ceramics. 2023. V. 64. № 2. P. 67–70. DOI: 10.1007/s11148-023-00806-0.
30. *Sychoy M. M., Chekuryaev A. G., Bogdanov S. P., Kuznetsov P. A.* Digital materials science: numerical characterization of steel microstructure // Research and Education: Traditions and Innovations. Inter-Academia. Lecture notes in networks and systems. 2021. V. 422. DOI: 10.1007/978-981-19-0379-3_15.
31. *Вырикова А. Д.* Цифровое материаловедение в интересах авиаиндустрии // Композитный мир. 2021. № 3(96). С. 22–23.
32. *Огородникова О. М.* О проблемах интеграции вычислительного материаловедения в цифровое машиностроение // Информационные технологии в проектировании и производстве. 2014. № 2(154). С. 30–34.
33. *Кочетов И. И.* Национальные вызовы в цифровом материаловедении // Физическое материаловедение: сборник материалов XI международной школы, Тольяттинский государственный университет. 2023. С. 133–134.
34. *Shannon C. E.* A mathematical theory of communication // The bell system technical journal. 1948. V. 27. № 3. P. 379–423. DOI: 10.1002/j.1538-7305.1948.tb01338.x.
35. *Bormashenko E., Frenkel M., Vilk A., Legchenkova I., Fedorets A. A., Aktaev N. E., Dombrovsky L. A., Nosonovsky M.* Characterization of self-assembled 2D patterns with voronoi entropy // Entropy. 2018. 20(12). P. 956. DOI: 10.3390/e20120956.

36. *Schindelin J., Arganda-Carreras I., Frise E., Kaynig V., Longair M., Pietzsch T., Cardona A.* Fiji: an open-source platform for biological-image analysis // *Nature Methods*. 2012. V.9. № 7. P. 676–682. DOI: 10.1038/nmeth.2019.
37. *Abramoff M. D., Magalhaes P. J., Ram S. J.* Image processing with ImageJ // *Biophotonics International*. 2003. V. 11. № . 7. P. 36–42.
38. *Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R., Kacprzak L.* Binary alloy phase diagrams. Second edition. // ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 1990. T. 12. V. 3. 3589 p.
39. *Liu Y., Shao G., Tsakirooulos P.* Thermodynamic reassessment of the Mo-Si and Al-Mo-Si systems // *Intermetallics*. 2000. T. 8. № . 8. P. 953–962. DOI: 10.1016/S0966-9795(00)00068-6.
40. *Barin I.* Thermochemical data of pure substances. Third Edition // Weinheim: Wiley-VCH. 1995. 2003 p. DOI:10.1002/9783527619825.
41. *Dong P.* Lacunarity for spatial heterogeneity measurement in GIS // *Geographic Information Sciences*. 2009. 6(1). P. 20–26. DOI: 10.1080/10824000009480530.
42. *Козлов Г. В., Долбин И. В., Койфман О. И.* Фрактальная модель усиления нанокomпозитов полимер/углеродные нанотрубки с ультрамалыми концентрациями нанонаполнителя // *Доклад Академии наук*. 2019. Т. 486, № 1. С. 39–43.
43. *Новиков Д. В.* Самоорганизация кластеров фаз в однородно неупорядоченных полимерных композиционных материалах // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. № 9. С. 1829–1833.
44. *Alinejadian N., Wang P., Kollo L., Prashanth K. G.* Selective laser melting of commercially pure molybdenum by laser rescanning // *3D Printing and Additive Manufacturing*. 2023. V. 10/ № 4. P. 785–791. DOI: 10.1089/3dp.2021.0265
45. *Wu Y., Li M., Wang J., Wang Y., An X., Fu H., Zhang H., Yang X., Zou Q.* Powder-bed-fusion additive manufacturing of molybdenum: process simulation, optimization, and property prediction // *Additive Manufacturing*. 2022. V. 58. P. 103069. DOI: 10.1016/j.addma.2022.103069.
46. *Rock C., Lara-Curzio E., Ellis B., Ledford C., Leonard D. N., Kannan R., Kirka M., Horn T.* Additive manufacturing of pure Mo and Mo + TiC MMC alloy by electron beam powder bed fusion // *The journal of the minerals*. 2020. V. 72. P. 4202–4213. DOI: 10.1007/s11837-020-04442-8.
47. *Enneti R. K., Trasorras J. L., Kestler H.* Additive manufacturing of tungsten, molybdenum, and cemented carbides // *Additive Manufacturing processes*, book chapter. 2020. DOI: 10.31399/asm.hb.v24.a0006583.

УДК 546.05 + 549.514.81 + 549.52

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ОКСИДА ГАФНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ

© 2024 Уголков В. Л., Ковальчук Н. А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П.*

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

e-mail: la_mez@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.24

После доработки 6.05.24

Принята к публикации 9.07.24

Золь-гель методом с раздельным осаждением компонентов синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf}(\text{OH})_4$, для получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$. Термическое поведение порошков-прекурсоров изучали методом ДСК/ТГ. Путем спекания на воздухе в интервале температур 1000–1300°C порошков, предварительно прокаленных при 850°C, получены керамические композиты, определена их микротвердость. Методом РФА определен их фазовый состав.

Ключевые слова: золь-гель синтез, керамические композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$, термический анализ, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0132665124030043, **EDN:** PNKLMT

ВВЕДЕНИЕ

Работа является продолжением ранее начатых исследований, посвященных получению керамических композитных материалов на основе систем $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$, $\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$ и др., которые могут быть использованы в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов. Такие матрицы должны представлять собой стабильные композиции как в отношении воздействия окружающей среды (химическая стойкость и механическая прочность), так и в отношении воздействия высоких температур (термическая устойчивость). В данном исследовании предлагается рассмотреть получение и свойства керамических матриц на основе системы $\text{ZrSiO}_4\text{--HfO}_2$. Выбор системы связан с тем, что HfO_2 и ZrO_2 являются структурными аналогами, и в природе во всех циркониевых минералах обычно находится также и гафний. Поэтому важно отдельно определить роль оксида гафния в композитах $\text{ZrSiO}_4\text{--HfO}_2$.

В литературе имеется очень мало данных по физико-химическим и физико-механическим свойствам керамических композитов состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$.

Большая часть работ посвящена циркону (ZrSiO_4). В литературе отмечается высокая радиационная, термодинамическая и химическая устойчивость

керамических матриц со структурой циркона [1–5], а обзорная статья по минеральным матрицам [6] также показывает перспективность керамических матриц на основе циркона для иммобилизации актинид-редкоземельной фракции ВАО.

Что касается системы $ZrSiO_4-HfO_2$, то можно ожидать аналогию свойств композиций в этой системе и в системе $ZrSiO_4-ZrO_2$ [7, 8], поскольку оксид гафния (HfO_2) изоструктурен оксиду циркония, при нагревании кристаллизуется в тех же формах, что и оксид циркония (моноклинная \leftrightarrow тетрагональная \leftrightarrow кубическая), но имеет еще более высокую температуру плавления (2800 против 2710°C) [9–12]. Их изоструктурность (моноклинный ZrO_2 , $P2_1/a$, $a = 5.1463 \text{ \AA}$, $b = 5.2135 \text{ \AA}$, $c = 5.3110 \text{ \AA}$, $\beta = 99.2^\circ$ – Card 36–420; HfO_2 , $P2_1/a$, $a = 5.2851 \text{ \AA}$, $b = 5.1819 \text{ \AA}$, $c = 5.1157 \text{ \AA}$, $\beta = 99.259^\circ$ – Card 34–104) и близость ионных радиусов (ионные радиусы Hf^{4+} и Zr^{4+} составляют 0.78 Å и 0.79 Å соответственно) позволяет им образовывать непрерывные твердые растворы $Hf_xZr_{1-x}O_2$ во всем диапазоне концентраций [9, 13, 14].

Оксид гафния получен авторами [11, 14–18] с использованием различных методов синтеза.

В работах [11, 15] исходными веществами служили трет-бутоксид гафния(IV), циклогексан и полиоксиэтилен (9) нонилфениловый эфир (IGEPAL CO-520) в качестве поверхностно активных агентов, а также концентрированный водный раствор аммиака NH_4OH . В результате смешения растворов исходных компонентов в токе азота и последующего центрифугирования авторы получили наноразмерные частицы HfO_2 в виде рентгеноаморфного продукта.

В [14, 16] для синтеза гидроксида гафния исходными веществами служили оксохлорид гафния $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ и концентрированный раствор аммиака. Термообработкой гидроксида гафния до 200°C получен рентгеноаморфный порошок HfO_2 , начало кристаллизации которого соответствует температуре 510°C.

Аналогичным способом был получен гидроксид гафния в работе [17], т.е. путем осаждения из раствора оксохлорида гафния водным раствором аммиака. Состав полученного таким образом осадка соответствовал формуле $HfO_{2-0.5n}(OH)_n \cdot xH_2O$ (где n варьировался от 2 до 4, а x соответствовал 30–40). По данным ДТА, гидроксид гафния разлагался при нагревании примерно до температуры 250°C, а полученный в результате разложения аморфный порошок HfO_2 начинал кристаллизоваться при температуре выше 531°C. Данные РФА показали начало кристаллизации оксида гафния в интервале температур 540–560°C.

Гидротермальный способ синтеза нанокристаллического HfO_2 применен в работе [18]. Авторы использовали гидротермальную обработку аморфного гидратированного диоксида гафния при температурах до 260°C, который, в свою очередь, был получен взаимодействием водного раствора $HfCl_4$ и водного раствора аммиака ($pH \sim 9$).

Данных по системе $(1-x)ZrSiO_4-xHfO_2$ в научной литературе не найдено. Поэтому целью данной работы является разработка методики золь-гель синтеза наноразмерных порошков-прекурсоров $(1-x)ZrSiO_4-xHf(OH)_4$ для дальнейшего получения керамических композитов $(1-x)ZrSiO_4-xHfO_2$ путем традиционного спекания на воздухе и определение физико-химических свойств конечного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошков-прекурсоров $(1-x)ZrSiO_4-xHf(OH)_4$, где $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 , была применена оригинальная золь-гель методика, разработанная

1. Схема синтеза гидроксида гафния:

2. Схема синтеза циркона:

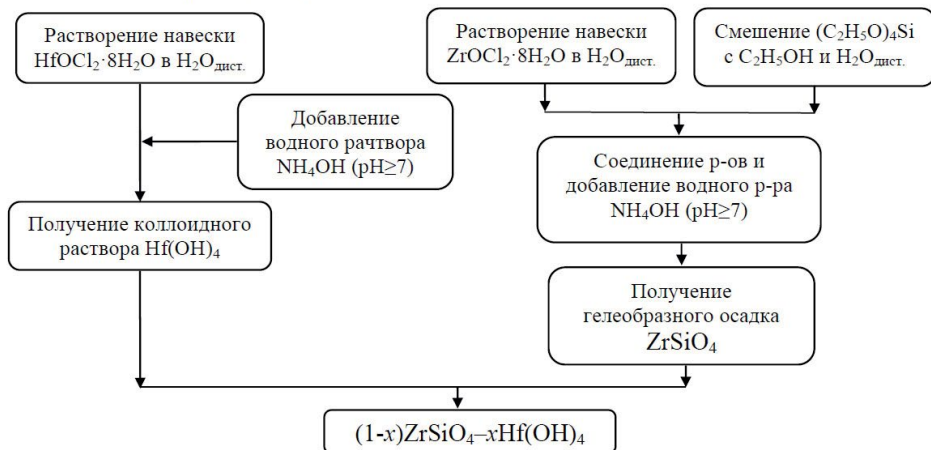


Рис. 1. Схема раздельного осаждения компонентов композиций $((1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{Hf}(\text{OH})_4)$ для получения порошков-прекурсоров.

ранее для получения порошков-прекурсоров $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, основанная на раздельном получении коллоидных растворов компонентов и затем их сливания для образования гелей-прекурсоров и их вызревания [7]. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Исходными веществами для синтеза служили ТЭОС, $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH (все марки «осч») и этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Синтез порошков-прекурсоров $\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2$ проводили раздельно: ТЭОС ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) растворяли в этиловом спирте, затем добавляли дистиллированную воду ($\text{pH} \approx 7$). По данным [19–21], в процессе гидролиза ТЭОС образуется кремниевая кислота. Далее к полученным растворам добавляли водный раствор $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с выбранным соотношением и тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки, затем к смеси растворов приливали NH_4OH до $\text{pH} \approx 8$. В результате получали коллоид, состоящий из смеси H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Отдельно готовили коллоидный раствор $\text{Hf}(\text{OH})_4$ путем растворения $\text{HfOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ в воде и добавления NH_4OH до $\text{pH} \approx 8$. Затем все полученные продукты (коллоидные растворы H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Hf}(\text{OH})_4$) сливали вместе и тщательно перемешивали. Для выпадения осадка композиции $((1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{Hf}(\text{OH})_4)$ поддерживали $\text{pH} \approx 8$. Полученный соответствующий осадок оставляли вызревать в течение 24 ч, затем фильтровали и высушивали в сушильном шкафу с конвекцией воздуха при 110°C в течение 12 ч.

Высушенные и измельченные в вибромельнице осадки композиций прокаливали на воздухе при 850°C 2 ч для дальнейшего обезвоживания и разложения продуктов синтеза.

Для получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ приготовленные т.о. порошки прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа и последовательно спекали в интервале температур 1000–1300 $^\circ\text{C}$ на воздухе по 24 ч на каждом этапе с промежуточными перетираниями.

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение

CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 град/мин.

Термическое поведение порошков изучали методом ДСК/ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия); измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагрева – $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой ДСК от нулевой линии.

Площадь удельной поверхности порошков измеряли на приборе Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США) с использованием азота (99.9999%) в качестве адсорбата. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при 150°C в вакууме в течение 16 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P0 0.07–0.25. Расчеты выполняли посредством программного обеспечения NOVWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США).

Измерение микротвердости по Виккерсу керамических композитов проводили при нагрузке 200 г ($\sim 20 \text{ Н}$) с использованием микротвердомера ПМТ 3 (Россия), оснащенного программным комплексом для расчета микротвердости (Microanalysis Microhardness software package), разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высушенные и измельченные осадки композиций $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf}(\text{OH})_4$, где мольная доля $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 , представляют собой, по-видимому, смесь рентгеноаморфных циркона (на дифрактограмме I на рис. 2 гало в области $2\theta=31^\circ$ свидетельствует о начале его кристаллизации) и оксигидроксида гафния (рис. 2). Величины удельной поверхности порошков некоторых исходных композиций, представленные в табл. 1, показывают высокую дисперсность полученных смесей и могут быть сравнимы с данными публикации [11] для оксида гафния (исходные наноразмерные частицы имели удельную поверхность $239 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, а после обжига при $500^\circ\text{C} - 221 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$), а также публикации [17], где приведены величины удельной поверхности $210 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ после обжига при 170°C и $60 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ после обжига при 600°C .

Смеси помещали в корундовые тигли и проводили обжиг в течение двух часов при температуре 850°C (в соответствии с результатами анализа термического поведения порошков-прекурсоров (рис. 3)) для полного обезвоживания и разложения продуктов синтеза с образованием ZrSiO_4 и HfO_2 (рис. 4).

Представленные кривые ДСК на рис. 3 отвечают, как мы полагаем, процессам дегидратации продуктов синтеза в интервале температур до 600°C (эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы) и началу процессов кристаллизации продуктов обезвоживания и разложения с образованием ZrSiO_4 и HfO_2 и их дальнейшей кристаллизации (экзотермические эффекты без потери массы в интервале $700-900^\circ\text{C}$). Интенсивная кристаллизация высокодисперсного порошка ZrSiO_4 наблюдается в виде экзотермического эффекта с началом при 877°C (рис. 3, кривая 1). Температура начала интенсивной кристаллизации порошка ZrSiO_4 в композициях постепенно снижается от 876°C для $x = 0.5$ и 873°C для $x = 0.7$ до 818°C для $x = 0.8$ (рис. 3, кривые 2–4 соответственно).

Кристаллизация индивидуального оксида гафния наблюдается в виде сильного экзотермического эффекта с началом при 519°C (рис. 3, кривая 5). Эта температура близка к наблюдаемой в [14, 16] температуре кристаллизации HfO_2 (510°C).

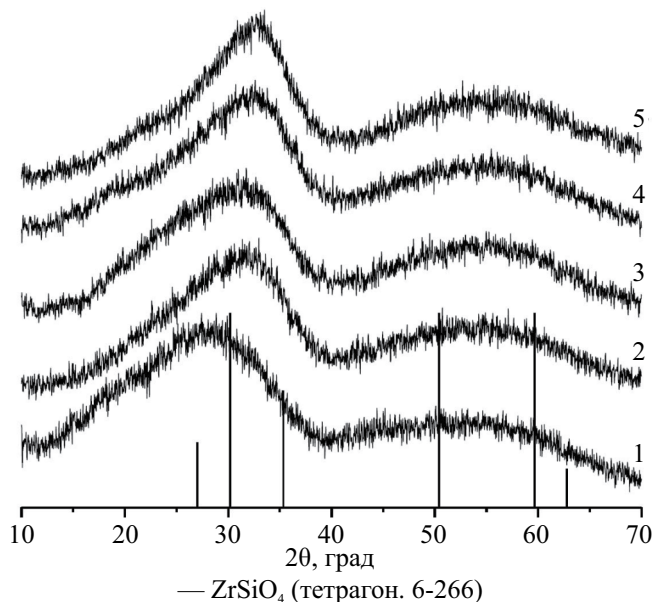


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf}(\text{OH})_4$, полученных золь-гель методом, для $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5); и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

Таблица 1. Величины удельной поверхности порошков после золь-гель синтеза и термообработки при 850°C (2 ч)

Номинальная композиция	Условия	Уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
$0.5\text{H}_2\text{SiO}_3-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (ZrSiO_4)*	Золь-гель 850°C	270.0 ± 4.0
ZrSiO_4 , тетрагон.		58.4 ± 2.5
$0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{Hf}(\text{OH})_4$	Золь-гель 850°C	254.0 ± 4.0
$0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{HfO}_2$		51.1 ± 1.0
$0.3(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.7\text{Hf}(\text{OH})_4$	Золь-гель 850°C	176.0 ± 4.0
$0.3\text{ZrSiO}_4-0.7\text{HfO}_2$		28.0 ± 1.0
$0.2(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.8\text{Hf}(\text{OH})_4$	Золь-гель 850°C	182.0 ± 3.0
$0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{HfO}_2$		21.2 ± 1.0
$\text{Hf}(\text{OH})_4$	Золь-гель 850°C	213.6 ± 4.3
HfO_2 , монокл.		13.6 ± 0.1

В работе [17] полученный в результате разложения гидроксида гафния аморфный порошок HfO_2 начинал кристаллизоваться при температуре выше 531°C , что тоже согласуется с нашими результатами. Во всех этих работах для синтеза гидроксида гафния использовали, как и авторы настоящей работы, оксохлорид гафния $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и концентрированный раствор аммиака.

Температура начала кристаллизация оксида гафния, в целом, также постепенно снижается с увеличением его концентрации в композициях от 794°C для

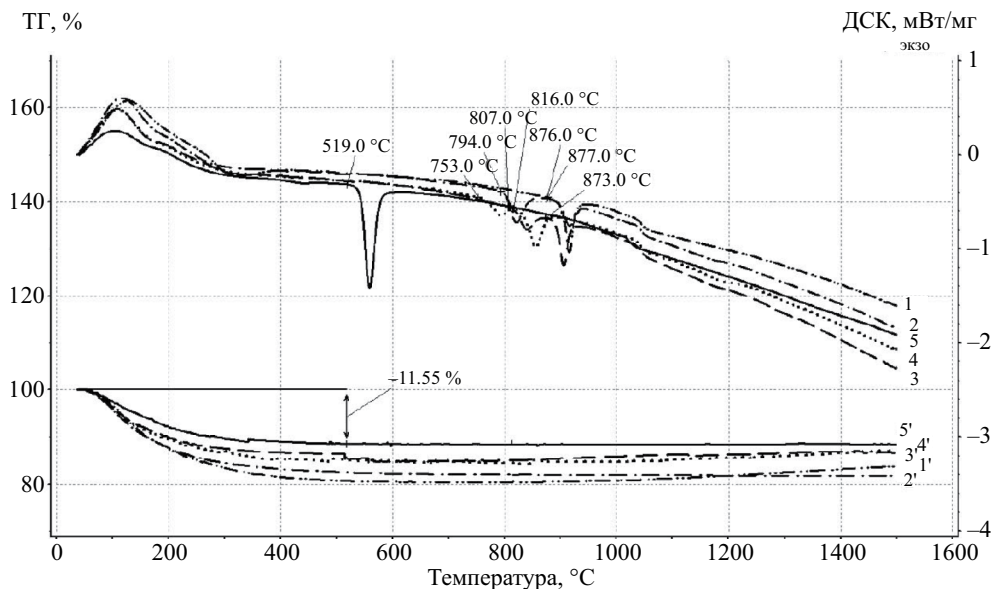


Рис. 3. ДСК кривые порошков-прекурсоров $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf}(\text{OH})_4$, где $x = 0.0$ (кривая 1, штрих-2-х пунктирная), 0.5 (кривая 2, штрих-пунктирная), 0.7 (кривая 3, штриховая), 0.8 (кривая 4, пунктирная) и 1.0 (кривая 5, сплошная); а также соответствующие кривые ТГ (1', 2', 3', 4' и 5').

$x = 0.5$ и 807°C для $x = 0.7$ до 753°C для $x = 0.8$ (рис. 3, кривые 2–4 соответственно).

Рентгеновские дифрактограммы, представленные на рис. 4, подтверждают образование соответствующих композиций $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$, при этом заметно стимулирующее влияние оксида гафния, как и в случае оксида циркония [7], на кристаллизацию циркона в смеси компонентов – рефлексы, отвечающие циркону, становятся более узкими и интенсивными (рис. 4, дифрактограммы 2–4). Это подтверждается и снижением температуры начала кристаллизации циркона в композициях (рис. 3).

Результаты поэтапного процесса спекания порошков при температурах 1000, 1200 и 1300°C (по 24 ч) представлены в виде рентгеновских дифрактограмм на рис. 5, 6 и 7.

На рентгеновских дифрактограммах образцов состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после обжига при 1000°C наблюдаются как рефлексы циркона (рис. 5, дифрактограмма 1–4), так и более заметные рефлексы HfO_2 (рис. 5, дифрактограммы 2–4).

Последующее спекание образцов при температуре 1200°C приводит к частичному разложению циркона с образованием диоксида циркония (рис. 6, дифрактограмма 1). Кроме того, можно предположить образование твердого раствора между HfO_2 и ZrO_2 из-за их изоструктурности (рис. 6, дифрактограммы 2–4, рис. 7), при этом SiO_2 присутствует, по-видимому, в виде рентгеноаморфной фазы.

Дальнейшее повышение температуры спекания до 1300°C приводит, как и при 1200°C , к разложению циркона на ZrO_2 и SiO_2 (рис. 8, дифрактограмма 1) и увеличению интенсивности рефлексов оксида гафния (твердых растворов $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) на рентгеновских дифрактограммах (рис. 8, дифрактограммы 2–5), при этом

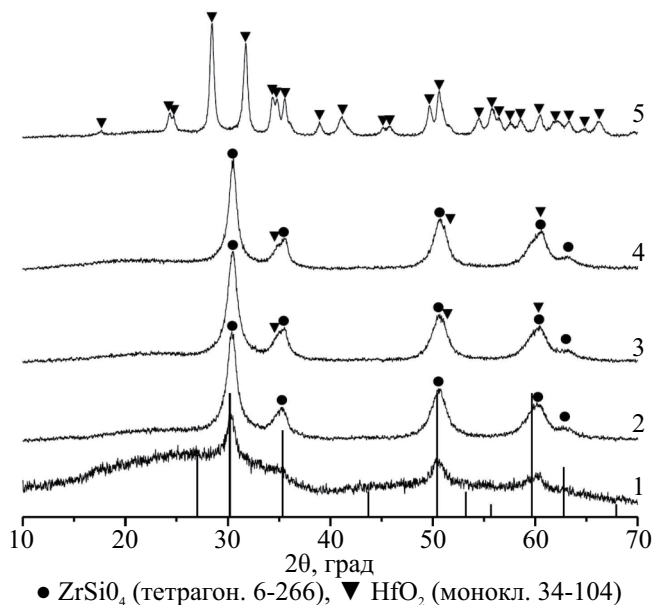


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после обжига при 850°C (2 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

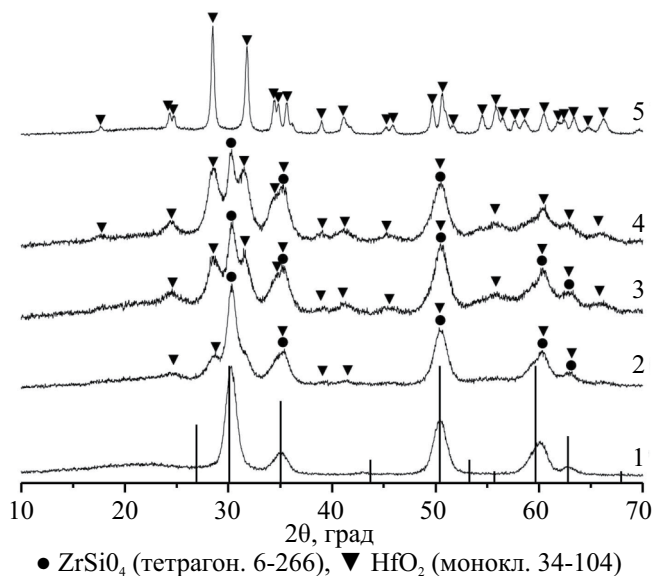


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после спекания при 1000°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

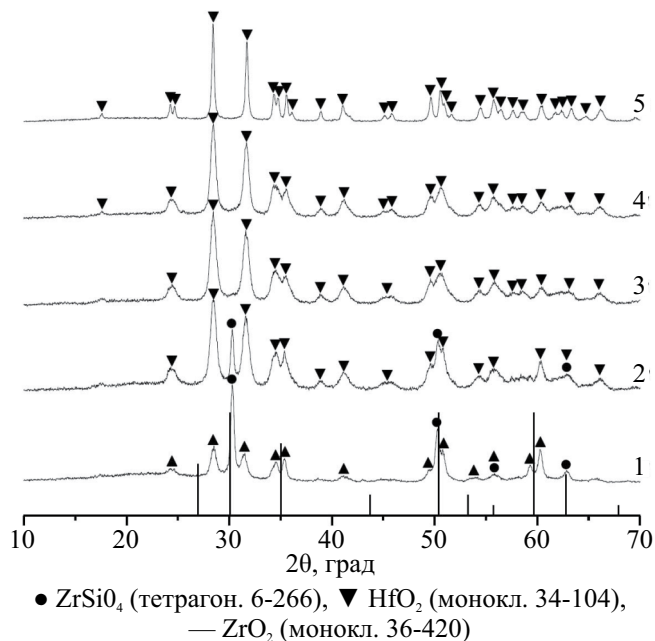


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после спекания при 1200°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма HfO_2 из базы данных ICDD-PDF 22022.

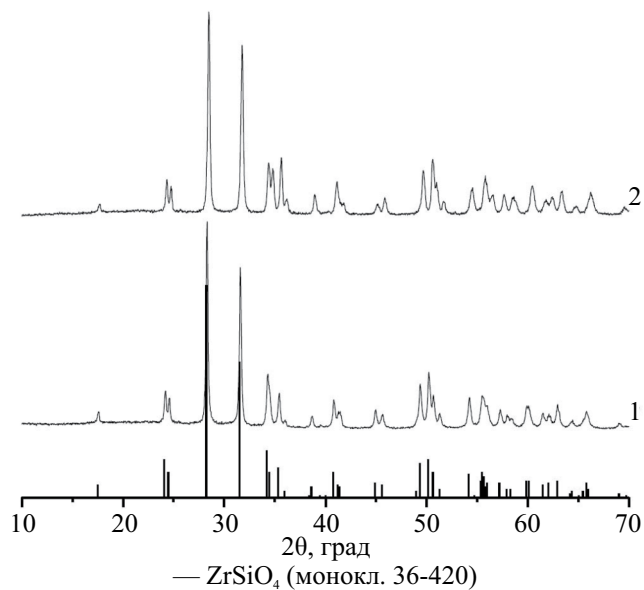


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы ZrO_2 (1) и HfO_2 (2) после обжига при 1300°C (24 ч), и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

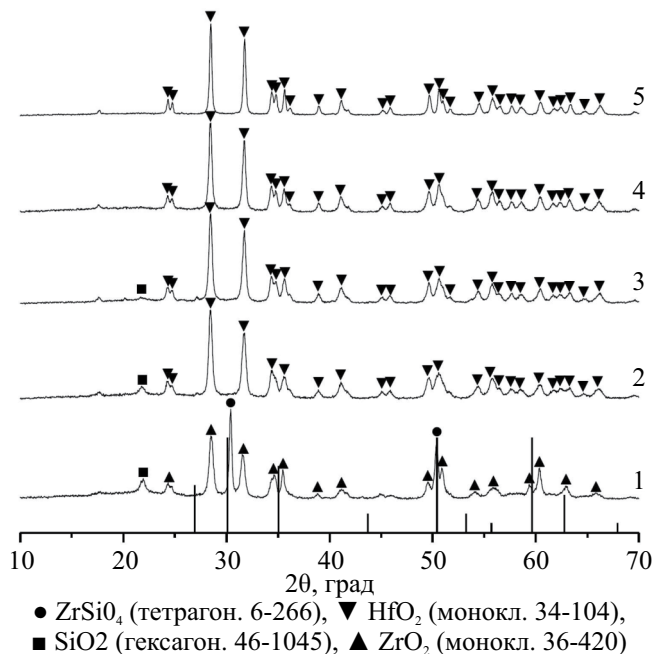


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после спекания при 1300°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма HfO_2 из базы данных ICDD-PDF 22022.

пики становятся более узкими, что свидетельствует о его интенсивной кристаллизации в системе.

Как уже отмечалось ранее [7], процесс разложения циркона исследован многими авторами; результаты этих исследований сведены в работе [22]. Из приведенных в ней данных следует, что температуры разложения варьируются от низких ($\sim 950^\circ\text{C}$) до высоких ($\sim 1770^\circ\text{C}$), что, по-видимому, зависит от метода синтеза циркона и его чистоты.

Т.о., после спекания при 1300°C композиты представляют собой, по-видимому, смесь моноклинных твердых растворов $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и гексагонального SiO_2 (кварца). Отсутствие рефлексов кремнезема на рентгеновской дифрактограмме 4 (рис. 8) можно объяснить его незначительным количеством в композиции, в которой изначально количество циркона было наименьшим из представленных.

Появление рефлексов SiO_2 на рентгеновских дифрактограммах керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ вследствие частичного разложения циркона после спекания при 1300°C отмечено и в работах [7, 8]. Однако керамические образцы $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ термически менее устойчивые, чем керамические образцы $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$. Определяющую роль в термической устойчивости образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, как считают авторы [7, 23, 24], играет оксид циркония, выступающий в качестве армирующего или спекающего агента. В композитах $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ твердые растворы $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ являются, по-видимому, термодинамически более устойчивыми и термодинамически более выгодными, чем композиции $\text{ZrSiO}_4-\text{HfO}_2$.

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$, спеченных в интервале температур 1000–1300°C (по 24 ч)

Исходная композиция	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			Фазовый состав композиции после спекания при 1300°C
	Температура спекания, °C			
	1000	1200	1300	
ZrSiO_4	7.6	13.8	17.9	ZrSiO_4 , ZrO_2 , SiO_2
$0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{HfO}_2$	10.8	20.1	23.2	$\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и SiO_2
$0.3\text{ZrSiO}_4-0.7\text{HfO}_2$	11.3	22.6	25.9	$\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и SiO_2
$0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{HfO}_2$	12.1	23.2	26.7	$\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и SiO_2
HfO_2	13.2	25.3	29.8	HfO_2

Значения микротвердости по Виккерсу полученных керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после спекания при 1300°C (табл. 2), не смотря на изменение фазового состава, превышают данные работы [7] для композиций на основе циркона с добавками ZrO_2 , у которых значения микротвердости немонотонно снижаются от 17.9 до 15.9 ГПа после спекания при 1300°C.

О перспективности этих материалов для использования в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов от переработки отработавшего ядерного топлива можно будет судить после получения результатов по выщелачиванию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$, где мольная доля $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 , получены спеканием высокодисперсных порошков в интервале температур 1000–1300°C (по 24 ч на каждом этапе). Уже при температуре 1200°C композиты с мольной долей HfO_2 0.5, 0.7 и 0.8 представляют собой смесь циркона, моноклинных твердых растворов $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и рентгеноаморфного SiO_2 . Рефлексы SiO_2 начинают проявляться на дифрактограммах после обжига образцов при 1300°C, а рефлексов ZrSiO_4 в номинальных композициях с мольной долей HfO_2 0.5, 0.7 и 0.8 при этой температуре не наблюдается. Т.е. в композитах $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ циркон устойчив до температуры 1200°C, в отличие от композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, которые при 1300°C представляли собой смесь ZrSiO_4 , моноклинного ZrO_2 и гексагонального SiO_2 (кварца). Таким образом, композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ и $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ не являются аналогами при температурах выше 1000°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00378 (<https://rscf.ru/project/23-23-00378/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grechanovsky A.E., Urusov V.S., Eremin N. N.* Molecular dynamics study of self-radiation damage in mineral matrices // *J. Struct. Chem.* 2016. V. 57. № 6. P. 1243–1262.
2. *Ferriss E.D.A., Ewing R. C., Becker U.* Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // *Am. Mineralog.* 2010. V. 95. P. 229–241.
3. *Burakov B.E., Anderson E. B., Rovsha V.S., Ushakov S. V., Ewing R. C., Lutze W., Weber W.J.* Synthesis of zircon for immobilization of actinides // *Mrs. Proc.* 2011. V. 412. P. 33–39.
4. *Williford R.E., Begg B. D., Weber W.J., Hess N.J.* Computer simulation of Pu^{3+} and Pu^{4+} substitutions in zircon // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 278. № 2–3. P. 207–211.
5. *Wang L., Liang T.* Ceramics for high level radioactive waste solidification // *J. Adv. Ceramics.* 2012. V. 1. № 3. P. 194–203.
6. *Orlova A.I., Ojovan M. I.* Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials.* 2019. V. 12. № 16. Article number 2638 (45 p.)
7. *Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П.* Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония // *Физ. хим. стекла.* 2023. Т. 49. № 5. С. 522–531.
8. *Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Акатов А.А.* Керамические композиты на основе циркона и оксида циркония // *Новые огнеупоры.* 2023. № 9. С. 28–33.
9. *Curtis C.E., Doney L. M., Johnson J. R.* Some properties of hafnium oxide, hafnium silicate, calcium hafnate, and hafnium carbide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1954. V. 37. № 10. P. 458–465.
10. *Торопов Н.А., Барзаковский В. П., Бондарь И.А., Удалов Ю. П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1969. С. 181–193.
11. *Chaubey G.S., Yao Y., Makongo J.P.A., Sahoo P., Misra D., Poudeu P.F.P., Wiley J. B.* Microstructural and thermal investigations of HfO_2 nanoparticles // *RSC Advances.* 2012. V. 2. № 24. P. 9207–9213.
12. *Hong Q.-J., Ushakov S. V., Kapush D., Benmore C. J., Weber R. J.K., van de Walle A., Navrotsky A.* Combined computational and experimental investigation of high temperature thermodynamics and structure of cubic ZrO_2 and HfO_2 // *Scientific Reports.* 2018. V. 8. N1. Article number 14962.
13. *Tang J., Fabbri J., Robinson R. D., Zhu Y., Herman I. P., Steigerwald M. L., Brus L. E.* Solid-solution nanoparticles: Use of a nonhydrolytic sol-gel synthesis to prepare HfO_2 and $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nanocrystals // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 7. P. 1336–1342.
14. *Никишина Е.Е., Лебедева Е. Н., Дробот Д. В.* Индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и гафния: Синтез и свойства // *Журн. неорг. химии.* 2015. Т. 60. № 8. С. 1018–1027.
15. *Chaubey G.S., Yao Y., Makongo J.P.A., Sahoo P., Poudeu P.F.P., Wiley J. B.* Synthesis and thermal stability of HfO_2 nanoparticles // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2010. V. 1256. Symposium N – Functional Oxide Nanostructures and Heterostructures, 2010, 1256-N16–35.
16. *Никишина Е.Е., Лебедева Е. Н., Прокудина Н.А., Дробот Д. В.* Физикохимические свойства маловодных гидроксидов циркония и гафния и продуктов их термоллиза // *Неорг. матер.* 2015. Т. 51. № 12. С. 1284–1292.
17. *Polovov I.B., Bataev Y.S., Afonin Y. D., Volkovich V.A., Chukin A. V., Rakhmatullin A., Boča M.* Synthesis of HfO_2 from hafnium hydroxide hydrate // *J. Alloys Compds.* 2019. V. 790. P. 405–412.
18. *Таран Г.С., Баранчиков А. Е., Иванова О. С., Жижин К. Ю.* Гидротермальный синтез водных золь нанокристаллического HfO_2 // *Журн. неорг. химии.* 2020. Т. 65. № 6. С. 725–730.

19. *Заплишний В.Н., Строганов А.М., Скородневская Л.А., Строганов В.М., Котляров И.С., Заводное В.С.* Каталитический гидролиз алкоксисиланов и получение гидроизоляционных материалов на их основе // *Химия и химическая технология*. 1991. Т. 34. № 6. С. 4–15.
20. *Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Жарский И.М.* Получение пленок SiO₂ золь-гель методом и их свойства // *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 3. Химия и технология неорганических веществ*. 2003. Вып. XI. С. 92–107.
21. *Rakhimova O.V., Magomedova O.S., Tsyganova T.* Investigation of hydrolytic polycondensation in systems based on tetraethoxysilane by DK-spectrophotometry method // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 419–427.
22. *Kwon S.Y., Jung I.-H.* Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO–ZrO₂ and SiO₂–ZrO₂ systems // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.
23. *Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y.* Zircon-zirconia (ZrSiO₄–ZrO₂) dense ceramic composites by spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. № 4. P. 787–793.
24. *Кульметьева В.Б., Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б.* Цирконовая керамика с пониженной теплопроводностью // *Конструкции из композиц. матер.* 2009. № 3. С. 48–54.

УДК 546.05 + 549.75 + 549.514.81

НАНОРАЗМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2024 Мезенцева Л. П. *, Осипов А. В. Уголков, В. Л., Коптелова Л. А.,
Хамова Т. В.

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

**e-mail: la_mez@mail.ru*

Поступила в редакцию 6.04.24

После доработки 6.06.24

Принята к публикации 9.07.24

В соответствии с разработанной оригинальной методикой золь-гель синтеза композиций, основанной на раздельном осаждении компонентов (с приемом обратного осаждения) с последующим их смешением и спеканием, получены керамические композиты на основе системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$. Разработанная методика золь-гель синтеза основана на раздельном приготовлении коллоидных растворов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гидроксида циркония $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, образованных после добавления раствора аммиака (золей), и спиртового раствора ТЭОС (геля) обратным осаждением и последующем смешении золь и геля с добавлением раствора аммиака для получения соответствующих композиций $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2))$ в виде гелей. Методами РФА, ДСК/ТГ и сорбтометрии изучены физико-химические свойства порошков. Измерена микротвердость по Виккерсу керамических образцов, спеченных в интервале температур 1000–1300°С. На способ синтеза композитов на основе LaPO_4 получен патент РФ. Минералоподобные матрицы на основе системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$ предполагается использовать для иммобилизации и захоронения отдельных изотопов актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов.

Ключевые слова: золь-гель синтез, РФА, ДСК/ТГ, удельная поверхность, керамические композиты $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$, микротвердость по Виккерсу
DOI: 10.31857/S0132665124030056, **EDN:** PNKAJR

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов получения и поиск керамических материалов для отверждения радиоактивных отходов, обеспечивающих их эффективную долговременную изоляцию от окружающей среды, является актуальной задачей всего мирового сообщества. Эффективность таких материалов-матриц определяется многими факторами, в том числе стабильностью образованных композиций, высокой изоморфной емкостью по отношению к к иммобилизуемым элементам, низкой выщелачиваемостью при воздействии нагретых подземных вод, а также механической прочностью.

Особое внимание в связи с этим уделяется минералоподобным матрицам на основе структур типа монацита (LaPO_4) или циркона (ZrSiO_4), отвечающих предъявляемым к матрицам требованиям [1–11].

В целом, в литературе отмечается высокая радиационная, термодинамическая и химическая устойчивость керамических матриц со структурой монацита и циркона, а в последние годы опубликован ряд работ по синтезу, изоморфной емкости синтезированного циркона [11–14].

Опубликованная не так давно обзорная статья по минеральным матрицам [15] также показывает перспективность таких керамических матриц для иммобилизации актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО).

Можно также привести работы, в которых рассмотрены керамические композиты на основе LaPO_4 с различными добавками оксидов [16, 17], а также на основе системы $\text{ZrSiO}_4/\text{LaPO}_4$ [18], демонстрирующие хорошую спекаемость, механические свойства и высокую плотность.

Так, авторами [18] получены композиты $\text{ZrSiO}_4/\text{LaPO}_4$ и изучены их механические свойства. Методом совместного осаждения получили порошкообразные смеси ZrSiO_4 и LaPO_4 . Порошок прессовали и спекали при температуре 1550°C в течение 3 ч. Рентгеновские дифрактограммы спеченных образцов показали наличие двух фаз, которые не взаимодействовали друг с другом и не разлагались. Относительная плотность композитов $\text{ZrSiO}_4/\text{LaPO}_4$ составляла около 96%. Авторы отмечали, что добавки LaPO_4 к ZrSiO_4 улучшали механические свойства композитов $\text{ZrSiO}_4/\text{LaPO}_4$, делая их более пластичными.

Методом компьютерного моделирования изучена взаимная растворимость компонентов в системе $\text{ZrSiO}_4\text{--LaPO}_4$ [19]. По данным авторов, начало растворимости в системе циркон-монацит соответствует температуре 1200 К (927°C). При этом предел области растворимости монацита в цирконе составляет всего 1% при температуре 1800 К (1527°C). Полученные результаты, по мнению авторов, хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Поскольку ни в одной из перечисленных работ экспериментальные данные достоверно не представлены, нашей задачей является синтез порошков-прекурсоров, спеканием которых можно получить керамические композиты на основе системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для этой цели была разработана оригинальная методика синтеза нанопорошков-прекурсоров $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{SiO}_3\text{--ZrO}(\text{OH})_2$ золь-гель методом с использованием приема обратного осаждения. Синтез порошков-прекурсоров для получения керамических композитов на основе LaPO_4 подробно описан в [20].

Для синтеза наноразмерных порошков-прекурсоров $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{--ZrO}(\text{OH})_2)$, где мольная доля $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9$ и 1.0 , в качестве исходных веществ были взяты оксид лантана La_2O_3 , оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, тетраэтоксисилан (ТЭОС, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, однозамещенный фосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), разбавленная азотная кислота (1:1); водный раствор аммиака, все марки «осч»; этиловый спирт; дистиллированная вода. Реакционная схема синтеза представлена на рис. 1.

Процесс получения компонентов порошков-прекурсоров проводили с использованием приема обратного осаждения. Оксид лантана La_2O_3 растворяли при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ в разбавленном (1:1) растворе азотной кислоты при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Осадитель $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ растворяли в дистиллированной воде при помощи магнитной мешалки без нагревания. После остывания раствора нитрата лантана его по каплям приливали к раствору

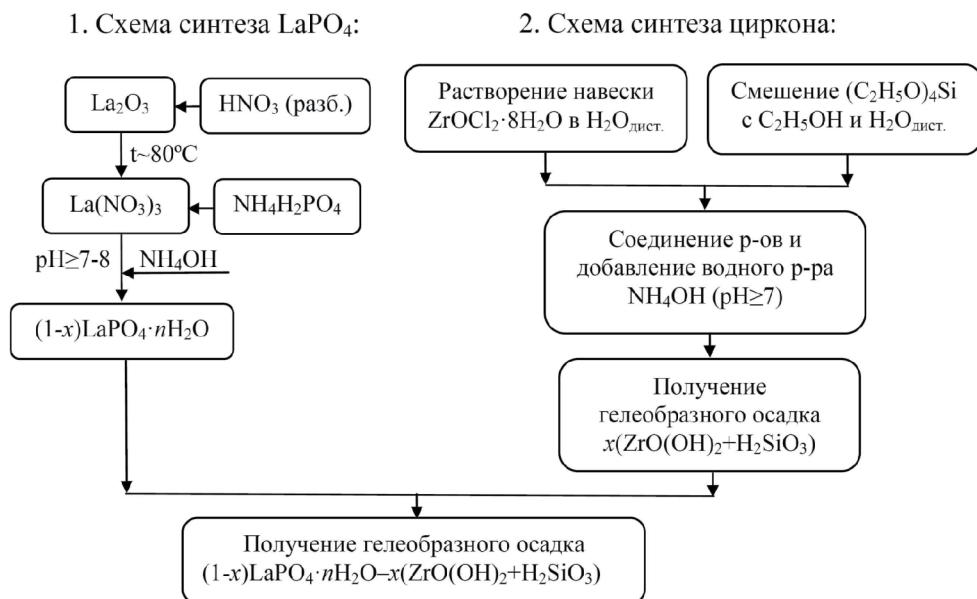


Рис. 1. Схема раздельного осаждения компонентов композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2)$ для получения порошков-прекурсоров.

осадителя ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Для образования коллоидного раствора $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (золя) добавляли водный раствор аммиака до $\text{pH} \geq 7$.

Для получения наноразмерного порошка ZrSiO_4 ($\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2$) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде, а раствор ТЭОС $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ – в этиловом спирте (при помощи магнитной мешалки без нагревания), и затем полученные растворы сливали вместе, добавляли водный раствор аммиака для выпадения гелеобразного осадка ($\text{pH} \geq 8$).

Далее к полученному гелеобразному осадку ($\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3$) приливали коллоидный раствор $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при постоянном перемешивании. Выпавший осадок заданной композиции ($(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2)$) выдерживали для созревания в маточном растворе в течение суток, осадок промывали 5–6 раз дистиллированной водой.

Вызревший осадок высушивали в сушильном шкафу (с конвекцией воздуха) при температуре 110°C в течение суток. Далее осадок измельчали в вибромельнице в течение часа.

Полученные порошки-прекурсоры ($(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3)$) подвергали термообработке в течение двух часов при температуре 850°C для получения композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$.

Для получения керамических композитов $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$ приготовленные порошки последовательно спекали в интервале температур $1000 - 1300^\circ\text{C}$ на воздухе по 24 ч на каждом этапе с промежуточными перетираниями

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 град/мин.

Термическое поведение порошков изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК/ТГ); измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагрева – 20°С/мин. Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой ДСК от нулевой линии.

Площадь удельной поверхности порошков измеряли на приборе Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США) с использованием азота (99.9999%) в качестве адсорбата. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при 100°С в вакууме в течение 16 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием многоточечного метода Брунауэра-Эммета-Теллера в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 0.05–0.35. Расчеты выполняли посредством программного обеспечения NOVWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США).

Измерение микротвердости по Виккерсу керамических композитов проводили при нагрузке 200 г (~20 Н) с использованием микротвердомера ПМТ 3 (Россия), оснащенного программным комплексом для расчета микротвердости (Microanalysis Microhardness software package), разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА исходных порошков $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SiO}_3)$ приведены на рис. 2. Представленные рентгеновские дифрактограммы показывают, что промежуточные композиции (рис. 2, дифрактограммы 2–7) представляют собой смесь гексагонального $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, закристаллизованной кремневой кислоты H_2SiO_3 и рентгеноаморфного $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Рефлексы на рентгеновских дифрактограммах (2–8) совпадают с рефлексами, отнесенными к H_2SiO_3 в работе [21].

Порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3)$ далее прокачивали при температуре 850°С в течение 2 ч. Температура 850°С обусловлена тем, что при нагревании образцов до 400°С, как показано на рис. 3, происходит потеря воды, разложение кремневой кислоты до оксида кремния, гидроксида циркония до оксида циркония (рис. 3, кривые потери массы 1', 2' и 3') с одновременным образованием циркония (сильный экзотермический эффект с началом 270–280°С). Такой предварительный обжиг позволяет в дальнейшем избежать деформации и трещинообразования при спекании порошков для получения керамических образцов.

Рис. 4 показывает зависимость удельной поверхности порошков от состава, как исходных, так и прокаленных при 850°С. Заметно влияние термообработки порошков на величину их удельной поверхности. Так, при осаждении композиций величина удельной поверхности значительно превышает соответствующие величины после прокаливания порошков. Тем не менее, после термообработки при 850°С порошки остаются высокодисперсными (удельная поверхность соответствует примерно 40 м²/г).

Из представленных на рис. 5 рентгеновских дифрактограмм можно сделать вывод, что в системе при температуре 850°С образуются моноклинный LaPO_4 (рис. 5, дифрактограмма 1), слабо закристаллизованный ZrSiO_4 (рис. 5, дифрактограмма 8) и смесь моноклинного LaPO_4 и практически рентгеноаморфного ZrSiO_4 в промежуточных композициях (рис. 5, дифрактограммы 2–7).

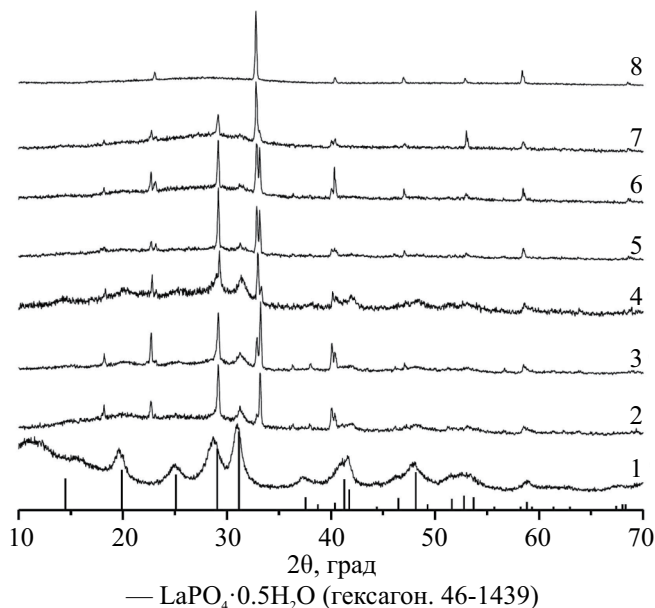


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3)$, синтезированных золь-гель методом, для $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8); и штрих диаграмма $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ из базы данных ICDD-PDF 22022.

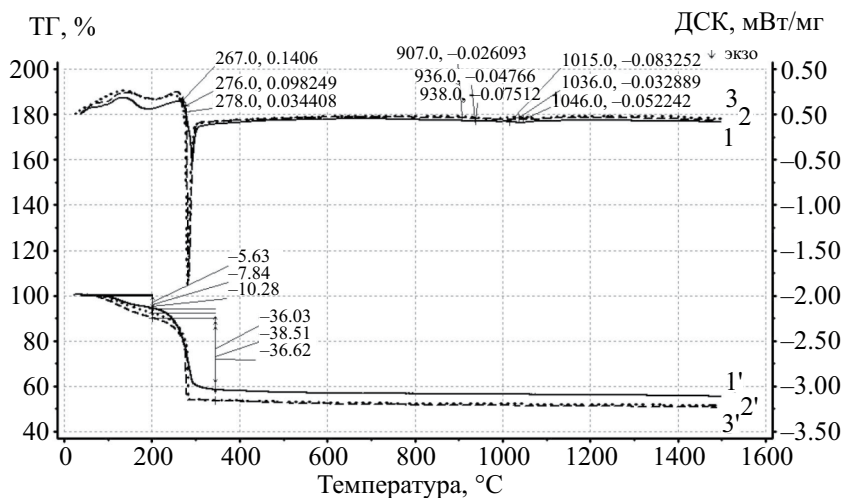


Рис. 3. Кривые ДСК порошков-прекурсоров $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x(\text{ZrO}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{SiO}_3))$ для $x = 0.2$ (кривая 1, сплошная), 0.5 (кривая 2, штриховая,) и 0.9 (кривая 3, пунктирная), и соответствующие им кривые ТГ (1', 2', 3').

Обезвоженные порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrSiO}_4$, запрессованные в таблетки, последовательно спекали на воздухе при температурах 1000, 1100, 1200 и 1300°C по 24 ч на каждом этапе (рис. 6 и 7).

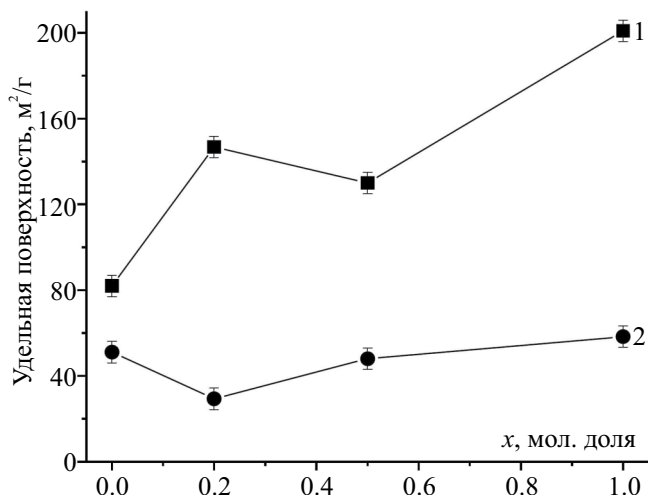


Рис. 4. Зависимость удельной поверхности порошков от состава, как исходных, так и прокаленных при 850°C, для $x = 0.0, 0.2, 0.5, 1.0$.

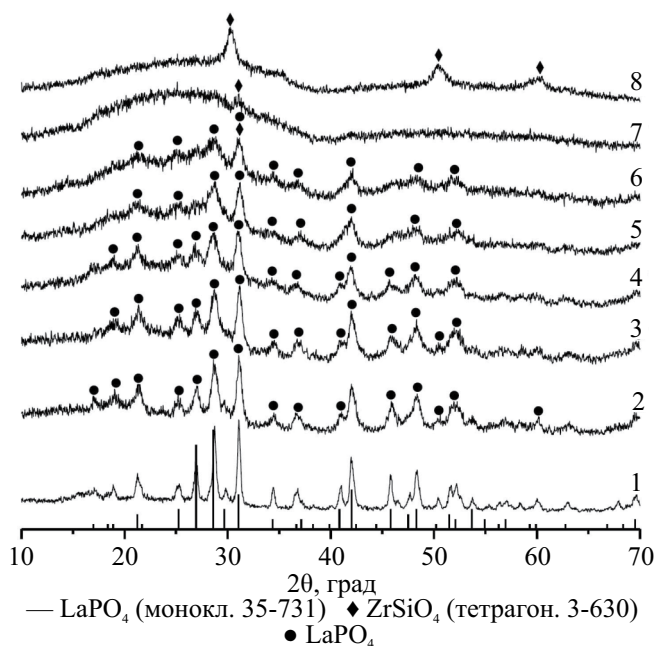


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrSiO}_4$ после обжига при 850°C (2 ч) для $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8); и штрих диаграмма LaPO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

Из данных РФА (рис. 6) следует, что при повышении температуры до 1000°C происходит дальнейшая кристаллизация компонентов LaPO_4 и ZrSiO_4 (рентгеновские пики становятся более узкими). Заметные рефлексы циркона начинают

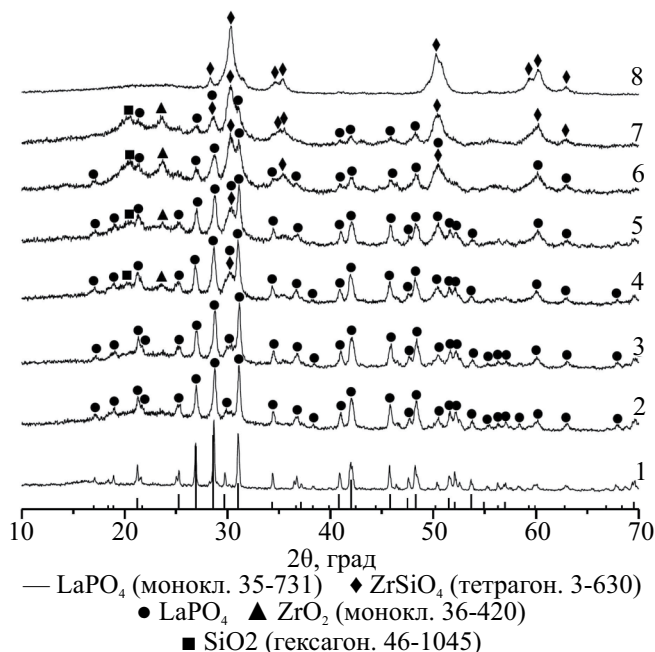


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrSiO}_4$ после спекания при 1000°C (24 ч) для $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8), и штрих диаграмма LaPO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

появляться на дифрактограммах, начиная с его концентрации в промежуточных композициях $x \geq 0.4$. Т.о. вхождение циркона в моноклинную кристаллическую решетку LaPO_4 при 1000°C не превышает 40 мол. %. Вхождения LaPO_4 в тетрагональную кристаллическую решетку циркона в пределах выбранных концентраций не наблюдается.

Эти результаты можно сравнить с результатами работ [19, 22]. Как уже отмечалось выше [19], начало растворимости в системе циркон-монацит соответствует температуре 1200 K (927°C). При этом предел области растворимости монацита в цирконе составляет всего 1% при температуре 1800 K (1527°C).

В работе [22] отмечена высокая растворимость ксенотима (тетрагонального YPO_4 , изоструктурного циркону) в монаците (LaPO_4), достигающая 70 мол. % уже при 1000°C , и низкая растворимость YPO_4 в моноклинном LaPO_4 (менее 10 мол. %).

Разница в величине растворимости ZrSiO_4 и YPO_4 в кристаллической решетке LaPO_4 обусловлена, в первую очередь, разницей величин зарядов замещающих ионов (Zr^{4+} , Si^{4+} , Y^{3+} , La^{3+} , P^{5+}).

В промежуточных композициях $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrSiO}_4$ (рис. 6, дифрактограммы 4–7) наблюдается частичное разложение циркона, за счет чего появляются слабые рефлексы ZrO_2 и SiO_2 .

Дальнейшее спекание при 1100 , 1200 и 1300°C не изменяет состава композиций, поэтому здесь представлены только результаты РФА после спекания при 1300°C (рис. 7).

При этой температуре в системе образуются моноклинный LaPO_4 , хорошо закристаллизованный ZrSiO_4 (рис. 7, дифрактограммы 3–7), оксиды ZrO_2

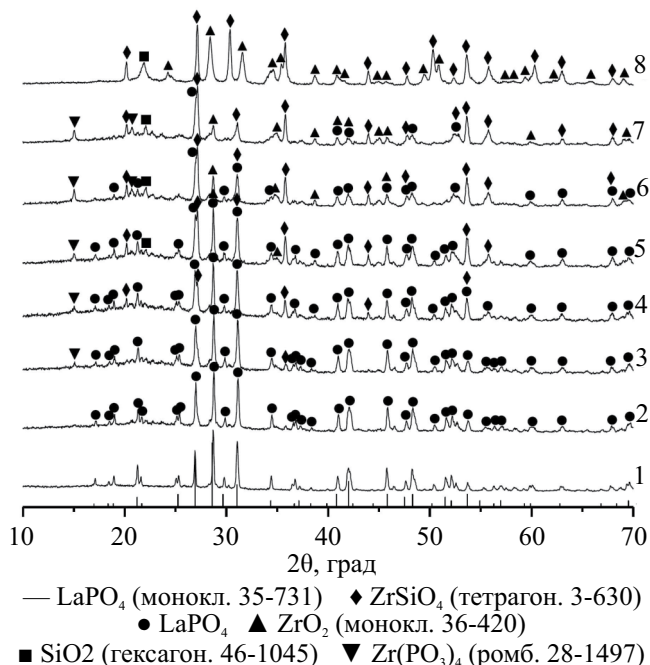


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrSiO}_4$ после спекания при 1300°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.7 (6), 0.9 (7) и 1.0 (8), и штрих диаграмма LaPO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

(дифрактограммы 3–8) и SiO_2 (дифрактограммы 5–8) вследствие частичного разложения циркона. Кроме того, при спекании при 1300°C наблюдаются следы примесной фазы $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ (дифрактограммы 3–8). Образование этого соединения описано в работе [23], и связано, как предполагается, с частичным взаимодействием LaPO_4 с ZrO_2 при высоких температурах. Это взаимодействие и кристаллизация метафосфата циркония отражается в двух очень слабых экзоэффектах в интервале температур $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ на рис. 3.

Значения микротвердости по Виккерсу ряда полученных керамических образцов представлены в таблице. Эти значения немного снижаются по мере увеличения концентрации циркона, но заметно возрастают с ростом температуры спекания.

Литературные данные найдены только для компонентов композиций — LaPO_4 и ZrSiO_4 [24–30]. Так, в [24] значение микротвердости для керамического образца LaPO_4 , спеченного в интервале температур $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$, соответствует 5.7 ГПа; в [25] — 5.5 ГПа, для полученного искровым плазменным спеканием при 1350°C ; такое же значение, 5.5 ГПа, приведено для LaPO_4 после спекания при 1600°C [26].

Для керамического образца ZrSiO_4 после спекания при 1680°C значение микротвердости соответствует 8.5 ГПа [27]; величина 7.39 ГПа приведена в [28] для образца, полученного горячим прессованием под давлением 30 МПа и спеченного под вакуумом при температуре 1350°C ; наибольшая величина микротвердости по Виккерсу (~ 14 ГПа) получена для образца ZrSiO_4 , синтезированного [29]; и ~ 9 ГПа для образца, полученного из готового реактива ZrSiO_4 , спеченного при 1600°C [30]. Наиболее близкое к нашим данным значение микротвердости для циркона (17 ± 3 ГПа), полученного из готового реактива ZrSiO_4 искровым

Таблица – Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов в системе $\text{LaPO}_4\text{--ZrSiO}_4$ после спекания при различных температурах (по 24 ч)

Состав образца	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			
	Температура спекания, $^{\circ}\text{C}$			
	1000	1100	1200	1300
LaPO_4	10.6	–	21.5	25.7
$0.8\text{LaPO}_4\text{--}0.2\text{ZrSiO}_4$	9.7	13.5	19.6	23.2
$0.7\text{LaPO}_4\text{--}0.3\text{ZrSiO}_4$	9.2	12.6	18.4	23.1**
$0.6\text{LaPO}_4\text{--}0.4\text{ZrSiO}_4$	8.8*	12.2*	17.6*	22.5**
$0.5\text{LaPO}_4\text{--}0.5\text{ZrSiO}_4$	8.3*	11.6*	16.7*	22.1**
$0.3\text{LaPO}_4\text{--}0.7\text{ZrSiO}_4$	8.0*	10.8*	15.6*	20.8**
$0.1\text{LaPO}_4\text{--}0.9\text{ZrSiO}_4$	7.5*	9.3*	14.8*	19.6**
ZrSiO_4	7.2	9.2	13.3	17.8*

Примечание: * наличие небольшого количества ZrO_2 и SiO_2 ;

** наличие небольшого количества ZrO_2 , SiO_2 и $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$

плазменным спеканием при 1400°C в токе аргона (давление спекания составляло 100 МПа) и дальнейшим обжигом на воздухе при 1300°C , приведено в работе [31].

Сравнение значений микротвердости по Виккерсу для исходных компонентов системы LaPO_4 и ZrSiO_4 (таблица) с литературными данными дает возможность утверждать, что данный способ синтеза (раздельный синтез компонентов с использованием приема обратного осаждения) позволяет получать высокодисперсные порошки, улучшающие спекание композитов и тем самым повышающие их микротвердость. Кроме того, образующиеся в процессе термообработки и частичного разложения циркона фазы (ZrO_2 , SiO_2 и $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$) могут играть роль спекающих добавок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты $(1-x)\text{LaPO}_4\text{--}x\text{ZrSiO}_4$, где мольная доля $x = 0.0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.9$ и 1.0 , были получены спеканием высокодисперсных порошков в интервале температур $1000\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ (по 24 ч на каждом этапе). Использование наноразмерных порошков-прекурсоров, позволяющих улучшить их спекаемость, дало возможность получить керамические образцы с высокой микротвердостью (до ~ 20 ГПа). Такие характеристики авторы связывают также с дополнительным появлением в результате термообработки фаз (ZrO_2 , SiO_2 и $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$), играющих роль спекающей добавки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по теме госзадания Института химии силикатов РАН № 1023032900322-9-1.4.3.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Омельяненко Б.И., Лившиц Т.С., Юдинцев С.В., Никонов Б.С.* Природные и искусственные минералы – матрицы для иммобилизации актиноидов // Геология рудных месторожд. 2007. Т. 49. № 3. С. 175–217.
2. *Wang L., Liang T.* Ceramics for high level radioactive waste solidification // J. Adv. Ceramics. 2012. V. 1. № 3. P. 194–203.
3. *Меркушин А.О.* Получение химически устойчивых матриц для иммобилизации актиноидной фракции ВАО // Дисс.к.х.н., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2003 – 198 с.
4. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline materials for actinide immobilization. Imperial College Press, UK, Materials for Engineering, 2011. V. 1. 197 p.
5. *Glorieux B., Matecki M., Fayon F., Coutures J.P., Palau S., Douy A., Peraudeau G.* Study of lanthanum orthophosphates polymorphism, in view of actinide conditioning // J. Nucl. Mater. 2004. V. 326. № 2–3. P. 156–162.
6. *Dacheux N., Clavier N., Podor R.* Versatile monazite: Resolving geological records and solving challenges in materials science. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability // Am. Mineral. 2013. V. 98. № 5–6. P. 833–847.
7. *Schlenz H., Heuser J., Neumann A., Schmitz S., Bosbach D.* Monazite as a suitable actinide waste form // Z. Kristallogr. (Cryst. Mater.). 2013. V. 228. № 3. P. 113–123.
8. *Grechanovsky A.E., Eremin N.N., Urusov V.S.* Radiation resistance of LaPO_4 (monazite structure) and YbPO_4 (zircon structure) from data of computer simulation // Phys. Solid State. 2013. V. 55. № 9. P. 1929–1935.
9. *Vinogradova N.S., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Ryzhkov M.V., Ivanovskii A.L.* Electronic structure and relative radiation stability of orthophosphates LnPO_4 (Ln = Ce, Nd, Sm) // J. Struct. Chem. 2014. V. 55. № 5. P. 809–815.
10. *Бураков Б.Е.* Кристаллические минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов. // Дисс. д.г.-м.н., СПбГУ.– СПб. 2012.– 186 с.
11. *Burakov B.E., Anderson E.B., Rovsha V.S., Ushakov S.V., Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J.* Synthesis of zircon for immobilization of actinides // Mrs. Proc. 2011. V. 412. P. 33–39.
12. *Ferriss E.D.A., Ewing R.C., Becker U.* Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 229–241.
13. *Ding Y., Lu X., Dan H., Shu X., Zhang S., Duan T.* Phase evolution and chemical durability of Nd-doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 10044–10050.
14. *Ding Y., Lu X., Tu H., Shu X., Dan H., Zhang S., Duan T.* Phase evolution and microstructure studies on Nd^{3+} and Ce^{4+} co-doped zircon ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 7. P. 2153–2161.
15. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. Article number 2638 (45 p.)
16. *Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Криворучко Ю.А., Ловцова О.Ю., Коптелова Л.А.* Керамические композиты на основе наноразмерного ортофосфата лантана и их свойства // Физ. хим. стекла. 2021. Т. 47. № 6. С. 678–688.
17. *Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Уголков В.Л., Акатов А.А., Коптелова Л.А.* Керамические композитные матрицы на основе системы $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$: Получение и свойства // Физ. хим. стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 44–51.
18. *Uraki A., Murata M., Daimon K., Hikichi Y., Ota T.* Preparation and properties of LaPO_4 -contained machinable ZrSiO_4 ceramics // Preprints of Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan, 2003. Session ID: 1E35.

19. *Гречановский А.Е., Еремин Н.Н.* Атомистическое компьютерное моделирование свойств смешения твердых растворов циркон $ZrSiO_4$ – монацит $LaPO_4$ и циркон $ZrSiO_4$ – ксенотим YPO_4 // Минерал. журн. 2016. Т. 38. № 3. С. 47–55.
20. Патент РФ на изобретение № 2791913 «Способ получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана», заявка № 2022108547, приоритет изобретения 29.03.2022 г., зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 14 марта 2023 г., патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, авторы Мезенцева Л. П., Осипов А. В., Масленникова Т. П., Кручинина И. Ю., Любимцев А. С., Акатов А. А.
21. *Xiong X.-b., Ni X.-y., Li Y.-y., Chu C.-c., Zou J.-z., Zeng X.-r.* A novel strategy for preparation of Si-HA coatings on C/C composites by chemical liquid vaporization deposition/hydrothermal treatments // *Sci. Reports*. 2016. V. 6. № 1. Article number 31309.
22. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Popova V., Yakovlev A., Maslennikova T.* Solid solutions and thermal transformations in the nanosized $LaPO_4$ – YPO_4 – H_2O and $LaPO_4$ – $LuPO_4$ – H_2O systems // *J. Ceram. Sci. Tech.* 2014. V. 5. № 3. P. 237–244.
23. *Mezentseva L., Keskinova M., Osipov A., Sychov M.* Preparation of ceramic composites by microwave sintering // *Glass Phys. Chem.* 2023. V. 49. Suppl. 1. P. S54–S65.
24. *Min W., Miyahara D., Yokoi K., Yamaguchi T., Daimon K., Hikichi Y., Matsubara T., Ota T.* Thermal and mechanical properties of sintered $LaPO_4$ – Al_2O_3 composites // *Mater. Res. Bull.* 2001. V. 36. № 5–6. P. 939–945.
25. *Du A., Pan W., Ahmad K., Shi S., Qu Z., Wan C.* Enhanced mechanical properties of machinable $LaPO_4/Al_2O_3$ composites by spark plasma sintering // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2009. V. 6. № 2. P. 236–242.
26. *Wang R., Pan W., Chen J., Fang M., Meng J.* Effect of $LaPO_4$ content on the microstructure and machinability of $Al_2O_3/LaPO_4$ composites // *Mater. Lett.* 2002. V. 57. № 4. P. 822–827.
27. *Suarez G., Acevedo S., Rendtorff N. M., Garrido L. B., Aglietti E. F.* Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon ($ZrSiO_4$) // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 1. Pt. B. P. 1015–1021.
28. *Huang S., Li Q., Wang Z., Cheng X., Wen H.* Effect of sintering aids on the microstructure and oxidation behavior of hot-pressed zirconium silicate ceramic // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 1. Pt. A. P. 875–879.
29. *Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E. F., Sakka Y.* Dense zircon ($ZrSiO_4$) ceramics by high energy ball milling and spark plasma sintering // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. № 3. P. 1793–1799.
30. *Gauna M.R., Conconi M. S., Suarez G., Aglietti E., Rendtorff N. M.* Dense zircon ($ZrSiO_4$) ceramics by a simple milling-sintering route // *Sci. Sintering*. 2018. V. 50. № 1. P. 15–28.
31. *Nakamori F., Ohishi Y., Muta H., Kurosaki K., Fukumoto K.-i., Yamanaka S.* Mechanical and thermal properties of $ZrSiO_4$ // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2017. V. 54. № 11. P. 1267–1273.

УДК666.189.242 + 661.847.2: 535.343.32: [535.31] + 544.526

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ КИСЛОРОДА КОМПОЗИТОМ “ПОРИСТОЕ СТЕКЛО – ZnO” В ВОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ УФ ОБЛУЧЕНИИ

© 2024 Саратовский А. С.^{1, 2, 3, *}, Гирсова М. А.¹, Сенчик К. Ю.⁴,
Змитриченко Ю. Г.⁴, Куриленко Л. Н.¹, Антропова Т. В.¹

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

*e-mail: saratovskija@inbox.ru

²Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский просп., 24–26/49

³Университет ИТМО, Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский просп., д. 49

⁴ФГБУ “НМИЦ онкологии им. Н. Н. Петрова” Минздрава России,
Россия, 197758, Санкт-Петербург, пос. Песочный, Ленинградская ул., 68

Поступила в редакцию 24.04.24

После доработки 4.06.24

Принята к публикации 9.07.24

Приведены результаты исследования влияния толщины пластин пористого стекла, модифицированного оксидом цинка, на его фотокаталитические свойства и способность к фотогенерации кислорода в водных средах.

Ключевые слова: пористое стекло, оксид цинка, фотокатализ, кислород, спектроскопия.

DOI: 10.31857/S0132665124030062, **EDN:** PNJECM

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение пресной воды, используемой как в бытовых, так и в промышленных целях, в результате антропогенной деятельности становится серьезной угрозой в последние десятилетия [1, 2]. К основным типам загрязнителей воды можно отнести органические загрязнители, такие как углеводороды, различные красители, фармацевтические препараты и т.д., биологические загрязнители, представленные различными микроорганизмами, и неорганические загрязнители, такие как тяжелые металлы [3–6]. Известно, что фотокатализ позволяет эффективно решать экологические проблемы, связанные с загрязнением сточных вод в результате деятельности человека [7, 8]. Материалы на основе ZnO являются одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов и твердых бактерицидных материалов [9–11], могут очищать воду от бактерий [12].

Известно, что увеличение удельной площади поверхности фотокатализатора приводит к улучшению его фотокаталитических свойств. Одним из путей увеличения площади поверхности оксида цинка является введение его в пористую матрицу, например, формирование ZnO в пористом стекле (ПС) путем его пропитки в растворе $Zn(NO_3)_2$ с последующим термолизом нитрата цинка [13, 14].

Использование пористых матриц, модифицированных соединениями с бактерицидными и фотокаталитическими свойствами, в том числе, оксидом цинка, позволяет успешно разлагать органические загрязнители [14–17]. Сами пористые стекла могут выступать в качестве мембран, адсорбирующих различные загрязнители, например, органические красители [18].

Известно, что в ходе фотокаталитических процессов в водных средах с применением оксидов металлов происходит фотогенерация активных форм кислорода, [19, 20], что обуславливает бактерицидные свойства получаемых наноматериалов [21].

В то же время, кислород и различные кислород-содержащие активные формы (ОН radicals, H_2O_2 , atomic H_3O^+ и др.) образуются в результате диссоциации воды при УФ воздействии и в отсутствии фотокатализаторов (см. обзор в [22]).

Целью настоящей работы являлся синтез нанокомпозитов на основе пористых стекол в виде пластин разной толщины, содержащих наночастицы ZnO, и исследование их фотокаталитической активности и способности к фотогенерации кислорода в водных средах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве матрицы для композита было выбрано высококремнеземное мезопористое стекло, обладающее общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор $73 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеющее средний диаметр пор 25 нм в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной 1.0 мм и 1.5 мм.

Модификацию пористого стекла наночастицами оксида цинка проводили по методике, использованной нами ранее и подробно описанной в [14].

В табл. 1 приведены результаты химического анализа синтезированных композитов в пересчете на оксиды элементов. Содержание цинка, натрия, калия в композитах было определено методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000 (Thermo Fisher Scientific, США). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.1–0.4%. Количество V_2O_3 определяли потенциометрическим титрованием маннитоборной кислоты. Погрешность аналитического определения концентрации бора не превышала ± 2 отн. %.

По данным рентгенофазового анализа, в синтезированных композитах присутствует микрокристаллическая фаза, сформированная из наночастиц ZnO, имеющих структуру цинкита (JCPDS-9004179) [14].

Для исследования фотокаталитической активности синтезированных композитов «пористое стекло – ZnO» была использована стандартная методика по обеспечиванию водного раствора красителя Chicago Sky Blue 6B (CSB) (Sigma Aldrich, США), использующегося как модель загрязняющего вещества в воде [10,

Таблица 1. Результаты химического анализа синтезированных композитов.

Толщина образца, мм	Содержание компонентов, мас. %			
	Na ₂ O	K ₂ O	V ₂ O ₃	ZnO
1.0	0.23	0.02	3.90	4.02
1.5	0.20	0.37	не определяли	3.83

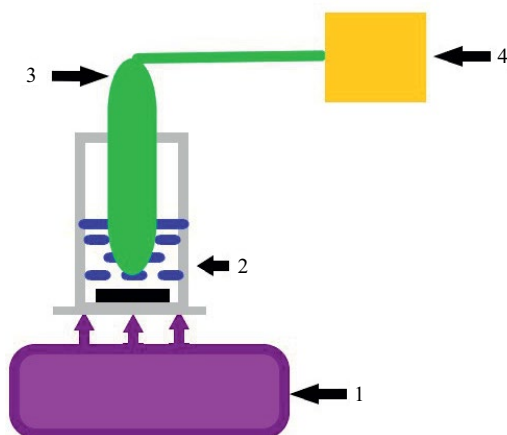


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки для определения степени насыщения воды кислородом: 1 – ртутная лампа; 2 – емкость из кварцевого стекла с раствором; 3 – датчик кислорода ДК-409; 4 – регистрирующий прибор – анализатор растворенного кислорода МАРК-409; 5 – образец.

23, 24], включающая измерение спектров поглощения раствора CSB после УФ облучения. Данный краситель (молекулярная формула $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{16}S_4$) известен и применяется на практике в качестве модельного органического соединения для оценки фотокаталитических свойств различных материалов [24, 25]. Структура молекулы красителя приведена в [14]. Для облучения растворов использовали УФ лампу с длиной волны излучения 365 нм. Длительность УФ облучения составляла 30 минут. Измерение оптической плотности растворов производили с помощью спектрофотомера Perkin Elmer Lambda 900 (США).

Для изучения процесса фотогенерации кислорода синтезированным компози- том в воде была использована оригинальная экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1.

Образцы композитов на основе пористых стекол помещали в стакан, изготов- ленный из кварцевого стекла. Затем в стакан приливали одинаковое количество дистиллированной воды, равное 10 мл, после чего образцы подвергали УФ об- лучению ($\lambda = 254$ нм) в течение 30 мин. Содержание кислорода в воде измеряли с помощью кислородного датчика ДК-409 (Россия). Полученные данные реги- стрировали с помощью анализатора растворенного кислорода МАРК-409 (Рос- сия). Сравнение исследуемых образцов проводили по степени насыщения воды кислородом, о которой судили по коэффициенту растворенного кислорода (КРК) в воде. Погрешность измерения КРК не превышала ± 5 отн. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 а, б представлены спектры оптической плотности растворов краси- теля CSB во всем исследованном спектральном диапазоне 200–800 нм (рис. 2 а) и в диапазоне (570–640 нм) (рис. 2 б): исходного раствора красителя до УФ об- лучения (рис. 2 б, спектр 1) и после облучения (рис. 2 б, спектр 2); а также рас- творов красителя после УФ облучения, контактировавших с пустым пористым стеклом толщиной 1.5 мм (рис. 2 б, спектр 3), с композитом «ПС–ZnO» на основе

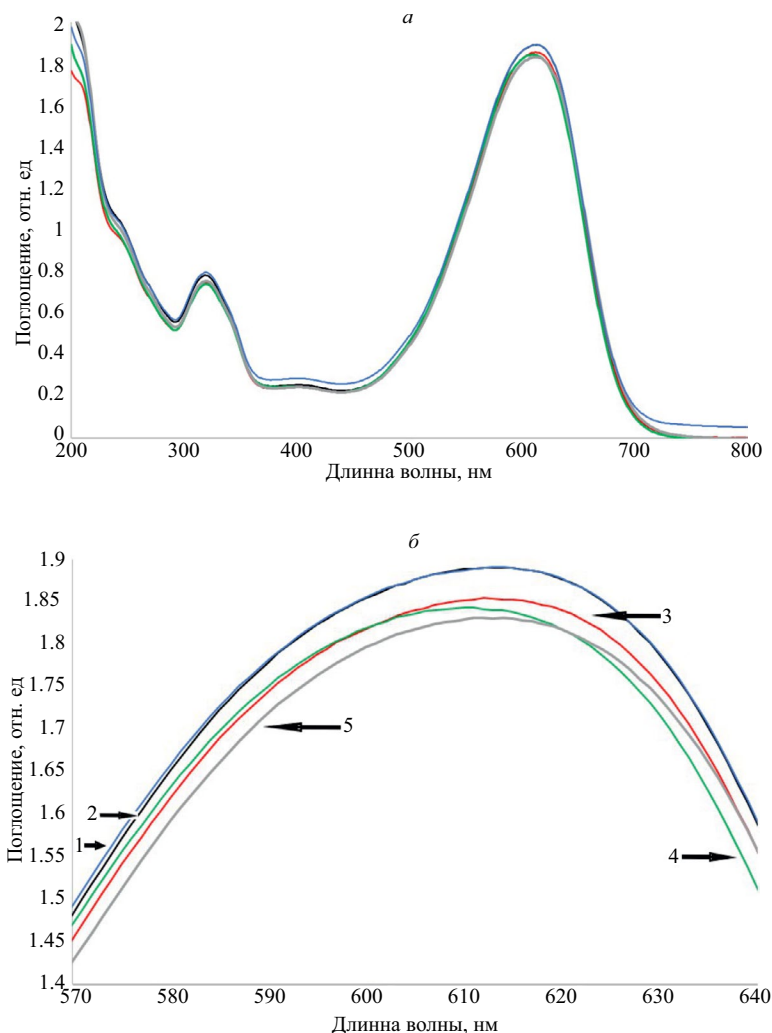


Рисунок 2. Спектры оптической плотности растворов красителя CSB во всем исследованном спектральном диапазоне (а) и в диапазоне (570–640 нм) (б): исходного раствора красителя до УФ облучения (1) и после облучения (2); растворов красителя после УФ облучения, контактировавших с пустым пористым стеклом толщиной 1.5 мм (3), с композитом «ПС – ZnO» на основе ПС-матрицы толщиной 1.0 мм (4) и толщиной 1.5 мм (5).

ПС-матрицы толщиной 1.0 мм (рис. 2 б, спектр 4) и толщиной 1.5 мм (рис. 2 б, спектр 5).

Видно, что спектры поглощения растворов чистого красителя до УФ облучения (спектр 1) и после облучения (спектр 2) практически полностью совпадают, что свидетельствует об отсутствии влияния УФ облучения на форму спектра поглощения самого красителя. Часть красителя была адсорбирована пористым стеклом. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности пика при максимуме поглощения на спектре раствора CSB, контактировавшего с пустым пористым стеклом, немодифицированным оксидом цинка (спектр 3). Образцы пористого

Таблица 2. Содержание кислорода в дистиллированной воде без образцов и с образцами пористого стекла или композитов при УФ облучении.

Длительность УФ облучения t, с	Коэффициент растворенного кислорода (КРК) в воде, мг/дм ³				
	Дистиллированная вода	Вода с пористым стеклом		Вода с композитом	
		Толщина образца, мм			
		1.5	1.0	1.5	
0	5,77	6,25	6,21	6,23	
10	5,77	6,25	6,23	6,23	
20	5,77	6,25	6,31	6,23	
40	5,77	6,25	6,34	6,23	
60	5,77	6,25	6,36	6,24	
120	5,79	6,28	6,40	6,31	
300	6,14	6,48	6,60	6,80	
600	6,67	6,81	7,34	7,50	
900	7,09	7,16	7,94	7,87	
1200	7,40	7,47	8,32	8,03	
1800	7,95	7,93	8,66	8,25	

стекла, модифицированные оксидом цинка и имеющие разную толщину (спектры 4 и 5), оказали схожее влияние на поглощение контактировавших с ними растворов красителя, что проявилось в близких значениях максимумов интенсивности в области ~ 618 нм. Однако пик, соответствующий образцу пористого стекла толщиной 1.5 мм (спектр 5), имеет несколько меньшую интенсивность относительно образца пористого стекла толщиной 1.0 мм в спектральной области, близкой к указанной длине волны.

В табл. 2 представлены результаты определения содержания кислорода в дистиллированной воде и в воде с помещенными в нее образцами пористого стекла или композитов под действием УФ излучения. Видно, что показатель насыщения кислородом воды (КРК), не содержащей образцов, при $t \leq 10$ мин отстает от значений КРК, характерных для воды с образцами, а при более длительном УФ облучении становится примерно равным значению КРК воды с пустым пористым стеклом, не содержащим модифицирующих добавок, вплоть до окончания эксперимента ($t = 30$ мин). В свою очередь, эти значения меньше, чем КРК воды с образцами пористого стекла, модифицированного оксидом цинка.

Обращает на себя внимание тот факт, что в начале эксперимента ($t \leq 2$ мин) значения КРК воды с образцами практически не зависят от присутствия ZnO в пористом стекле. Весьма вероятно, что повышение КРК воды в присутствии не модифицированного силикатного пористого стекла обусловлено фотоиндуцированной адсорбцией молекул воды на кремнеземной поверхности и образованием активных форм кислорода, специфически связанных (хемосорбированных) с поверхностью [26, 27]. При более длительном УФ облучении ($t > 2$ мин) степень насыщения кислородом воды, контактирующей с пористыми стеклами в присутствии ZnO, увеличивается по сравнению с не модифицированным пористым стеклом, что обусловлено проявлением фотокаталитических свойств оксида цинка.

Сделать однозначный вывод о влиянии толщины образцов композитов, содержащих ZnO, в исследованных пределах (1.0 мм-1.5 мм) на их способность к фотогенерации кислорода в водных средах при УФ облучении на основании полученных значений КРК (табл. 2) затруднительно. Видно, что в данном случае толщина исследованных образцов при прочих равных условиях не оказывает существенного влияния на конечные результаты. Ощутимо увеличить содержание растворенного в воде кислорода позволяет модификация пористого стекла оксидом цинка и увеличение длительности УФ воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиты «пористое стекло-ZnO», содержащие микрокристаллы ZnO, на основе матриц из мезопористого высококремнеземного стекла в виде пластин толщиной 1.0 и 1.5 мм.

Исследованы фотокаталитические свойства композитов по отношению в раствору красителя Chicago Sky Blue 6B, а также влияние их присутствия в воде на степень насыщения воды кислородом в зависимости от толщины образцов.

Отмечена тенденция более активного обесцвечивания раствора красителя при УФ облучении в присутствии образцов композита большей толщины.

Установлено, что толщина образца в исследованных пределах не оказывает значительного влияния на изменение содержания растворенного кислорода в воде. Увеличить этот показатель относительно образцов пористого стекла позволяет их модификация оксидом цинка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Гос. регистрация № 1023032900385-8-1.4.3 (Тематика 3 «Физико-химия и технология ликвирующих щелочноборосиликатных стекол, легированных переходными металлами, и новых полифункциональных пористых и нанокompозитных стекло-материалов на их основе»)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adel M., Ahmed M. A., Mohammed A. A.* Effective removal of indigo carmine dye from wastewaters by adsorption onto mesoporous magnesium ferrite nanoparticles // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.*, 2021, V. 16, 100550.
2. *Adel M., Ahmed M. A., Mohammed A. A., Mohammed E. A.* Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.*, 2022, V. 18, 100719.
3. *Ramalingam G., Perumal N., Priya A. K., Rajendran S.* A review of graphene-based semiconductors for photocatalytic degradation of pollutants in wastewater // *Chemosphere*, 2022, 134391.
4. *Qinghua Liang, Xiaojuan Liu, Binbin Shao, Lin Tang, Zhifeng Liu, Wei Zhang, Shanxi Gong, Yang Liu, Qingyun He, Ting Wu, Yuan Pan, Shehua Tong.* Construction of fish-scale tubular carbon nitride-based heterojunction with boosting charge separation in photocatalytic

- tetracycline degradation and H₂O₂ production // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 426. Article 130831.
5. *Wu T., Liang Q., Tang L., Tang J., Wang J., Zhao B., Gong S., He Q., Pan Y., Liu Z.* Construction of a novel S-scheme heterojunction piezoelectric photocatalyst V-BiOIO₃/FTC and immobilization with floatability for tetracycline degradation // *Journal of Hazardous Materials*, 2023, V. 443(B), 130251
 6. *Mahmoud A. Ahmed, Ashraf A. Mohamed.* Recent progress in semiconductor/graphene photocatalysts: synthesis, photocatalytic applications, and challenges // *RSC Advances*. 2023. Vol. 13. P. 421–439.
 7. *Colmenares J. C., Luque R.* Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. N3. P. 765–778.
 8. *Bai S., Jiang J., Zhang Q., Xiong Y.* Steering charge kinetics in photocatalysis: intersection of materials syntheses, characterization techniques and theoretical simulations / *Chemical Society Reviews*. 2015. Vol. 44. N10. P. 2893–2839.
 9. *Evstropiev S. K., Nikonorov N. V., Kiselev V. M., Saratovskii A. S., Kolobkova E. V.* Transparent photoactive ZnO–MgO–Ag₂O films on glasses // *Optics and Spectroscopy*. 2019. V. 127. N2. P. 314–321.
 10. *Istomina O. V., Evstropiev S. K., Kolobkova E. V., Trofimov A. O.* Photolysis of diazo dye in solutions and films containing zinc and silver oxides // *Optics and Spectroscopy*. 2018. V. 124. N6. P. 774–778.
 11. *Evstropiev S. K., Vasilyev V. N., Nikonorov N. V., Kolobkova E. V., Volkova N. A., Boltchenkova I. A.* Photoactive ZnO nanosuspension for intensification organics contaminations decomposition // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2018. V. 134. P. 45–50.
 12. *Saratovskii A. S., Senchik K. Yu., Karavaeva A. V., Evstropiev S. K., Nikonorov N. V.* Photooxygenation of water media using photoactive plasmonic nanocomposites // *J. Chem. Phys.* 2022. Vol. 156. N20. 201103.
 13. *Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К., Антропова Т.В.* Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита “Пористое стекло-ZnO-Ag” и нанопорошка ZnO-Ag // *Физика и химия стекла*. 2022. Т. 48. № 1. С. 16–26.
 14. *Saratovskii A. S., Girsova M. A., Anfimova I. N., Moskalev A. V., Motailo E. S., Antropova T. V.* Influence of Modification of Porous Glass with Zinc Oxide on its Photocatalytic Properties // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. Vol. 49. Suppl. 1. P. S48–S53.
 15. Патент RU178126 «Биоактивная мембрана фильтра осмотического действия для водоподготовки» / Цыганова Т.А., Рахимова О.В., Шевченко Д.С., Антропова Т.В.; Заявитель и патентообладатель ИХС РАН – № 2017145414; заявл. 22.12.2017; опубл. 23.03.2018. Бюл. № 9.
 16. *Mohammad A., Ahmad K., Qureshi A., Tauqeer M., Mobin S. M.* Zinc oxide-graphitic carbon nitride nanohybrid as an efficient electrochemical sensor and photocatalyst // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. Vol. 277. N20. P. 467–476.
 17. *Mohammad A., Kapoor K., Mobin S. M.* Improved Photocatalytic Degradation of Organic Dyes by ZnO-Nanoflowers // *ChemistrySelect*. 2016. Vol. 1. N13. P. 3483–3490.
 18. *Konon M., Brazovskaya E. Yu., Kreisberg V., Semenova E., Polyakova I. G., A. Osipov, Antropova T.* Novel Inorganic Membranes Based on Magnetite-Containing Silica Porous Glasses for Ultrafiltration: Structure and Sorption Properties // *Membranes*. 2023. Vol. 13. N6. P. 341–1 – 341–21.
 19. *Багров И.В., Белоусова И.М., Киселев В.М., Кисляков И.М.* Генерация синглетного кислорода при взаимодействии излучения с молекулярными структурами. Обзор // *Оптический журнал*. 2019. Том 86. № 2. С. 3–17.
 20. *Евстропьев С.К., Лесных Л.Л., Никоноров Н.В., Караваева А.В., Колобкова Е.В., Орешкина К.В., Миронов Л.Ю., Багров И.В.* Прозрачные фотокаталитические ZnO–SnO₂

- нанопокрyтия, полученные полимерно-солевым методом // Оптика и спектроскопия. 2019. Т. 126. № 4. С. 515–522.
21. Сенчик К. Ю., Караваева А. В., Саратовский А. С., Азбемех В. Э., Точильников Г. В., Змитриченко Ю. Г., Евстропьев С. К., Дукельский К. В. Полимерно-солевой синтез фотоактивных бактерицидных нанопорошков ZnO–Ag и ZnO–SnO₂–Ag и исследование их структуры и свойств // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 107–111.
 22. Fan Jin, Min Wei, Chengbu Liu, Yuchen Ma. The mechanism for the formation of OH radicals in condensed-phase water under ultraviolet irradiation // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. Vol. 19. P. 21453–21460.
 23. Evstropiev S. K., Lesnykh L. V., Karavaeva A. V., Nikonorov N. V., Oreshkina K. V., Mironov L. Yu., Maslennikov S. Yu., Kolobkova E. V., Bagrov I. V. Intensification of photodecomposition of organics contaminations by nanostructured ZnO–SnO₂ coatings prepared by polymer-salt method // Chemical Engineering and Processing – Process Intensification. 2019. V. 142. P. 107587–1 – 107587–8.
 24. Mohamed R. M., Mkhallid I. A., Al-Thabaiti S.A., Mokhtar M. Nano Cu Metal Doped on TiO₂–SiO₂ Nanoparticle Catalysts in Photocatalytic Degradation of Direct Blue Dye // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13. N7. P. 4975–4980.
 25. Abbott L. C., Batchelor S. N., Jansen L., Oakes J., Lindsay Smith J. R., Moore J. N. Spectroscopic studies of Direct Blue 1 in solution and on cellulose surfaces: effects of environment on a bis-azo dye. // New Journal of Chemistry. 2004. Vol. 28. N7. P. 815–821.
 26. Белов Д. В., Успенская Г. И. Влияние фотонного облучения на физико-химические процессы и бактерицидные свойства реальной поверхности кремния // Орбиталь. 2018. Т. 1. № 2. С. 6–18.
 27. Dmitri Kovalev, Minoru Fujii. Silicon Nanocrystals: Photosensitizers for Oxygen Molecules // Advanced Materials. 2005. Vol. 17. P. 2531–2544.

УДК 666.189.24: 628.9.037

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ VI/Y НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ© 2024 Гирсова М. А.*[†], Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н., Антропова Т. В.*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2***e-mail: girsovama@yandex.ru*

Поступила в редакцию 28.03.24

После доработки 8.07.24

Принята к публикации 9.07.24

Синтезированы висмутсодержащие композиционные материалы с переменным содержанием оксида иттрия путем пропитки матриц из силикатных пористых стекол в подкисленных водно-солевых растворах $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в присутствии $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с их последующей тепловой обработкой при 650°C или 870°C и исследованы их люминесцентные свойства. Установлено, что синтезированные материалы обладают фотолюминесценцией в широком спектральном диапазоне (230–900 нм) благодаря присутствию различных активных центров ($=\text{Si}^0$, $\text{Y}^{3+}-\text{O}_3^{2-}$, Si-ВАЦ (висмутовые активные центры, ассоциированные с кремнием), радикалы

$\begin{array}{c} \cdots \text{O} \\ \vdots \\ \cdots \text{O} \end{array} - \text{Y}=\text{O}$, Bi^{3+} , Bi^{2+} ионы,

Bi^{3+} пары, кремнекислородные дефекты), а также благодаря переходу $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ ММСТ (metal-to-metal charge transfer), вследствие чего могут рассматриваться в качестве новых перспективных неорганических люминофоров.

Ключевые слова: композиционные материалы, высококремнеземное пористое стекло, висмут, иттрий, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0132665124030075, **EDN:** PMVUDI

ВВЕДЕНИЕ.

Висмутсодержащие стекла и композиционные стекломатериалы обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от ближней УФ до ближней ИК области благодаря разным состояниям висмута: ионы, димеры, кластеры и наночастицы висмута [1–6]. Люминесценция ионов Bi^{3+} связана с электронным переходом ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$ [7], который обусловлен спин-орбитальным взаимодействием, приводящим к смешению уровней синглетного и триплетного состояний (см. обзор в [8]).

Известно, что повышению интенсивности люминесценции способствует легирование материалов Y_2O_3 и Bi^{3+} [9, 10], где оксид иттрия выступает в роли основного оксида, а ионы висмута – в роли солегирующего агента, например, при соотношении $\text{Bi}/\text{Y} 0.002\text{--}0.02$ [10]. Иттрий относится к d-элементам, но в общем случае не рассматривается в качестве светоизлучающего [11]. Исключение

составляет собственная эмиссия Y_2O_3 , связанная с триплет-синглетной излучательной релаксацией автолокализованных и свободных экситонов [12]. Однако, оксид иттрия может выступать как основной материал (host material [10]) для редкоземельных либо переходных элементов и полученные таким образом фотолюминофоры интересны для решения практических задач наномедицины (тераностика, биосенсорика), оптики, опто- и микроэлектроники и др. [11, 13–15]. Материалы, активированные ионами висмута и иттрия [1, 2, 3, 4, 15, 16–18], могут быть применены для создания широкополосных волоконных усилителей, для светодиодов (light-emitting diodes, LEDs), для дисплейных приложений (плоскопанельные дисплеи (FPD), светоизлучающие (LED) и полевые эмиссионные дисплеи (FED)), для технологий мультиплексирования с разделением каналов (frequency division multiplexing (FDM), time division multiplexing (TDM), wavelength division multiplexing (WDM)), в элементах солнечных батарей и др. [1, 10, 16, 17, 19, 20].

Люминесцентные свойства такого рода материалов зависят от введенной концентрации висмута и иттрия, от их соотношения в материале ($Y_2O_3: Bi^{3+}$ и $Bi_2O_3: Y^{3+}$) [2, 3, 7, 10, 20–24], а также от режима тепловой обработки [1, 18, 24].

В последнее время появилось много работ, посвященных исследованию процессов переноса заряда «металл – металл» (ММСТ (metal-to-metal charge transfer) transitions) в различных неорганических носителях [25, 26], в том числе, активированных ионами Bi^{3+} и Y^{3+} , например, в таких соединениях, как $Y_2O_3: Bi$, $YPO_4: Bi$, $YVO_4: Bi$, $YOF: Bi$, $Y_2SiO_5: Bi$ и др. [1, 7, 14, 19, 21, 22, 27, 28]. При одновременном введении в материалы ионов иттрия и висмута, ионы Bi^{3+} могут замещать Y^{3+} в кристаллической решетке Y_2O_3 благодаря близким ионным радиусам ($Bi^{3+} = 1,170 \text{ \AA}$, $Y^{3+} = 1,019 \text{ \AA}$ [21]). Солегирирование висмутом иттрий-содержащих материалов, обладающих менее выраженными люминесцентными свойствами, приводит к усилению этих свойств благодаря появлению висмутовых активных центров.

Известно, что ионы Bi^{3+} в кубической структуре оксида иттрия могут занимать разные структурные позиции и имеют разную пространственную симметрию: C_2 и S_6 (далее эти центры будут обозначены как $Bi(C_2)$ и $Bi(S_6)$ центры) [1, 7, 10, 15, 19].

Для $Bi(C_2)$ центров уровень 3P_1 расщепляется на три подуровня (3A , 3B и 3V), а для $Bi(S_6)$ центров – на два подуровня (3A_u и 3E_u) [1, 7, 15]. Такое расщепление обусловлено воздействием электростатического кристаллического поля, которое образуется зарядовым распределением вблизи иона, зависящим от зарядового состояния лиганда и кристаллической симметрии [29], например, иона Bi^{3+} в окружении ионов кислорода [1].

Для $Bi(S_6)$ характерна люминесценция при 370 нм ($^3A_u \rightarrow ^1A_g$) и 409–410 нм ($^3E_u \rightarrow ^1A_g$), а для $Bi(C_2)$ центров – при 486–500 нм ($^3V \rightarrow ^1A$) [1, 7, 15, 19].

Следует отметить, что влияние кристаллического поля на физико-химические свойства материалов характерно и для соединений, содержащих редкоземельные элементы [29, 30].

В развитие проведенного нами ранее исследования спектрально-оптических свойств композиционных стекломатериалов на основе пористых стекол, соактивированных висмутом и иттрием [31–33] в настоящей работе проведены исследования таких материалов методом люминесцентной спектроскопии в зависимости от их состава (концентрация $Bi(NO_3)_3$ и $Y(NO_3)_3$ в пропитывающем растворе, соотношение Bi/Y в материале) и режима тепловой обработки. Следует отметить, что, в отличие от упомянутых литературных данных, в нашем случае основным

допантом пористой силикатной матрицы является висмут (в форме оксидов, что было подтверждено ранее в наших работах [31–33]), а оксид иттрия – солегирующим компонентом. При этом формирование композитной солегированной фазы происходит в условиях ограниченной геометрии (в наноразмерных порах матрицы).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Объектами исследования являются композиционные материалы (КМ) на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС-8В-НТ), активированных ионами висмута и иттрия. Используются образцы ПС-8В-НТ в форме прямоугольных плоскопараллельных пластин (средний диаметр пор в диапазоне 3–5 нм, пористость ~ 30%) состава по анализу, мас. %: 0.30 Na₂O, 3.14 V₂O₃, 0.11 Al₂O₃, 96.45 SiO₂ [32].

Для получения КМ ПС-матрицы были пропитаны в водно-солевых растворах пентагидрата нитрата висмута в присутствии гексагидрата нитрата иттрия с последующей сушкой при 50°С. Массовое соотношение нитратов Vi/Y в пропитывающем растворе составляло 1:1 либо 10:1, в соответствии, с чем принято обозначение синтезированных образцов Vi/Y, либо 10Vi//Y. При приготовлении пропитывающих растворов использовали реактивы: 6-водный нитрат иттрия Y(NO₃)₃·6H₂O («хч», 99.3%), 5-водный нитрат висмута Bi(NO₃)₃·5H₂O («чда», 99.5%). После сушки образцы КМ были подвергнуты тепловой обработке в воздушной атмосфере при температуре T_{т.о.} 650 или 870°С в соответствии с процедурой, использованной в [32]. При 870–900°С происходит схлопывание пор в использованных ПС-матрицах и в КМ на их основе в результате вязкого течения в каркасе ПС [34], благодаря чему получают высокремнеземные (кварцоподобные) стекла (КС-8В-НТ) и монокристаллические КМ.

Содержание висмута в образцах КМ Vi/Y и КМ 10Vi/Y по данным химического анализа составляло ~ 1.4–1.5 мас. % (в пересчете на Bi₂O₃). Содержание висмута в КМ было определено методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000 (Thermo Fisher Scientific). Стандартное квадратичное отклонение составляло 0.2–0.6%.

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) содержание иттрия в образцах КМ Vi/Y составляло 0.83–2.49 мас. % (среднее значение: 1.73 ± 0.30 мас. %) [32], а содержание иттрия в образцах КМ 10Vi/Y было на уровне чувствительности прибора (<0.1–0.2 мас. %). На спектре ЭДС центральной части образцов КМ 10Vi/Y при 650°С обнаружены пики, соответствующие основным компонентам (сильные пики – Si, O), слабые и сильные пики висмута и иттрия (рис. 1).

Для исследования синтезированных композитов методом люминесцентной спектроскопии был использован спектрофлуориметр RF 6000, SHIMADZU Corp. (источник возбуждения – ксеноновая лампа 150 Вт) на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Ранее было установлено, что у исходных матриц ПС-8В-НТ, а также у КС-8В-НТ наблюдается УФ люминесценция при 320–350 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 250, 280, 300$ нм) и сине-зеленая люминесценция при 400–550 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) [5, 6], (см. обзор в [35]). Наблюдаемая УФ люминесценция может быть связана с центрами (=Si⁰)

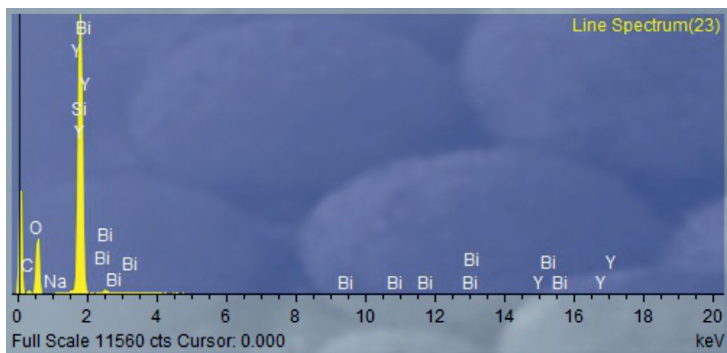


Рисунок 1. Спектр ЭДС (центральной части) образцов KM 10Bi/Y при 650°C.

(электронный переход), а сине-зеленая люминесценция с нейтральными вакансиями кислорода $O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$ (the neutral oxygen vacancy, NOV) и центрами ($=Si^0$) (электронный переход) (см. обзор в [35]).

Результаты предварительного исследования люминесцентных свойств KM Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) [31] показали, что в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 200, 280, 330$ нм) KM обладают УФ люминесценцией ($\lambda_{\text{люм}} = 365$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм; $\lambda_{\text{люм}} = 321, 360$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм; $\lambda_{\text{люм}} = 363$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм), фиолетово-синей люминесценцией ($\lambda_{\text{люм}} = 413, 436$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм; $\lambda_{\text{люм}} = 445$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм); красной и инфракрасной люминесценцией (в области 700–780 нм с основным максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 730$ нм при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм).

На рис. 2 представлены спектры люминесценции KM Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 200, 280, 330$ нм) в спектральном диапазоне 200–900 нм.

При $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм (рис. 2 а, б) на спектре люминесценции присутствует две УФ полосы с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 250$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 365$ нм, а также серия узких полос красной и инфракрасной люминесценции в области 700–780 нм с основным максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 732$ нм. При $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм (рис. 2 в) на спектре обнаружена только одна узкая интенсивная полоса инфракрасной люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 778$ нм). При $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (рис. 2 г–е) на спектре люминесценции обнаружена УФ люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 378$ нм), фиолетово-синяя люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 410$ нм) и инфракрасная люминесценция ($\lambda_{\text{люм}} = 775$ нм, в области 850–900 нм).

Следует отметить, что с повышением температуры тепловой обработки у серии KM Bi/Y происходит резкое увеличение интенсивности полос люминесценции, смещение полос люминесценции (363→378 нм; 413, 436→410 нм), а также появление дополнительных полос люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 250, 775, 778$ нм и в области 850–900 нм. Кроме того, обращаем внимание, что при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм у KM Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) не проявляется УФ и фиолетово-синяя люминесценция по сравнению с KM Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$).

На рисунке 3 представлены спектры люминесценции KM 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 200, 280, 330$ нм). Сопоставление со спектрами люминесценции KM Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) [31] показывает, что при уменьшении концентрации иттрия в образцах KM (при прочих равных условиях синтеза) наблюдается следующее. При $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм (рис. 3 а) на спектре

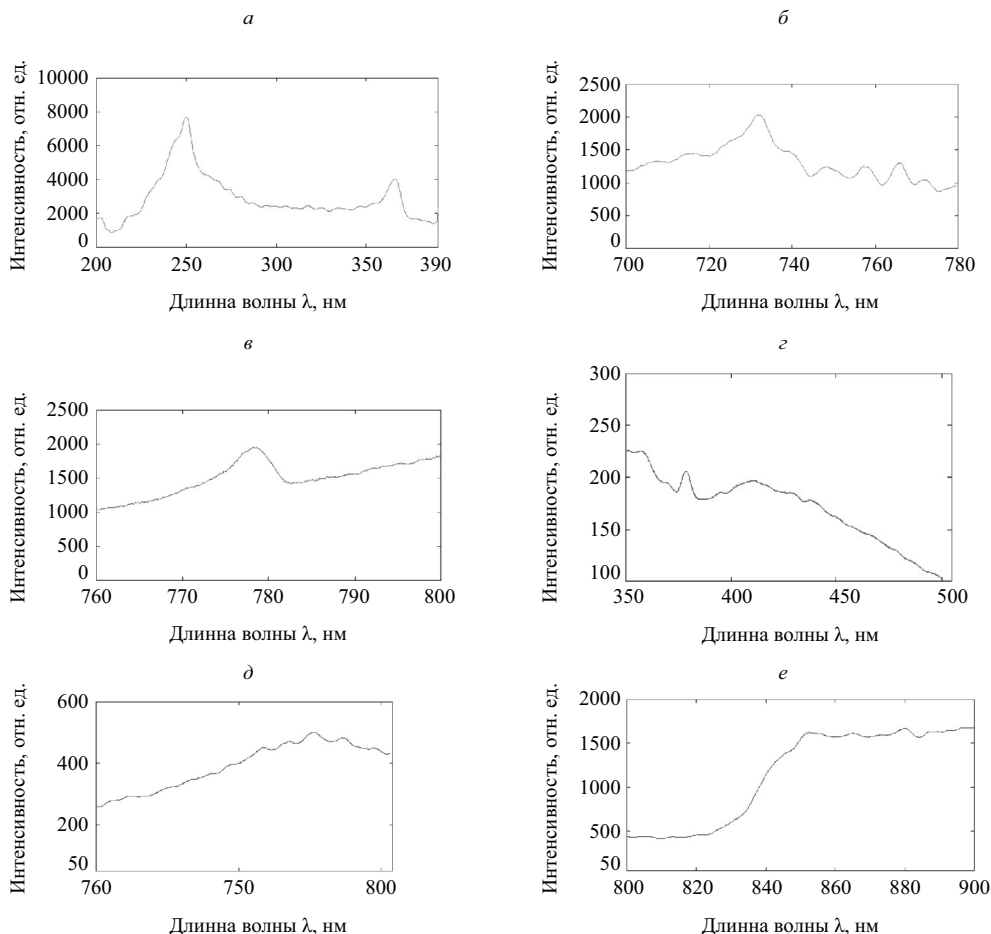


Рисунок 2. Спектры люминесценции КМ Bi/Y, термобработанного при 870°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а, б) 200, (в) 280, (г–е) 330 нм.

люминесценции присутствует одна узкая УФ полоса с частотолом максимумов при $\lambda_{\text{люм}} = 363, 365, 367$ нм. Интенсивность самой УФ полосы сохраняется по сравнению с КМ Bi/Y. Люминесценция в области 700–780 нм у КМ 10Bi/Y не обнаружена. При $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм (рис. 3 б) на спектре люминесценции КМ 10Bi/Y видна узкая УФ полоса слабой интенсивности при $\lambda_{\text{люм}} = 325$ нм. При УФ люминесценция при 360 нм и фиолетово-синяя люминесценция при 445 нм у КМ 10Bi/Y не проявляется по сравнению с КМ Bi/Y. При $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм (рис. 3 в) на спектре люминесценции КМ 10Bi/Y обнаружена слабая полоса УФ люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 377$ нм и полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 415, 432$ нм. Форма спектра люминесценции у КМ 10Bi/Y схожа с КМ Bi/Y, а полосы люминесценции имеют одинаковую интенсивность.

Рассмотрим влияние температуры тепловой обработки (650 или 870°C) серии КМ 10Bi/Y на примере длины волны возбуждения при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм. На рис. 4 представлены спектры люминесценции КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$). На рис. 4 а видна узкая полоса УФ люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 378$ нм, а также широкая полоса

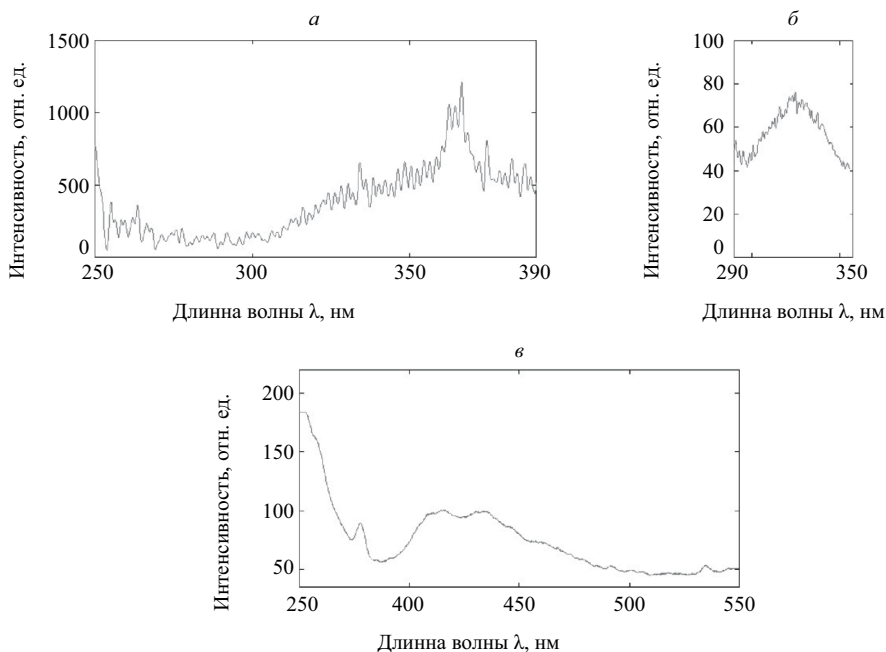


Рисунок 3. Спектры люминесценции КМ 10Bi/Y, термобработанного при 650°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а) 200, (б) 280, (в) 330 нм.

фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 410$ нм. Следует отметить, что при сравнении КМ 10Bi/Y при 870°C (рис. 4 а) и 650°C (рис. 3 в) происходит изменение формы спектра (пропадает полоса при $\lambda_{\text{люм}} = 432$ нм), а интенсивность полос увеличивается \sim в 2 раза. Кроме того, для КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) характерны полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 778, 855, 870$ нм (рис. 4 б, в).

Следует отметить, что при $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ форма полос ИК люминесценции для КМ Bi/Y (рис. 2 д, е) и КМ 10Bi/Y (рис. 4 б, в) была схожей, но их интенсивность была выше \sim в 1.5 раза у КМ Bi/Y.

На рисунке 5 представлены спектры люминесценции КМ двух серий (10Bi/Y и Bi/Y) в зависимости от температуры тепловой обработки при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм. На рис. 5 а для КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) обнаружены полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 390, 414, 434$ нм, а также узкая полоса зеленой люминесценции $\lambda_{\text{люм}} = 540$ нм. Аналогичные полосы фиолетово-синей и зеленой люминесценции характерны для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$): $\lambda_{\text{люм}} = 390, 414, 438, 542$ нм (рис. 5 б). Следует отметить, что форма спектров и положение полос люминесценции не меняется, а интенсивность полос люминесценции немного увеличивается с повышением концентрации иттрия в КМ.

При повышении температуры тепловой обработки КМ на спектрах люминесценции КМ 10Bi/Y (рис. 5 в, г) и КМ Bi/Y (рис. 5 д, е) происходят следующие изменения. При $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ на спектрах КМ 10Bi/Y обнаружены полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 390, 412, 434$ нм, зеленой люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 540$ нм и ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 868$ нм, а для КМ Bi/Y – при $\lambda_{\text{люм}} = 390, 410, 435, 540, 868$ нм соответственно. Видно, что положение полос люминесценции сохраняется вне зависимости от концентрации иттрия в КМ.

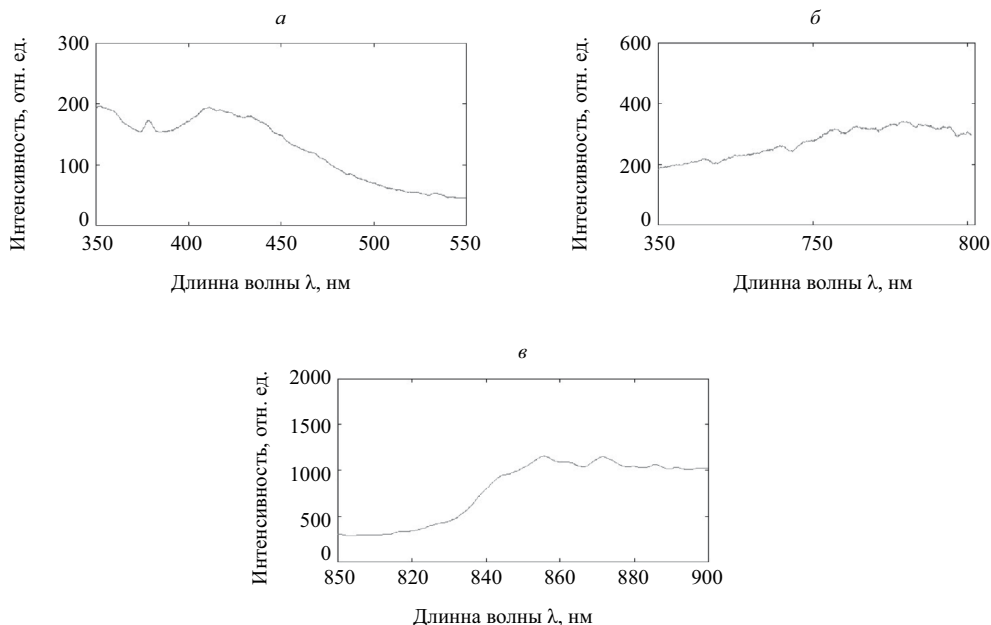


Рисунок 4. Спектры люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) КМ 10Bi/Y, термобработанного при 870°C , в спектральных диапазонах 350–550 нм (а) и 700–900 (б, в).

Следует отметить, что интенсивность полос УФ люминесценции повышается в ~ 1.2 раза, а интенсивность фиолетово-синей и зеленой люминесценции повышается в ~ 1.1 раза с увеличением концентрации иттрия в КМ при $T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$.

Влияние режима тепловой обработки КМ проявляется в появлении дополнительной полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 868$ нм, а также в изменении интенсивности полос УФ, фиолетово-синей и зеленой люминесценции. Видно, что с повышением температуры тепловой обработки КМ от 650 до 870°C интенсивность УФ люминесценции увеличивается у КМ 10Bi/Y и у КМ Bi/Y, интенсивность фиолетово-синей и зеленой люминесценции при этом увеличивается только у КМ 10Bi/Y, а у КМ Bi/Y – не претерпевает практически никаких изменений.

Следует отметить, что с повышением концентрации иттрия в КМ при $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ наблюдается снижение интенсивности УФ, фиолетово-синей, зеленой и БИК люминесценции в ~ 1.3 , ~ 1.6 – 1.7 , ~ 1.1 и ~ 1.1 раза соответственно.

На рисунке б представлены спектры люминесценции КМ двух серий (10Bi/Y и Bi/Y) в зависимости от температуры тепловой обработки (650 , 870°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм. Для КМ 10Bi/Y (650°C) характерны полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 771$ нм и в области 850 – 900 нм, а для КМ Bi/Y (650°C) – при $\lambda_{\text{люм}} = 768$ нм и широкая полоса в области 850 – 900 нм. С повышением температуры тепловой обработки КМ положение полос ИК люминесценции не изменяется. Для КМ 10Bi/Y (870°C) видны полосы при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм и широкая полоса в области 850 – 900 нм, а для КМ Bi/Y (870°C) – при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм и широкая полоса в области 850 – 900 нм. Следует отметить, что меняется интенсивность полос люминесценции в зависимости от состава КМ и режима тепловой обработки. С повышением температуры тепловой обработки КМ происходит снижение

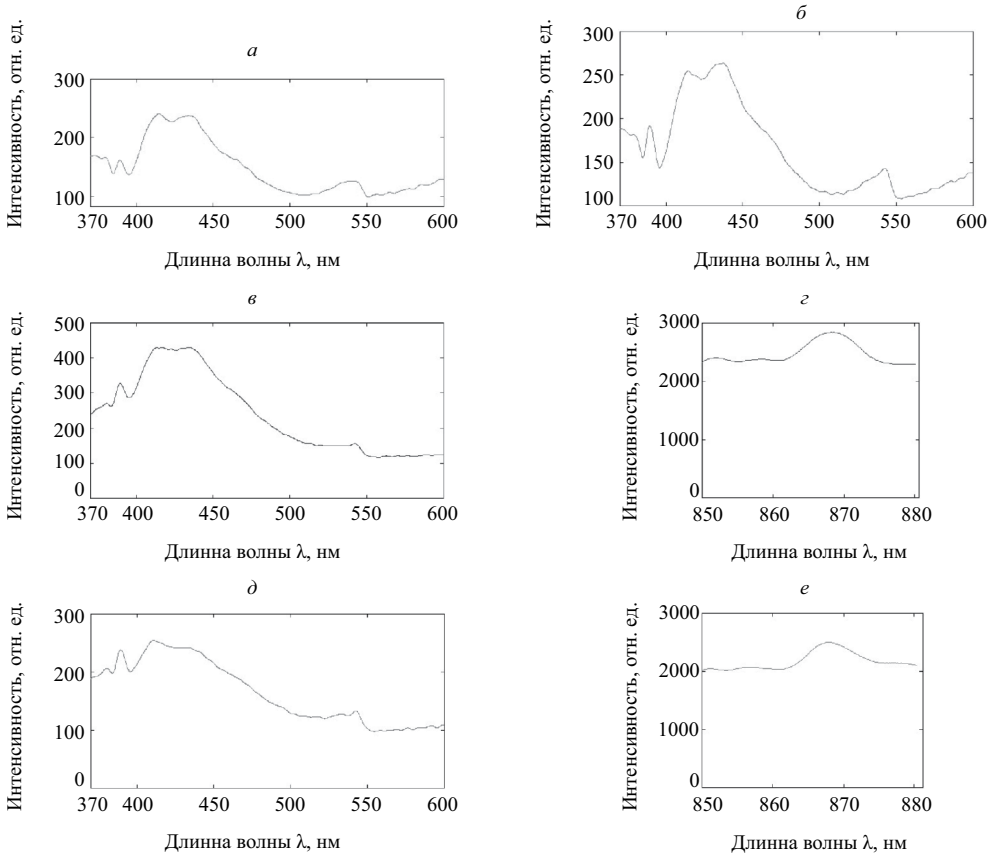


Рисунок 5. Спектры люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм) КМ 10Bi/Y (а, в, г) и КМ Bi/Y (б, д, е) в зависимости от режима тепловой обработки: (а, б) 650°C, (в–е) 870°C.

интенсивности полос люминесценции. Следует отметить, что интенсивность полосы люминесценции при ~ 770 нм снижается более существенно у КМ Bi/Y по сравнению с КМ 10Bi/Y, а в области 850–900 нм – наблюдаем одинаковое снижение (вне зависимости от состава КМ). С увеличением концентрации иттрия в образцах КМ при $T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$ интенсивность полосы люминесценции при ~ 770 нм увеличивается в ~ 2.7 раза, а при 870°C – в ~ 1.4 раза. Интенсивность широкой полосы люминесценции в области 850–900 нм с ростом концентрации иттрия в образцах КМ при $T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$ увеличивается незначительно в ~ 1.1 раза, а с повышением температуры – влияние концентрации иттрия не проявляется.

Таким образом, наблюдаемое снижение или сохранение интенсивности люминесценции в образцах КМ (при $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) с увеличением концентрации иттрия в них (рис. 5 и б) может быть обусловлено с происходящими изменениями в структуре матрицы КМ (схлопывание пор), с влиянием кремне-кислородных дефектов в кремнеземной матрице на люминесцентные свойства (см. обзор в [35]), а также тем, что более высокая концентрация иттрия в КМ препятствует образованию ионов висмута более низкой валентности [3].

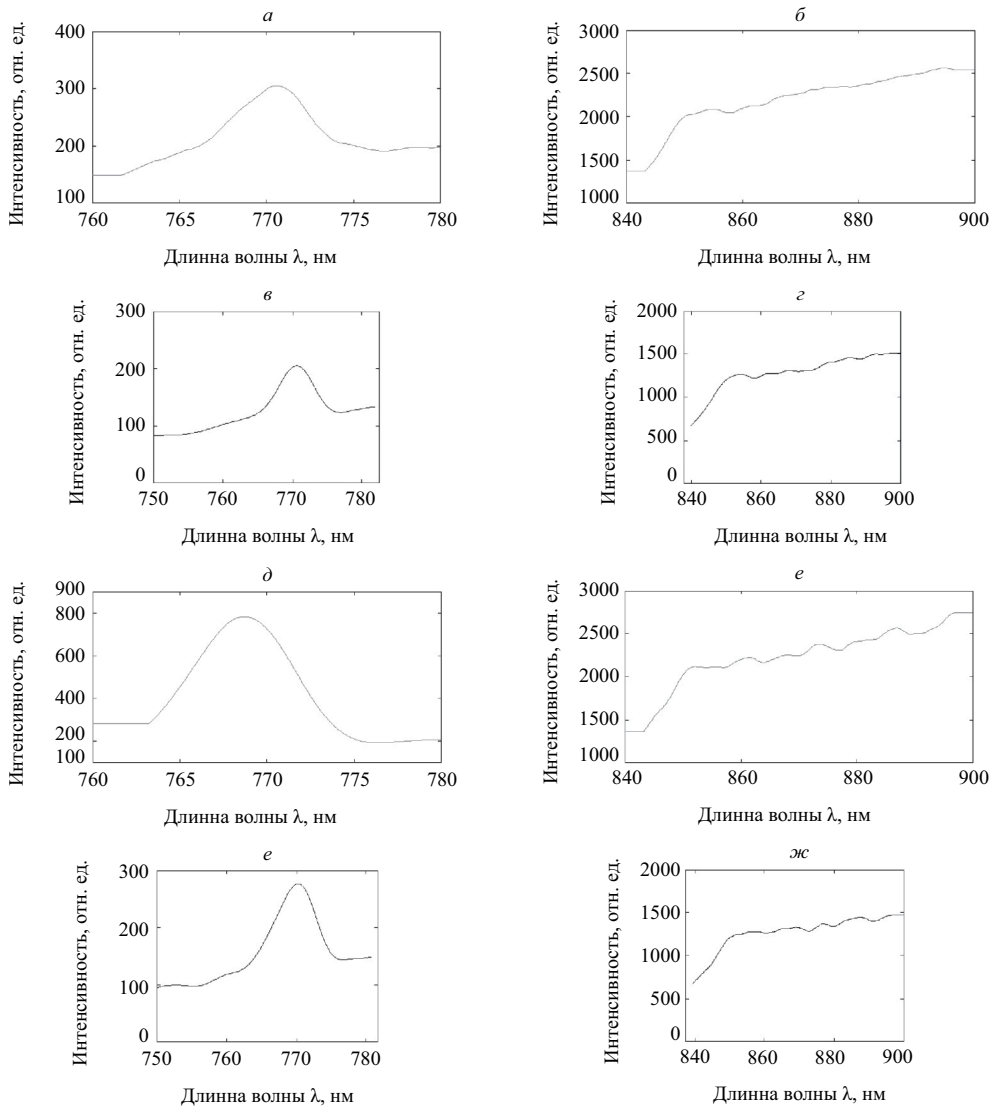


Рисунок 6. Спектры люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм) КМ 10Bi/Y (а–г) и КМ Bi/Y (д–з) в зависимости от режима тепловой обработки: (а, б, д, е) 650°C, (в, г, ж, з) 870°C.

В связи с этим рассмотрим подробнее серию КМ Bi/Y. На рисунке 7 представлены спектры люминесценции КМ Bi/Y в зависимости от температуры тепловой обработки (650, 870°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм. На рис. 7 а для КМ Bi/Y (650°C) обнаружены полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 414, 434$ нм. С повышением температуры тепловой обработки у КМ Bi/Y при 870°C происходят существенные изменения в спектрах люминесценции (рис. 7 б–з). Обнаружены полосы фиолетово-синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 405, 458$ нм, а также видна узкая полоса зеленой люминесценции $\lambda_{\text{люм}} = 555$ нм и полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 770, 852$ нм. Следует отметить, что с повышением температуры

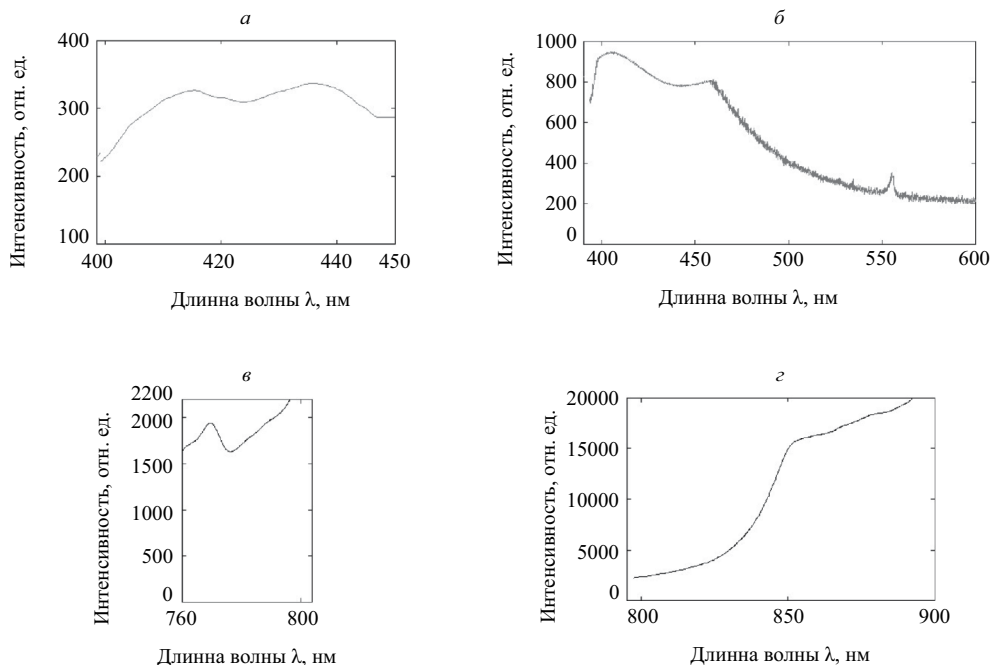


Рисунок 7. Спектры люминесценции (при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) КМ Bi/Y в зависимости от режима тепловой обработки: (а) 650°C , (б–г) 870°C .

тепловой обработки интенсивность полос фиолетово-синей люминесценции у КМ Bi/Y существенно возрастает, а также появляются дополнительные полосы зеленой и ИК люминесценции.

На рисунке 8 представлены спектры люминесценции КМ Bi/Y (870°C) в зависимости от длины волны возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 220, 300$ нм). При $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм (рис. 8 а–в) на спектре люминесценции обнаружены две узкие интенсивные полосы УФ люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 238$ нм и $\lambda_{\text{люм}} = 248$ нм, а также УФ полосу более низкой интенсивности при $\lambda_{\text{люм}} = 365$ нм и узкую интенсивную полосу ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 878$ нм. При $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм (рис. 8 г–е) на спектре люминесценции видна полоса красной люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 625$ нм, а также две интенсивные полосы ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 805$ и в области $850\text{--}900$ нм.

На рисунке 9 представлен в качестве типичного спектр возбуждения люминесценции КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм. Видны две узкие полосы при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм., что подтверждается согласуется со спектрами люминесценции КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) (рис. 2 д, рис. 6 ж).

Перейдем к анализу спектров люминесценции.

Видно, что только для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) характерна УФ люминесценция при $\lambda_{\text{люм}} = 250$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм) и при $\lambda_{\text{люм}} = 238, 248$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм), которая, возможно, связана с изолированными Bi^{3+} ионами (А band, электронный переход ${}^3\text{P}_{0,1} \rightarrow {}^1\text{S}_0$) [27, 28, 36].

При $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм у КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650$ либо 870°C) и КМ $10\text{Bi}/\text{Y}$ ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) обнаружена УФ люминесценция с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 363\text{--}367$ нм.

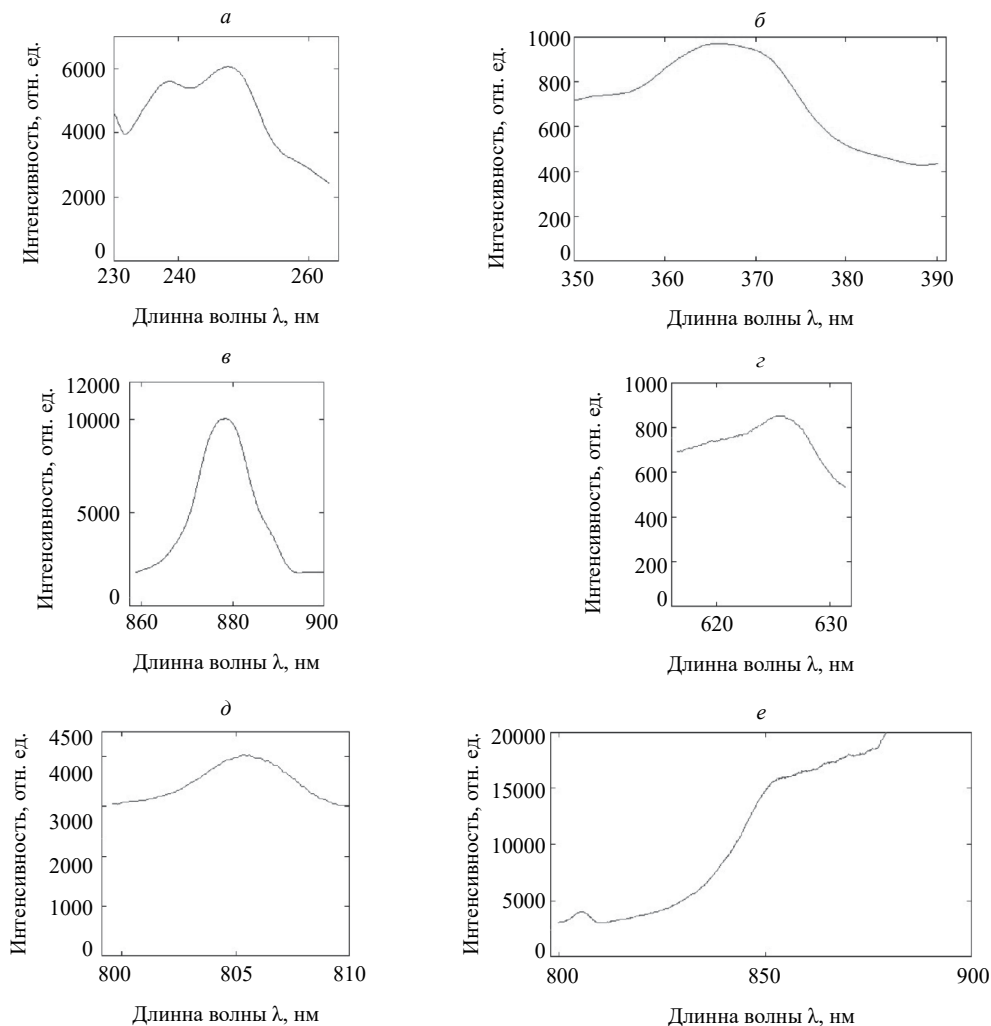


Рисунок 8. Спектры люминесценции КМ Bi/Y, термобработанного при 870°C, в зависимости от длины волны возбуждения: (а–в) 220, (г–е) 300 нм.

Помимо этого, УФ люминесценция при $\lambda_{\text{люм}} = 360\text{--}365$ нм характерна для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) при $\lambda_{\text{возб}} = 220$ нм и для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ и $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм. Узкие полосы УФ люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 360\text{--}367$ нм, скорее всего, могут возникнуть вследствие излучения дырочным центром O_3^{2-} , ассоциированным с катионными вакансиями Y^{3+} ($\text{Y}^{3+}\text{--O}_3^{2-}$) в оксиде иттрия, а также Bi^{3+} ионами с пространственной симметрией S_6 (электронный переход ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$) и характерны для солегированного оксида иттрия (кубическая модификация) [10, 37–39].

Дополнительные УФ полосы люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 321, 325$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм) у КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$), возможно, относятся к Bi^{3+} парам ($[\text{Bi}^{3+}]^{\text{P}}$ pairs), к Si^{IV} центрам (электронный переход), к переходу $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ ММСТ, к Bi^{3+} ионам (A band, электронный переход ${}^3\text{P}_{0,1} \rightarrow {}^1\text{S}_0$)

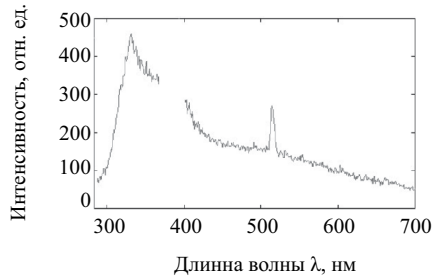


Рисунок 9. Спектр возбуждения люминесценции КМ Bi/Y, термобработанного при 870°C, при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм

[21, 27, 31, 40]. Узкие УФ полосы люминесценции слабой интенсивности при $\lambda_{\text{люм}} = 377\text{--}378$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм) у КМ Bi/Y (870°C) и КМ 10Bi/Y (650, 870°C), следует приписывать к Bi^{3+} ионам с пространственной симметрией S_6 (электронный переход ${}^3A_u \rightarrow {}^1S_0$ (1A_g)) [7].

При $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм у КМ наблюдаются полосы фиолетово-синей люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 410\text{--}415, 432\text{--}436$ нм. При $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм у КМ сохраняется положение полос люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 410\text{--}414, 434\text{--}438$ нм, а также появляется дополнительная полоса при $\lambda_{\text{люм}} = 390$ нм. Фиолетово-синяя люминесценция с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 390, 410\text{--}415, 432\text{--}438$ нм может быть связана с Bi^{3+} ионами с пространственной ромбоэдрической симметрией S_6 (электронный переход ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$) [15, 17, 39]. Ранее было показано [31], что при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм для КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650^\circ\text{C}$) характерна широкая полоса синей люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 445$ нм из-за ионов Bi^{3+} (электронный переход ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$) [5, 41]. Следует отметить, что для КМ 10Bi/Y (650, 870°C) и КМ Bi/Y (870°C) при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм фиолетово-синяя люминесценция не наблюдалась.

При $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм у КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650$ либо 870°C) обнаружены с полосы фиолетово-синей люминесценции с максимумами в диапазоне $\lambda_{\text{люм}} = 405, 414, 434, 458$ нм. Полосы при 405, 414 нм следует связать с присутствием Bi^{3+} ионов с пространственной симметрией S_6 (центросимметричная, ромбоэдрическая симметрия) (электронный переход 3P_1 (3E_u) $\rightarrow {}^1S_0$) [7, 17, 19], с внутренним дефектом в SiO_2 (в кремнеземной матице) [42]. Полосы при 434, 458 нм могут относиться к SiODC центрам (электронный переход $T_1 \rightarrow S_0$) и к дефектам $\text{O}_3 \equiv \text{Si-Si-O}_3$ (нейтрально заряженные кислородные вакансии, neutral charged oxygen vacancies (NOV)), а также приписываются ионам Bi^{3+} (электронный переход ${}^3P_{0,1} \rightarrow {}^1S_0$) [40, 41, 43, 44].

У всех КМ видны слабые полосы зеленой люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 540\text{--}542$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм), а также для КМ Bi/Y (870°C) при $\lambda_{\text{люм}} = 555$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм), которые, возможно, связаны с кремниевыми дефектными центрами ($=\text{Si}^0$) (электронный переход $T_1 \rightarrow S_0$), с недостатком кислорода, с $E'\delta$ центрами (положительно заряженные кислородные вакансии), с ионами Bi^{3+} с пространственной моноклинной симметрией C_2 (электронный переход 3P_1 (3B) $\rightarrow {}^1S_0$), с междоузельным кислородом в кремнеземной матрице

стекла, с радикалами $\begin{matrix} \cdots \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \cdots \text{O} \end{matrix} - \text{Y}=\text{O}$ в оксиде иттрия, с рекомбинационным излучением донорно-акцепторных пар $\text{Y}^{3+} - \text{O}_3^{2-}$ [6, 17, 37, 39, 40, 43–47].

Оранжевая люминесценция при $\lambda_{\text{люм}} = 625$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм) у КМ Bi/Y (870°C), может быть приписана к Vi^{2+} ионам (электронный переход ${}^2\text{P}_{3/2}(1) \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$), к радикалам $\begin{array}{c} \cdots\text{O} \\ \diagdown \\ \text{---Y=O} \\ \diagup \\ \cdots\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, к дефектам, ассоциированным с кислородом, в оксиде иттрия, к немостиковым кислородным дырочным центрам (NBOHCs, nonbridging oxygen hole center, $\equiv\text{Si}-\text{O}^\bullet$) [3, 41, 37, 47, 48–51].

Серия узких полос красной и ближней инфракрасной (БИК) люминесценции в области 700–780 нм с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 730$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 200$ нм) у КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 650$, либо 870°C), возможно, связана с Vi^{2+} ионами (электронный переход ${}^2\text{P}_{3/2}(1) \rightarrow {}^2\text{P}_{1/2}$), с радикалами $\begin{array}{c} \cdots\text{O} \\ \diagdown \\ \text{---Y=O} \\ \diagup \\ \cdots\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, с излучательной рекомбинацией в донорно-акцепторных парах $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$, с различными кремниевыми кислородно-дефицитными центрами (silicon oxygen-deficient centers) [6, 31, 37, 43, 52–55].

У всех КМ видны полосы слабой интенсивности БИК люминесценции с максимумами при $\lambda_{\text{люм}} = 768\text{--}771$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм). При $T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$ обнаружены полосы при $\lambda_{\text{люм}} = 770\text{--}778$ нм у КМ Bi/Y (при $\lambda_{\text{возб}} = 280, 330, 370$ нм) и у КМ 10Bi/Y при $\lambda_{\text{люм}} = 778$ нм (при $\lambda_{\text{возб}} = 330$ нм). Узкие полосы БИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 768\text{--}778$ нм, скорее всего, относятся к радикалам $\begin{array}{c} \cdots\text{O} \\ \diagdown \\ \text{---Y=O} \\ \diagup \\ \cdots\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, к Vi^{2+} ионам [47, 56].

Широкая полоса БИК люминесценции с максимумом при $\lambda_{\text{люм}} = 805$ нм у КМ Bi/Y ($T_{\text{т.о.}} = 870^\circ\text{C}$) при $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм, скорее всего, вызвана радикалами $\begin{array}{c} \cdots\text{O} \\ \diagdown \\ \text{---Y=O} \\ \diagup \\ \cdots\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, висмутовыми активными центрами, ассоциированными с кремнием (Si-ВАЦ), с Vi^{2+} ионами; [47, 53, 56].

При $\lambda_{\text{возб}} = 514$ нм у всех КМ были обнаружены широкие полосы БИК люминесценции в области $\lambda_{\text{люм}} = 850\text{--}900$ нм. Кроме того, полосы в указанном диапазоне с максимумами при ~ 850 и ~ 870 нм выявлены у КМ Bi/Y (870°C) и КМ 10Bi/Y (870°C) при других длинах волн возбуждения ($\lambda_{\text{возб}} = 220, 300, 330, 350, 370$ нм). Полосы БИК люминесценции в области 850–900 нм могут быть приписаны к излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, связанных в экситоны, которые возбуждаются на отдельных нанокристаллах кремния; к радикалам $\begin{array}{c} \cdots\text{O} \\ \diagdown \\ \text{---Y=O} \\ \diagup \\ \cdots\text{O} \end{array}$ в оксиде иттрия, к Si-ВАЦ, к ионам висмута [47, 48, 56–58].

На спектре возбуждения БИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 770$ нм (рисунок 9) отчетливо видны две полосы с максимумами при 330 и 514 нм, которые соответствуют электронным переходам: ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{3/2}(2)$ и ${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{3/2}(1)$, характерным для Vi^{2+} ионов [54, 56].

Согласно [56] обнаружение полос ИК люминесценции при $\lambda_{\text{люм}} = 770\text{--}778$ нм при других длинах волн возбуждения (при $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм и $\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) (рис. 2 в, рис. 7 в) также связано с Vi^{2+} ионами (электронные переходы (${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{S}_{1/2}$) и (${}^2\text{P}_{1/2} \rightarrow {}^2\text{P}_{3/2}(2)$ соответственно).

Таким образом, установлено, что у КМ Bi/Y и КМ 10Bi/Y, содержащих $\sim 1.4\text{--}1.5$ мас. % Vi_2O_3 , наблюдается УФ, фиолетово-синяя, зеленая, оранжевая, красная и инфракрасная люминесценция в зависимости от их состава и режима тепловой обработки.

Показано, что с повышением концентрации иттрия в КМ при $T_{т.о.} = 650^{\circ}\text{C}$ было обнаружено только увеличение интенсивности люминесценции, а при $T_{т.о.} = 870^{\circ}\text{C}$ – интенсивность люминесценции КМ снижалась либо увеличивалась, а также не изменялась. С чем связан такой характер изменения интенсивности люминесценции КМ при $T_{т.о.} = 870^{\circ}\text{C}$, когда происходят существенные изменения в структуре материала (схлопывание пор, материал становится монолитным) в данной работе не установлен, что требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Синтезированы образцы композиционных материалов на основе матриц из высококремнеземных пористых стекол, активированных ионами висмута и иттрия, которые были подвергнуты тепловой обработке в воздушной атмосфере при 650 или 870°C.

Результаты исследования синтезированных композиционных материалов методом люминесцентной спектроскопии показали, что для них характерна люминесценция в широком спектральном диапазоне от 230 до 900 нм, благодаря чему они являются новыми перспективными твердотельными люминофорами.

Обнаружено, что повышение температуры тепловой обработки синтезированных композитов приводит к появлению дополнительных полос УФ и ИК люминесценции, а также приводит к изменению интенсивности полос УФ, фиолетово-синей, зеленой, ИК люминесценции.

Установлено, что с увеличением концентрации иттрия в синтезированных композитах при 650°C интенсивность полос УФ, фиолетово-синей, зеленой и ИК люминесценции увеличивается (при $\lambda_{возб} = 280, 330, 350, 514$ нм).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны А. В. Антонову (Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А. П. Карпинского, Санкт-Петербург) за исследование композиционных материалов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068–5–1.4.3 (проект FFEM-2022-0004) и № 1023032900385-8-1.4.3 (Тематика 3: «Физико-химия и технология ликвидующих щелочноборосиликатных стекол, легированных переходными металлами, и новых полифункциональных пористых и нанокompозитных стекломатериалов на их основе»)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Swart H. C., Kroon R. E. Ultraviolet and visible luminescence from bismuth doped materials // Optical Materials: X. 2019. V. 2, article 100025, pp. 1–22.

2. *Hughes M. A., Suzuki T., Ohishi Y.* Spectroscopy of bismuth-doped lead–aluminum–germanate glass and yttrium–aluminum–silicate glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2010. V. 356. N44–49. P. 2302–2309.
3. *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. N5. P. 418–421.
4. *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. N1. P. 94–104.
5. *Фирстов С. В., Гирцова М. А., Дианов Е. М., Антропова Т. В.* Люминесцентные свойства термоиндуцированных активных центров в кварцоидных стеклах, активированных висмутом // *Физ. и хим. стекла*. 2014. Т. 40. № 5. С. 689–695. [*Firstov S. V., Girsova M. A., Dianov E. M., Antropova T. V.* Luminescent properties of thermoinduced active centers in quartz-like glass activated by bismuth // *Glass Physics and Chemistry*. 2014. V. 40. N5. P. 521–525].
6. *Гирцова М. А., Фирстов С. В., Антропова Т. В.* Влияние концентрации висмута и тепловой обработки на свойства висмут-содержащих высококремнеземных стекол. II. Люминесцентные свойства // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 2. С. 111–119.
7. [*Girsova M. A., Firstov S. V., Antropova T. V.* The influence of the bismuth concentration and heat treatment on the properties of bismuth-containing high-silica glass: II. Luminescence properties // *Glass Physics and Chemistry*. 2019. V. 45. N2. P. 98–103].
8. *Li Q., Zhang B., Wei Z., He M., Wang H., Wei Z., Shi Z.* Effect of Bi^{3+} ion concentration on crystal structure and luminescent properties of blue–green-emitting Y_2O_3 : Bi^{3+} phosphors // *Functional Materials Letters*. 2020. V. 13. N7, article 2050036, pp. 1–7.
9. *Черненко К. А.* Люминесцентные и сцинтилляционные процессы в оксидных матрицах / Дисс. канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2016. 150 с. С. 35–37, 97–130.
10. *Choi H., Cho S. H., Khan S., Lee K.-R., Kim S.* Roles of an oxygen Frenkel pair in the photoluminescence of Bi^{3+} -doped Y_2O_3 : computational predictions and experimental verifications // *J. Mater. Chem. C*. 2014. V. 2. P. 6017–6024.
11. *Meng L., Xu W., Zhang Q.* Optical and structural properties of down-conversion Bi doped Y_2O_3 films for potential application in solar cell // *Applied Surface Science*. 2017. V. 409. P. 187–193.
12. *Nambu K., Hayasaka H., Yamamoto T., Yoshida H.* Photoluminescence properties of undoped and Si^{4+} -doped polycrystalline Y_2O_3 phosphors prepared by flash-sintering // *Applied Physics Express*. 2019. V. 12. N7, article 075504, pp. 1–4.
13. *Zatsepin A., Kuznetsova Y., Zatsepin D., Wong C.-H., Law W.-C., Tang C.-Y., Gavrillov N.* Exciton Luminescence and Optical Properties of Nanocrystalline Cubic Y_2O_3 Films Prepared by Reactive Magnetron Sputtering // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, article 2726, pp. 1–14.
14. *Chiechio R. M., Battaglia R., Caponnetto A., Butera E., Franzò G., Reitano R., Purrello M., Ragusa M., Barbagallo D., Barbagallo C., Pietro C. D., Marchi V., Faro M. J. L., Contino A., Maccarrone G., Musumeci P.* Er: Y_2O_3 and Nd: Y_2O_3 Nanoparticles: Synthesis, Pegylation, Characterization and Study of Their Luminescence Properties // *Chemosensors*. 2023. V. 11, article 20, pp. 1–14.
15. *Hyun J.-Y., Kim K.-H., Kim J.-P., Im W.-B., Linganna K., Choi J.-H.* Enhancement of Luminescence Efficiency of Y_2O_3 Nanophosphor via Core/Shell Structure // *Nanomaterials*. 2021. V. 11, article 1563, pp. 1–11.
16. *Lee E., Terblans J. J., Swart H. C.* The effect of pH on the luminescence properties of Y_2O_3 : Bi phosphor powders synthesised using co-precipitation // *Vacuum*. 2018. V. 157. P. 237–242.
17. *Dan H. K., Le D.-N., Nguyen-Truong H. T., Tap T. D., Vinh H. X., Ty N. M., Wang R., Zhou D., Qiu J.* Effects of Y^{3+} on the enhancement NIR emission of Bi^{3+} - Er^{3+} co-doped in transparent silicate glass-ceramics for Erbium-doped fiber amplifier (EDFA) // *Journal of Luminescence*. 2020. V. 219, article 116942.
18. *Scarangella A., Reitano R., Priolo F., Miritello M.* Bismuth doping of silicon compatible thin films for telecommunications and visible light emitting devices // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019. V. 92. P. 47–57.

19. *Yousif A., Jafer R. M., Som S., Duvenhage M. M., Coetsee E., Swart H. C.* The effect of different annealing temperatures on the structure and luminescence properties of $Y_2O_3: Bi^{3+}$ thin films fabricated by spin coating // *Applied Surface Science*. 2016. V. 365. P. 93–98.
20. *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, article 17325, pp. 1–9.
21. *Kang F., Zhang Y., Peng M.* Controlling the energy transfer via multi luminescent centers to achieve white light/tunable emissions in a single-phased X2-Type $Y_2SiO_5: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ phosphor for ultraviolet converted LEDs // *Inorganic Chemistry*. 2015. V. 54. P. 1462–1473.
22. *Saeed N. A. M., Coetsee E., Kroon R. E., Bettinelli M., Swart H. C.* Photoluminescence of Bi^{3+} doped in YOF phosphor as an activator // *Optical Materials*. 2021. V. 119, article 111291, pp. 1–11.
23. *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, article 208, pp. 1–53.
24. *Liu X., Deng H., Yao W., Jiang Q., Shen J.* Preparation and photocatalytic activity of Y-doped Bi_2O_3 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 651. P. 135–142.
25. *Jafer R. M., Swart H. C., Yousif A., Kumar V., Coetsee E.* The effect of annealing temperature on the luminescence properties of Y_2O_3 phosphor powders doped with a high concentration of Bi^{3+} // *Journal of Luminescence*. 2016. V. 180. P. 198–203.
26. *Shanmugapriya I. G., Mukherjee S., Muñoz A., Vaitheeswaran G., Natarajan S.* Exploration of Metal–Metal Charge Transfer (MMCT) and its Effect in Generating New Colored Compounds in Mixed Metal Oxides // *European J. of Inorganic Chemistry*. 2023. V. 26. N34, article e202300468.
27. *Dey S., Ricciardo R. A., Cuthbert H. L., Woodward P. M.* Metal-to-Metal Charge Transfer in AWO_4 (A = Mg, Mn, Co, Ni, Cu, or Zn) Compounds with the Wolframite Structure // *Inorg. Chem*. 2014. V. 53. P. 4394–4399.
28. *Boutinaud P.* On the luminescence of Bi^{3+} pairs in oxidic compounds // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 197. P. 228–232.
29. *Srivastava A. M., Camardello S. J.* Concentration dependence of the Bi^{3+} luminescence in $LnPO_4$ (Ln= Y^{3+}, Lu^{3+}) // *Optical Materials*. 2015. V. 39. P. 130–133.
30. *Андреефф А., Каун Л. П., Фрауенхейм Т., Липпольд Б., Матц В.* Изучение эффектов кристаллического поля в интерметаллических редкоземельных соединениях методом неупругого рассеяния нейтронов // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 1981. Т. 12. Вып. 2. С. 277–323. [*Andreeff A., Kaun L. P., Frauenheim T., Lippold B., Matz W.* Study of effects of the crystal field in intermetallic rare-earth compounds by inelastic neutron scattering // *Soviet Journal of Particles and Nuclei*. 1981. V. 12. N2. P. 277–323].
31. *Волков Д. В., Демидов А. А., Колмакова Н. П., Такунов Л. В.* Эффекты кристаллического поля в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$, где $R = Nd, Tb, Dy, Er$ // *Физика твердого тела*. 2008. Т. 50. Вып. 9. С. 1613–1616. [*Volkov D. V., Demidov A. A., Kolmakova N. P., Takunov L. V.* Crystal field effects in rare-earth ferrobates $RFe_3(BO_3)_4$ with $R = Nd, Tb, Dy, or Er$ // *Physics of the Solid State*. 2008. V. 50. N9. P. 1677–1680].
32. *Гирсова М. А., Головина Г. Ф., Куриленко Л. Н., Анфимова И. Н.* Спектральные свойства наноструктурированных композиционных стекломатериалов, активированных иттрием в присутствии меди либо висмута // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 6. С. 619–631. [*Girsova M. A., Golovina G. F., Kurilenko L. N., Anfimova I. N.* Spectral properties of nanostructured composite glass materials activated by yttrium in the presence of copper or bismuth // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. V. 49. N6. P. 625–634].
33. *Гирсова М. А., Головина Г. Ф., Анфимова 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. [*Girsova M. A., Golovina G. F., Anfimova I. N., Kurilenko L. N.,*

- Antropova T. V.* Effect of the Bi/Y Ratio on the Spectral Properties of Bismuth-Containing Composite Materials Based on Silicate Porous Glasses // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. N5. P. 384–393].
34. *Гирцова 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. [*Girsova M. A., Golovina G. F., Kurilenko L. N.* Infrared spectroscopy of composite materials based on high-silica porous glasses activated by bismuth and yttrium ions // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. N6. P. 588–593].
35. *Antropova T. V., Drozdova I. A.* Sintering of the optical porous glasses // *Optica Applicata*. 2003. V. 33. N1. P. 13–22.
36. *Гирцова М. А., Куриленко Л. Н., Анфимова И. Н., Антропова Т. В.* Люминесцентные свойства композиционных материалов на основе пористых стекол, активированных серебром и лантаном // *Физика и химия стекла*. 2023. Т. 49. № 6. С. 597–605. [*Girsova M. A., Kurilenko L. N., Anfimova I. N., Antropova T. V.* Luminescent properties of composite materials based on porous glasses activated by silver and lanthanum // *Glass Physics and Chemistry*. 2023. V. 49. N6. P. 557–563].
37. *Awater R. H. P., Niemeijer-Berghuijs LC., Dorenbos P.* Luminescence and charge carrier trapping in YPO_4 : Bi // *Optical Materials*. 2017. V. 66. P. 351–355.
38. *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. [*Solomonov V. I., Osipov V. V., Shitov V. A., Luk'yashin K. E., Bubnova A. S.* Intrinsic Luminescence Centers in Yttrium–Aluminum Garnet and Yttrium Oxide Ceramics // *Optics and Spectroscopy*. 2020. V. 128. N1. P. 1–5.].
39. *Konrad A., Herr U., Tidecks R., Kummer F., Samwer K.* Luminescence of bulk and nanocrystalline cubic yttria // *Journal of Applied Physics*. 2001. V. 90. N7. P. 3516–3523.
40. *Jafer R. M., Coetsee E., Yousif A., Kroon R. E., Ntwaeaborwa O. M., Swart H. C.* X-ray photoelectron spectroscopy and luminescent properties of Y_2O_3 : Bi^{3+} phosphor // *Applied Surface Science*. 2015. V. 332. P. 198–204.
41. *Sokolov V. O., Sulimov V. B.* Theory of Twofold Coordinated Silicon and Germanium Atoms in Solid Silicon Dioxide // *Phys. Stat. Sol. B*. 1994. Vol. 186. N3. P. 185–198.
42. *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.
43. *García M., Paje S., Villegas M., Llopis J.* Characteristic UV luminescence from sol–gel silica coatings // *Materials Letters*. 2000. V. 43. P. 23–26.
44. *López J. A. L., 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 SiO_x films // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. N1, article 604, pp. 1–10.
45. *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, article 094306, pp. 1–8.
46. *Singh O. S., Wangkhem R., Singh N. S.* Excitation and activator concentration induced color tuning and white light generation from Bi^{3+} sensitized Y_2O_3 : Eu^{3+} : Energy transfer studies // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 875. P. 160059/1–160059/12.
47. *Miller A. J., Leisure R. G., Mashkov V. A., Galeener F. L.* Dominant role of E' centers in x-ray-induced, visible luminescence in high-purity amorphous silicas // *Physical Review B*. 1996. V. 53. N14. P. R8818–R8820.
48. *Осипов В. В., Расулева А. В., Соломонов В. И.* Люминесценция оксида иттрия // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. № 4. С. 578–584. [*Osipov V. V., Rasuleva A. V.*

- Solomonov V. I.* Luminescence of Pure Yttria // Optics and Spectroscopy. 2008. V. 105. N4. P. 524–530].
49. *Gui S. C. R., Imakita K., Fujii M., Bai Z., Hayashi S.* Near infrared photoluminescence from bismuth-doped nanoporous silica thin films // Journal of Applied Physics. 2013. V. 114. N3. P. 033524/1–033524/5.
50. *Kenyon A. J., Trwoga P. F., Pitt C. W.* The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica // Journal of Applied Physics. 1996. V. 79. N12. P. 9291–9300.
51. *Skuja L.* Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide. // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. Vol. 239. N1–3. P. 16–48.
52. *Huang H., Sun X., Wang S., Liu Y., Li X., Liu J., Lee S.-T.* Strong red emission of pure Y_2O_3 nanoparticles from oxygen related defects // Dalton Transactions. 2011. V. 40. N43. P. 11362–11366.
53. *Бордун О. М.* Влияние кислородных вакансий на спектры люминесценции тонких пленок Y_2O_3 // Журнал прикладной спектроскопии. 2002. Т. 69. № 3. С. 371–374. [*Bordun O. M.* Influence of oxygen vacancies on the luminescence spectra of Y_2O_3 thin films // Journal of Applied Spectroscopy. 2002. V. 69. N3. P. 430–433].
54. *Veber A., Cicconi M. R., Puri A., de Ligny D.* Optical Properties and Bismuth Redox in Bi-Doped High-Silica Al–Si Glasses // The Journal of Physical Chemistry C. 2018. V. 122. P. 19777–19792.
55. *Ren J., Dong G., Xu S., Bao R., Qiu J.* Inhomogeneous Broadening, Luminescence Origin and Optical Amplification in Bismuth-Doped Glass // The Journal of Physical Chemistry A. 2008. V. 112. N14. P. 3036–3039.
56. *Fujimoto Y., Nakatsuka M.* Infrared Luminescence from Bismuth-Doped Silica Glass // Japanese Journal of Applied Physics. 2001. V. 40. Part 2. N3B. P. L279–L281.
57. *Firstov S. V., Khopin V. F., Bufetov I. A., Firstova E. G., Guryanov A. N., Dianov E. M.* Combined excitation-emission spectroscopy of bismuth active centers in optical fibers // Optics Express. 2011. V. 19. N20. P. 19551–19561.
58. *Индутный И. З., Михайловская Е. В., Шепелявый П. Е., Данько В. А.* Видимая фотолуминесценция селективно травленных пористых nc-Si-SiO_x-структур // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. Вып. 2. С. 218–222. [*Indutnyi I. Z., Michailovska E. V., Shepeliavyi P. E., Dan'ko V. A.* Visible photoluminescence of selectively etched porous nc-Si-SiO_x structures // Semiconductors. 2010. V. 44. N2. P. 206–210].
59. *Rong Gui S. C., Imakita K., Fujii M., Bai Z., Hayashi S.* Luminescence properties of Bi-doped oxidized porous silicon thin films // Optical Materials. 2012. V. 34. N7. P. 1161–1164.

УДК 666.9-1; 666.9-127

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

© 2024 Цыганова Т.А.^{1,*}, Анфимова И.Н.¹, Мякин С.В.²

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

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический
университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 24–26/49, литер А

*e-mail: Tsyganova2@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.04.24

После доработки 6.05.24

Принята к публикации 9.07.24

Аннотация. В статье представлены результаты определения содержания различных кислотно-основных центров (бренstedовских основных, бренstedовских кислотных, льюисовских основных) на внутренней поверхности стенок порового пространства высококремнеземных пористых стекол, полученных в результате сквозного выщелачивания щелочноборосиликатного стекла с двухкаркасной структурой и модифицированных путем изотермической выдержки при различных температурах в интервале 120–750°C. Проанализирована взаимосвязь между изменением содержания рассматриваемых центров и процессами гидроксирования и дегидроксирования поверхности пористых стекол в зависимости от температуры тепловой обработки.

Ключевые слова: двухфазные щелочноборосиликатные стекла, пористые стекла, вторичный кремнезем, поверхностные центры Льюиса и Бренстеда, метод адсорбции кислотно-основных индикаторов

DOI: 10.31857/S0132665124030081, **EDN:** PMNUCC

ВВЕДЕНИЕ

Высококремнеземные пористые стекла (ПС), получаемые в результате сквозного выщелачивания двухфазных щелочноборосиликатных стекол [1], являются перспективными мембранами и базовыми матрицами для создания различных материалов, включая фотохромные и люминесцентные материалы, специальные мембраны и т.д. [2–5]. Одной из важнейших характеристик, определяющих целевые свойства рассматриваемых материалов, их поведение при различных видах обработки и взаимодействии с окружающей средой, является функциональный состав поверхности, то есть содержание различных поверхностных центров и функциональных групп, в том числе кислот и оснований Льюиса и Бренстеда.

Для исследования функционально-химического состава внутренней поверхности ПС используется метод адсорбции кислотно-основных индикаторов, основанный на измерении оптической плотности стандартных водных растворов индикаторов при характеристических длинах волн [6].

Как было показано в ранее выполненных исследованиях [7, 8], присутствующие на поверхности кремнезема льюисовские основные центры (ЛОЦ) с $pK_a = -0.3$ соответствуют атомам кислорода в кремнекислородных мостиковых связях, бренстедовские кислотные центры (БКЦ) с $pK_a 2.5$ – кислотным гидроксильным группам $\equiv Si-OH$, а бренстедовские основные центры (БОЦ) с $pK_a 8.8$ – “тройным” гидроксильным группам $-Si(OH)_3$. В [9] было изучено влияние условий тепловой обработки ПС на содержание БКЦ с $pK_a 2.5$ и ЛОЦ с $pK_a -0.3$. В продолжение этих исследований в данной работе проведено сопоставление содержания указанных центров и БОЦ в расширенном интервале температур обработки и проанализированы возможные процессы, приводящие к изменениям функционального состава поверхности ПС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы двухфазного щелочноборосиликатного (ЩБС) стекла имеющие состав (мас. %): $6.74 Na_2O \cdot 20.52 B_2O_3 \cdot 72.59 SiO_2 \cdot 0.15 Al_2O_3$ [2, 3] в виде пластин $15 \times 15 \times 1.5$ мм³ подвергали сквозному травлению в водном 3М растворе HNO_3 с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой при 120°C. В результате получали ПС, имеющий состав (мас. %) $0.30 Na_2O \cdot 3.14 B_2O_3 \cdot 96.45 SiO_2 \cdot 0.11 Al_2O_3$ [3]. Образцы ПС подвергали тепловой обработке при температурах $T_{т.о.}$ в интервале (400–750) °С.

Удельную поверхность пор ($S_{уд.}$) образцов ПС определяли методом тепловой десорбции азота при 77 К на автоматическом анализаторе удельной поверхности “Сорбтометр–М” (Россия). Содержание бренстедовских основных центров (БОЦ) с $pK_a 8.8$ (индикатор – тимоловый синий), льюисовских основных центров (ЛОЦ) с $pK_a -0.3$ (индикатор – о-нитроанилин) и бренстедовских кислотных центров (БКЦ) с $pK_a 2.5$ (индикатор – м-нитроанилин) определяли методом селективной адсорбции индикатора в соответствии с методикой, описанной в [6, 10, 11]. Количество индикатора, адсорбированного из раствора на поверхности пор ПС, определяли по изменению оптической плотности раствора A в кварцевых кюветах с использованием спектрофотометра СФ-2000 (Россия) относительно дистиллированной воды в качестве контрольного образца.

Количество центров Q с соответствующим значением величины pK_a , эквивалентное количеству индикатора, адсорбированного образцом ПС, рассчитывали по формуле [6]:

$$Q(pK_a) = \left| \frac{A_0 - A_1}{m_1} \pm \frac{A_0 - A_2}{m_2} \right| \cdot C_{ind} \cdot V_{ind} / A_0,$$

где C_{ind} – концентрация раствора индикатора (ммоль·л⁻¹), V_{ind} – объем раствора индикатора (мл), A_0 – оптическая плотность исходного раствора индикатора (холостой пробы), A_1 – оптическая плотность раствора индикатора после контакта с погруженной в него навеской ПС (изменение величины A за счет адсорбции индикатора на поверхности образца и изменения pH среды при контакте ПС с водой), A_2 – оптическая плотность раствора индикатора, добавленного к воде, декантированной после контакта с навеской ПС (изменение величины A только за счет изменения pH среды при контакте ПС с водой, что позволяет исключить влияние данного фактора при расчете).

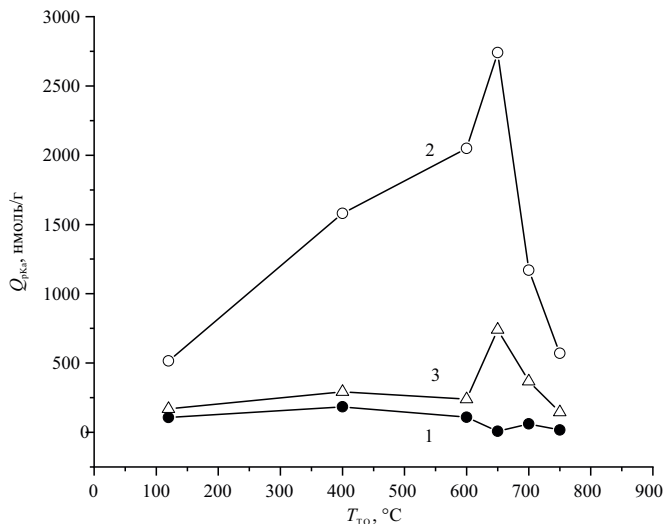
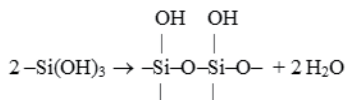


Рисунок 1. Зависимость содержания центров адсорбции $Q(pK_a)$ от температуры термообработки пористого стекла $T_{то}$: 1 – БОЦ (pK_a 8,8); 2 – БКЦ (pK_a 2,5); 3 – ЛОЦ (pK_a –0,3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, представленные на рис. 1 и в табл. 1, показывают, что термообработка (т.о.) ПС при 400°C приводит к увеличению количества БОЦ с pK_a 8,8, предположительно соответствующих гидроксильным группам $-\text{Si}(\text{OH})_3$ (рис. 1), как было рассмотрено выше. Возможной причиной этого является десорбция физически сорбированной воды с ее последующей хемосорбцией, приводящей к присоединению ОН-групп по напряженным и ослабленным кремнийкислородным связям на сильно искривленной поверхности пор. Повышение температуры т.о. до 650°C приводит к резкому снижению содержания БОЦ с одновременным ростом количества БКЦ (“одинарных” кислотных ОН-групп) и ЛОЦ (“мостиковых” атомов кислорода) (рис. 1), что может быть обусловлено частичным дегидроксилированием поверхности с участием рассматриваемых гидроксильных групп [7, 8]:



Дальнейшее увеличение температуры т.о. до $700\text{--}750^\circ\text{C}$ приводит к значительному снижению удельной поверхности образцов, которое сопровождается уменьшением содержания рассматриваемых центров адсорбции и может быть обусловлено конденсацией соседних гидроксильных групп с образованием дополнительных кремнекислородных связей и уменьшением доступного для молекул индикаторов порового пространства (рис. 1, табл. 1). Следует отметить, что при температуре 700°C наблюдается некоторое увеличение содержания БОЦ в сочетании с уменьшением содержания БКЦ и ЛОЦ, а при 750°C – напротив, относительное снижение количества БОЦ и рост содержания БКЦ и ЛОЦ (табл. 1). Наблюдаемые изменения функционального состава поверхности ПС могут отражать

Таблица 1. Содержание центров адсорбции Q с pK_a –0.3, 2.5 и 8.8 на внутренней поверхности образцов ПС.

Температура обработки, °С	$S_{уд.}^*)$ см ² /г	Q (БОЦ, pK_a 8.8)		Q (БКЦ, pK_a 2,5) ^{*)}		Q (ЛОЦ, pK_a –0.3) ^{*)}	
		нмоль/г	нмоль/м ²	нмоль/г	нмоль/м ²	нмоль/г	нмоль/м ²
120	197	106,6	0,54	516	2,6	170	0,9
400	198	184,3	0,93	1580	8,0	292	1,5
600	165	109,0	0,66	2050	12,4	239	1,45
650	158	8,4	0,05	2740	17,3	741	4,7
700	121	60,6	0,5	1170	9,7	368	3,0
750	38	15,9	0,42	570	14,8	146	3,9

Примечание.^{*)} Значения $S_{уд.}$, БКЦ и ЛОЦ для образцов, термообработанных при указанных температурах, за исключением 600°С, приведены по данным [9].

рассмотренные выше процессы гидроксирования и дегидроксирования, конкурирующие и чередующиеся в зависимости от изменений структуры термически модифицированных ПС и изменения кривизны поверхности пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты демонстрируют возможность управления функциональным составом поверхности ПС, в частности, возможность регулирования соотношения между содержанием кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда за счет варьирования температуры тепловой обработки, что перспективно для придания ПС необходимых характеристик для последующей обработки и создания различных композиционных материалов на их основе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (Тематика № 3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Б. Г. Варшала. Л.: Наука, 1991. 276 с.
2. 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-Crystalline Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
3. 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. Vol. 193. Pp. 29–33.
4. Melich Romain, Zorgani Ali, Padilla Frédéric, Charcosset Catherine Preparation of perfluorocarbon emulsions by premix membrane emulsification for Acoustic Droplet Vaporization (ADV) in

- biomedical applications // *Biomedical Microdevices*. 2020. Vol. 22:62. DOI:10.1007/s10544-020-00504-5.
5. *Zhang Yabin, Liu Jingjing, Du Xiongfei, Shao Wei* Preparation of reusable glass hollow fiber membranes and methylene blue adsorption // *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39. P. 4891–4900.
 6. *Нечипоренко А. П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод / СПб.: Изд. “Лань”, 2017. 284 с.
 7. *Курочкин В. Е., Красовский А. Н., Васильева И. В., Мякин С. В., Заграничек А. Л., Шмыков А. Ю.* Исследование функционально-химического состава поверхности кварцевого стекла, обработанного под воздействием ускоренных электронов // *Научное приборостроение*. 2008. Т. 18. № 2. С. 3–9. <https://readera.ru/14264537>
 8. *Bardakhanov S. P., Vasiljeva I. V., Kuksanov N. K., Mjakin S. V.* Surface Functionality Features of Nanosized Silica Obtained by Electron Beam Evaporation at Ambient Pressure // *Advances in Materials Science and Engineering*. Volume 2010, Article ID241695, 5 pages, doi: 10.1155/2010/241695.
 9. *Цыганова Т. А., Антропова Т. В., Мякин С. В., Анфимова И. Н.* Особенности формирования адсорбционных центров термически модифицированных высококремнеземных пористых стекол // *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. N5. с.475–481. DOI: 10.31857/S0132665120050121.
 10. *Сычев М. М., Минакова Т. С., Слижов Ю. Г., Шилова О. А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов / СПб: Химиздат, 2016. 271 с.
 11. *Сычев М. М., Минакова Т. С.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб: Химиздат, 2022. — 288 с.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 54-161+54.03+539.213.2

**О ВОЗМОЖНОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ,
ОБЛАДАЮЩИХ ПЛАСТИЧНОСТЬЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ
ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗМЯГЧЕНИЯ**

© 2024 Тверьянович Ю. С.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения,
198504, Россия, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
e-mail: tys@bk.ru*

Поступила в редакцию 26.03.24

После доработки 5.05.24

Принята к публикации 9.07.24

DOI: 10.31857/S0132665124030094, EDN: PMENTZ

Во многих работах отмечается важность пластичности стекол для улучшения их механических свойств [1–3]. Пластичность стекол является предметом исследования и вынесена в заголовок статей, посвященных как оксидным [4, 5], так и халькогенидным [6, 7] стеклам. Однако во всех этих работах используется понятие пластичности, не подразумевающее возможность численного измерения этого свойства. Методология численного измерения пластичности развита в работах Ю. В. Мильмана (см., например, [8]). В настоящей статье проведен анализ перспективы получения халькогенидных стекол с высокой пластичностью при введении в их состав халькогенидов серебра. При этом используются численные значения пластичности по Мильману.

Ранее было показано, что введение в состав халькогенидных стекол халькогенидов серебра приводит, с одной стороны, к значительному увеличению их пластичности (δ_v) [9], с другой стороны – к более медленному снижению температуры размягчения (T_g) по сравнению с введением халькогенидов других одновалентных и даже двухвалентных металлов [10]. Это объясняется формированием металлофильных связей Ag-Ag, существование которых в халькогенидах серебра было подтверждено квантово-химическими расчетами [11]. В отличие от ковалентных связей, образующих халькогенидные стекла, металлофильные являются ненаправленными. Что касается собственно халькогенидных стекол, содержащих серебро, то в более ранних работах, посвященных исследованию структуры стекол прямыми структурными методами, неоднократно указывалось на высокую взаимную координацию атомов серебра и малое расстояние между ними [12–14].

Учитывая сказанное, в настоящей работе проведено сравнение корреляционных зависимостей δ_v – T_g для классических халькогенидных стекол (Sb-Ge-Se) – А, стекло, содержащих до 40 мол % халькогенида одновалентного металла (As_2S_3 - Tl_2S) – В, и стекло, содержащих до 40 мол % халькогенида серебра ($0,73GeSe_2*0,27Sb_2Se_3$)- Ag_2Se – С. Величина δ_v для всех стекол рассчитывалась по уравнению Мильмана [8]:

$$\delta_v = 1 - 14,3(1 - v - 2v^2) \frac{H_V}{E}$$

где: E – модуля Юнга, H_V – микротвердость по Виккерсу, v – коэффициент Пуассона. Следует отметить, что хотя понятие пластичности достаточно часто используется при обсуждении механических свойств стекол, её численные значения в литературе не приводятся. Поэтому для иллюстрации применения уравнения Мильмана ниже приведены значения пластичности, рассчитанные с его помощью и при использовании экспериментальных значений E , H_V и v [1]: $13\text{Na}_2\text{O}-6\text{MgO}-10\text{CaO}-71\text{SiO}_2$ (оконное стекло) $\delta_v=0,23$; $12\text{Na}_2\text{O}-6\text{MgO}-18\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{B}_2\text{O}_3-58\text{SiO}_2$ $\delta_v=0,18$; $25\text{Cs}_2\text{O}-20\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{B}_2\text{O}_3$ $\delta_v=0,32$.

Вернемся к построению зависимостей $\delta_v - T_g$ для халькогенидных стекол. Необходимые для этого значения E , H_V и v , также как и T_g , для стекол А и В взяты из [15], для стекол С – из [9]. В качестве температурной оси использована приведенная температура (T^*), равная температуре проведения измерений (в данном случае – комнатной температуре), выраженной в долях T_g по шкале Кельвина. Полученные зависимости приведены на рис. 1.

По мере приближения T_g к температуре проведения измерений пластичность стекол закономерно растет, стремясь к величине, соизмеримой с 1. Реальной пластичностью материал начинает обладать при $\delta_v > 1$. Введение в состав стекла соединения одновалентного металла (Tl_2S), разрушающего развитую трехмерную сетку связей в стекле As_2S_3 , усиливает эту тенденцию. Еще более ярко выраженное усиление этой тенденции наблюдается при введении в состав стекол Ag . С одной стороны, серебро также разрушает трехмерную развитую сетку направленных ковалентных связей, эффективно препятствующих механической деформации стекла. С другой стороны, серебро формирует металлофильные связи. Эти ненаправленные связи не создают существенного препятствия для механической деформации стекла, но, сохраняя развитую сетку межатомных взаимодействий, эффективно замедляют снижение T_g .

Экстраполяция зависимости $\delta_v(T^*)$ для стекол с серебром к высоким значениям T^* позволяет предположить возможность существования стекол, поддающихся пластической деформации под внешним воздействием при температурах ниже T_g . Такая возможность плохо укладывается в классическую теорию стеклообразного состояния. Температура размягчения подразумевает достаточность энергии тепловых флуктуаций для начала осуществления атомарной перестройки. Пластичность подразумевает возможность деформации твердого тела при приложении направленного механического напряжения. На каждый атом серебра в его халькогенидах приходится 2–4 металлофильных связи [16]. По-видимому, их достаточно для предотвращения переходов атома серебра из одного локального минимума потенциальной энергии в другой. Но в силу своей ненаправленности они не способны воспрепятствовать, например скалывающему, механическому напряжению. Примером такого материала является стеклообразная пленка Ag_2Se , некристаллизующаяся при нагреве по крайней мере до 420 К [17] и обладающая согласно результатам измерений по методу нагрузка-разгрузка пластичностью, равной 0.9 [9]. В работе [18] исследовались стекла системы $Ag-Ge-Se$, содержащие стеклообразные, ликвационные области состава Ag_2Se . Авторы пришли к выводу, что для этих стеклообразных включений $T_g=560$ К, а среднее координационное число стеклообразной сетки составляет 2.26.

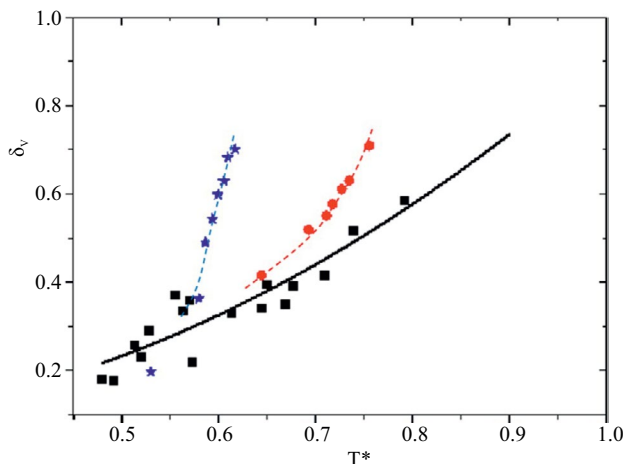


Рис. 1. Зависимости пластичности стекол по Мильману от температуры проведения измерений, выраженной в долях T_g соответствующего стекла. кружки – стекла системы $As_2S_3 - Tl_2S$ (расчет с использованием экспериментальных данных [15]); квадраты – стекла системы $Sb-Ge-Se$ (расчет с использованием экспериментальных данных [15]); звездочки – экспериментальные данные для стекол системы $(0,73GeSe_2*0,27Sb_2Se_3)-Ag_2Se$ [9].

Проведенный анализ экспериментальных данных убедительно демонстрирует специфику влияния халькогенида серебра на свойства халькогенидных стекол, что может быть объяснено образованием металлофильных связей. Можно ожидать, что в случае синтеза халькогенидных стекол, содержащих 50–60 мол. % халькогенида серебра, они будут обладать пластичностью, приближающейся к 0,9 – величине, характерной для элементарных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант № 24-23-00140

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Januchta K., Stepniewska M., Jensen L. R., Zhang Y., Somers M. A. J., Bauchy M., Smedskjaer M. M.* Breaking the Limit of Micro-Ductility in Oxide Glasses. // *Advanced Science*, 2019. № 1901281.
2. *Redmond K.* Oxide glass exhibits plasticity without fracture at room temperature. // *MRS Bulletin*. 2020. V.45, P. 78–79
3. *Frankberg E. J., Kalikka J., García Ferré F., Joly-Pottuz L., Salminen T., Hintikka J., Masenelli-Varlot K.* Highly ductile amorphous oxide at room temperature and high strain rate. *Science*, 2019. 366(6467), P. 864–869.
4. *Vandembroucq D.; Deschamps T.; Coussa C.; Perriot A.; Barthel E.; Champagnon B.; Martinet C.* Density Hardening Plasticity and Mechanical Ageing of Silica Glass under Pressure: A Raman Spectroscopic Study. // *J. Phys.: Condens. Matter* 2008, V.20, No. 485221.
5. *Lee K. H.; Yang Y.; Ding L.; Ziebarth B.; Davis M. J.; Mauro J. C.* Plasticity of Borosilicate Glasses under Uniaxial Tension. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020, V.103, P. 4295–4303.
6. *Varshneya A. K.; Mauro D. J.* Microhardness, Indentation Toughness, Elasticity, Plasticity, and Brittleness of Ge-Sb-Se Chalcogenide Glasses. // *J. Non-Cryst. Solids* 2007, V.353, P. 1291–1297.

7. *Yannopoulos N.* Intramolecular Structural Model for Photoinduced Plasticity in Chalcogenide Glasses. // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2003, V.68, P. 1–7.
8. *Milman Y. V.; Chugunova S. I.; Goncharova I. V.; Golubenko A. A.* Plasticity of Materials Determined by the Indentation Method. // *Prog. Phys. Met.* 2018. V.19. P. 271–308.
9. *Tveryanovich Y. S., Fazletdinov T. R., Tverjanovich A. S., Pankin D. V., Smirnov E. V., Tolochko O. V., Panov M. S., Churbanov M. F., Skripachev I. V., Shevelko M. M.* Increasing the Plasticity of Chalcogenide Glasses in the System $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{GeSe}_2$ // *Chem. Mater.* 2022. V. 34. N6. 2743–2751.
10. *Tver'yanovich Y.S., Fazletdinov T. R., Tomaev V.V.* Peculiarities of the Effect of Silver Chalcogenides on the Glass-Formation Temperature of Chalcogenide Glasses with Ionic Conduction. // *Russ J Electrochem.* 2023. V.59. 567–572.
11. *Evarestov R.A, Panin A.I, Tverjanovich Y. S.* Argentophillic interactions in argentum chalcogenides: First principles calculations and topological analysis of electron density. // *Journal of Computational Chemistry.* 2021. V. 42, № 4. P. 242–247.
12. *Bychkov, E.; Price, D. L.; Benmore, C. J.; Hannon, A. C.* Ion Transport Regimes in Chalcogenide and Chalcohalide Glasses: From the Host to the Cation-Related Network Connectivity. // *Solid State Ionics* 2002. N154–155. P. 349–359.
13. *Salmon, P. S.; Xin, S.; Fischer, H. E.* Structure of the glassy fashion conductor AgPS3 by neutron diffraction. // *Phys. Rev. B*1998. V.58. P. 6115–6123.
14. *Akola, J.; Jovari, P.; Kaban, I.; Voleska, I.; Kolar, J.; Wagner, T.; Jones, R. O.* Structure, electronic, and vibrational properties of amorphous AsS2 and AgAsS2: Experimentally constrained density functional study. // *Phys. Rev. B*2014. 89. № 064202.
15. *Borisova, Z.* Glassy Semiconductors // Springer US, 1981.
16. *Tveryanovich Yu. S., Fazletdinov T. R., Tverjanovich A. S., Fadin Yu. A., Nikolskii A. B.* Features of Chemical Interactions in Silver Chalcogenides Causing Their High Plasticity.// *Russian Journal of General Chemistry.* 2020. V.90. N11. P. 2203–2204.
17. *Tveryanovich Y. S., Razumtcev A. A., Fazletdinov T. R., Krzhizhanovskaya M. G., Borisov E. N.* Stabilization of high-temperature Ag_7Se phase at room temperature during the crystallization of an amorphous film. // *Thin Solid Films.* 2020. V. 709. № 1. N138187.
18. *Wang Y., Mitkova M., Georgiev D. G., Mamedov S., Boolchand P.* Macroscopic phase separation of Se-rich ($x < 1/3$) ternary $\text{Ag}_y(\text{GexSe}_{1-x})_{1-y}$ glasses.// *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. 15. S1573–S1584.