

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

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



ТОМ 49

№ 5

2023

Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры-прекурсоры K4, K6, K7 для самосборки кристаллических структур $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}O_{C92}$, $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$	485
<i>В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин</i>	
Фрагментарная модель атомной структуры ионопроводящего полупроводникового стекла $AgGeAsSe_3$	499
<i>К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко, Н. В. Мельникова</i>	
Исследование фоточувствительности композита на основе селенида и селенита свинца	512
<i>В. В. Томаев, Т. В. Стоянова, Ю. В. Петров, В. Ю. Михайловский</i>	
Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркония и оксида циркония	522
<i>В. Л. Уголков, Н. А. Ковальчук, А. В. Осипов, Л. П. Мезенцева</i>	
Синтез и кристаллическая структура нового гибридного органо-неорганического бората $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$	532
<i>В. А. Юхно, Д. О. Чаркин, С. Н. Волков, Л. С. Манелис, А. Н. Гостева, С. М. Аксенов, Р. С. Бубнова</i>	
Анизотропия термического расширения оксобората варвикита	538
<i>Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова, С. К. Филатов</i>	
Влияние способа введения графена на физико-механические характеристики термоэластопласта	546
<i>М. В. Тимошенко, С. В. Балабанов, М. М. Сычев</i>	
Супергидрофобное покрытие на основе декорированных углеродных наночастиц	554
<i>С. Н. Капустин, М. К. Есеев, Ю. В. Цыкарева, В. И. Воицков, Д. С. Лугвищук</i>	

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Ионно-лучевой синтез скрытого свинцово-силикатного слоя в монокристаллическом кремнии	567
<i>Э. Ю. Бучин, Ю. И. Денисенко</i>	

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K4$, $K6$, $K7$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$,
 $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$, $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$

© 2023 г. В. Я. Шевченко¹, *, Г. Д. Илюшин², **

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

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

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

**e-mail: gdilyushin@gmail.com

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$ ($a = 4.136 \text{ \AA}$, $b = 19.239 \text{ \AA}$, $c = 29.086 \text{ \AA}$, $V = 2314.45 \text{ \AA}^3$, *Стет*), $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$ ($a = 4.097 \text{ \AA}$, $b = 19.279 \text{ \AA}$, $c = 25.790 \text{ \AA}$, $V = 2037.30 \text{ \AA}^3$, *Стет*), $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$ ($a = b = 6.948 \text{ \AA}$, $c = 4.156 \text{ \AA}$, $V = 173.78 \text{ \AA}^3$, $P-62m$). Для кристаллической структуры $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$ установлены 52 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4, и 5. Определены 4 кристаллографически независимые структурные единицы в виде тетраэдра $K4 = 0@CuMg_3$, тетраэдра $K4 = 0@YMg_3$, тетраэдра $K4 = 0@YCuMg_2$, и супратетраэдра $K6 = 0@YCu_2Mg_3$. Рассмотрен вариант самосборки с участием гексамеров из 6 связанных структурных единиц ($K4B + K4C$) ($K4A + K6$) ($K4B + K4C$). Для кристаллической структуры $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC92$ установлены 27 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3, 4, и 5. Определены 3 кристаллографически независимые структурные единицы в виде тетраэдр $K4 = 0@YCuMg_2$, кластер $K6 = 0@6(Y_2Mg_4)$ в виде сдвоенных тетраэдров YMg_3 , и 9-атомный супратетраэдр $K9 = Mg@Y_2Cu_2Mg_4$ состоящий из двух тетраэдров YMg_2Cu и двух тетраэдров YMg_3 . Рассмотрен вариант самосборки с участием тримеров из 3 структурных единиц $K4 + K6 + K9$. Для кристаллической структуры $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$ установлены 8 вариантов разложения 3D атомной сетке на кластерные структуры с участием двух структурных единиц. Рассмотрен вариант самосборки с участием образующих упаковки 7-атомных кластеров-прекурсоров $K7 = 0@Y_3(NiAl_3)$ с участием атомов-спейсеров Ge. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Ключевые слова: $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$, $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$, $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$, кластерные прекурсоры $K4$, $K6$, $K7$, самосборка кристаллической структуры

DOI: 10.31857/S0132665123600280, EDN: KXLKBK

Таблица 1. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Mg1	6Mg + 2Cu + 4Y	12	47	104	203	345
Mg2	9Mg + 1Cu + 2Y	12	44	103	195	332
Mg3	9Mg + 9Cu + 2Y	12	46	111	216	337
Mg4	6Mg + 2Cu + 4Y	12	50	117	211	352
Mg5	8Mg + 1Cu + 3Y	12	47	109	215	347
Mg6	8Mg + 2Cu + 2Y	12	43	104	201	324
Mg7	6Mg + 2Cu + 4Y	12	51	122	207	355
Mg8	11Mg + 1Y	12	45	111	198	342
Mg9	2Mg + 4Cu + 6Y	12	48	106	209	338
Cu1	5Mg + 4Y	9	44	100	200	329
Cu2	5Mg + 4Y	9	42	100	198	335
Cu3	6Mg + 3Y	9	41	103	202	325
Y1	11Mg + 3Cu + 3Y	17	57	130	230	374
Y2	8Mg + 5Cu + 2Y	15	45	117	214	357
Y3	9Mg + 4Cu + 2Y	15	48	109	207	342

ВВЕДЕНИЕ

Образование двойных интерметаллидов установлено с участием 73 атомов M [1, 2]. Кристаллохимическое семейство Cu-содержащих интерметаллидов насчитывает 330 соединений, Mg-содержащих интерметаллидов – 320 соединений, и содержащих атомы Zr, La, Ce, Gd, Tb, Y – от 315 до 281 соединения. В двойной системе Mg–Cu установлено образование только двух тетраэдрических структур $Mg_2(Cu_4)-cF24$ с $Fd-3m(227)$ (входящих в семейство Фриауфа, насчитывающих 244 интерметаллида) и $Cu_2(Mg_4)-oF48$ с $Fddd(70)$, насчитывающих 6 соединений [1, 2].

Образование тройных интерметаллидов установлено с участием 67 атомов M [1, 2]. Кристаллохимическое семейство Cu-содержащих интерметаллидов насчитывает 883 соединения, Mg-содержащих интерметаллидов – 455 соединений, содержащих атомы лантаноидов $Ln = La-Lu$ от 513 до 368 соединений и содержащих атомы Y – 388 соединений. В тройных системах $M-Cu-Mg$ установлено образование 63 соединений, и наибольшее число соединений 8, 5, 4 установлено с участием атомов Y, La, Ce (табл. 1, [3–14]).

В системе Y–Cu–Mg образуются соединения с областью изменения объема элементарной ячейки от $191.8 \text{ \AA}^3$ для $Y_3(CuMg_3)Cu_2-hP9$ до $2314.4 \text{ \AA}^3$ для $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$ (табл. 1). К наиболее многочисленному кристаллохимическому семейству $Y_3(CuMg_3)Cu_2-hP9$, относятся тройные интерметаллиды $Y_3(MMg_3)M_2-hP9$, где $M - Pt, Cu, Pd, Ga, Zn, Ag, Al, Ti, In$ [1, 2], $La_3(CuMg_3)Cu_2$, $Gd_3(CuMg_3)Cu_2$ и четверной интерметаллид $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ [14]. К большому кристаллохимическому семейству MCu_9Mg_2-hP24 относятся интерметаллиды с $M - Y, La, Eu, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb, Dy, Ho, Tb$ [1, 2]. К семейству $YCu_4Mg-cF24$ относится интерметаллид $NdCu_4Mg-cF24$ [1, 2].

Таблица 2. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Mg1	6Mg + 2Cu + 4Y	12	46	108	194	336
Mg2	6Mg + 2Cu + 4Y	12	51	122	213	373
Mg3	9Mg + 1Cu + 2Y	12	46	118	224	364
Mg4	7Mg + 2Cu + 3Y	12	46	109	204	337
Mg5	6Mg + 2Cu + 4Y	12	47	104	207	359
Mg6	6Mg + 2Cu + 4Y	12	50	117	214	355
Mg7	2Mg + 4Cu + 6Y	12	48	106	216	356
Mg8	8Mg + 1Cu + 3Y	12	47	109	215	348
Cu1	5Mg + 4Y	9	42	100	202	345
Cu2	5Mg + 4Y	9	44	102	205	320
Cu3	6Mg + 3Y	9	41	103	206	343
Y1	8Mg + 5Cu + 2Y	15	45	117	224	375
Y2	9Mg + 4Cu + 2Y	15	48	114	211	350
Y3	11Mg + 3Cu + 3Y	17	57	132	237	375

Интерметаллиды $Y_5Cu_5Mg_8-oP36$, $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$ и $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$, кристаллохимических аналогов не имеют. Интерметаллид $Y_8Cu_8Mg_{32}-oC48$ имеет одного кристаллохимического аналога $Tb_8Cu_8Mg_{32}-oC48$ [1, 2].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ интерметаллидов, и моделирование самосборки кристаллической структуры $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$, $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$ и $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$, с целью определить их кластерные прекурсоры и провести моделирование кластерной самосборки кристаллических структур. Реконструкция процессов самосборки кристаллических структур этих соединений из кластеров-прекурсоров производится с целью определить строение первичной цепи, микрослоя и каркаса.

Работа продолжает исследования [15–19] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [20].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [20], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде фактор-графов.

Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k – число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов для $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$, $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}-oC92$, $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$ приведены в табл. 1–3.

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

Таблица 3. $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Al1	2Al + 2Ni + 2 Ge + 6Y	12	46	106	208	336
Ni1	6Al + 3 Y	9	41	114	188	330
Ge1	3Al + 6 Y	9	47	105	209	330
Y1	6Al + 1Ni + 4Ge + 4Y	15	51	122	224	366

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-ой уровень) и затем из слоя — трехмерного каркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллическая структура $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$

Параметры элементарной ячейки: $a = 4.136 \text{ \AA}$, $b = 19.239 \text{ \AA}$, $c = 29.086 \text{ \AA}$, $V = 2314.45 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке находятся 104 атома.

Пространственная группа $Cmcm$ (по. 63) с симметрией частных позиций $2/m$ (4a, 4b), $m2m$ (4c), $-1(8d)$, $2(8e)$, $m(8f, 8g)$. Кратность общего положения 16.

Последовательность Вайкоффа для 19 кристаллографически независимых атомов $h^3 g f^{11} c^4$. Позиции с точечной симметрией $m2m$ занимают Mg1, Mg7, Cu3, Y2, остальные 15 атомов находятся в плоскости m . Определены значения КЧ атомов Mg равные 12, атомов Cu равные 9 и атомов Y равные 17, 15, 15 (табл. 1).

Установлены 52 варианта кластерного представления $3D$ атомной сетки с числом структурных единиц 3 (7 вариантов), 4 (31 вариантов), 5 (14 варианта) (табл. 4). Определены 4 структурные единицы в виде тетраэдра $K4A = 0@CuMg_3$, тетраэдра $K4B = 0@YMg_3$, тетраэдра $K4C = 0@YCuMg_2$, и супратетраэдра $K6 = 0@YCu_2Mg_3$ (рис. 1).

Ниже рассмотрен вариант самосборки с участием гексамеров из 6 структурных единиц, в которой центральная цепь состоит из чередующихся кластеров $K4A + K6$ и две боковые цепи состоят из чередующихся кластеров $K4B + K4C$ (рис. 2).

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании гексамеров с индексом связывания $Pc = 15$ в направлении короткой оси X . Расстояние между слоями определяет значение вектора трансляции $a = 4.136 \text{ \AA}$ (рис. 3).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании двухслойных пакетов в направлении оси Y и Z .

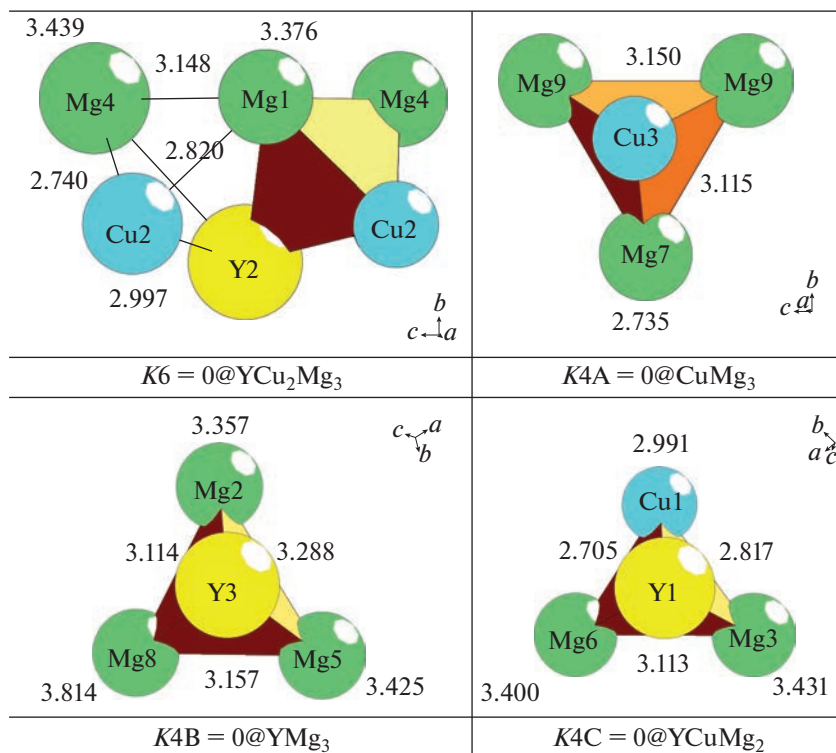


Рис. 1. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ - $oC104$. Структурные единицы. Цифры – длины связей атомов в Å.

Кристаллическая структура $Y_{20}Cu_{20}Mg_{52}$ - $oC92$

Параметры элементарной ячейки $a = 4.097$ Å, $b = 19.279$ Å, $c = 25.790$ Å, $V = 2037.30$ Å³. В элементарной ячейке находятся 92 атома.

Пространственная группа $Cmcm$ (по. 63). Последовательность Вайкоффа для 14 кристаллографически независимых атомов $f^9 c^4 a$. Позицию $4a$ с точечной симметрией $2/m$ занимает атом Mg1, позиции $4c$ с симметрией $m2m$ занимают атомы Mg2, Mg5, Cu3, Y1, остальные 9 атомов находятся в плоскости m .

Определены значения КЧ атомов Mg равные 12, атомов Cu – 9 и атомов Y – 15 и 17 (табл. 2).

Установлены 27 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 3 (7 вариантов), 4 (31 вариантов), 5 (14 варианта) (табл.5).

Определены три структурные единицы: тетраэдр $K4 = 0@YCuMg_2$ с симметрией m , кластер $K6 = 0@6(Y_2Mg_4)$ с симметрией m в виде сдвоенных тетраэдров YMg_3 , имеющих общее ребро Mg–Mg, и 9-атомный супратетраэдр $K9 = Mg@Y_2Cu_2Mg_4$ с симметрией 2 состоящий из двух тетраэдров YMg_2Cu и двух тетраэдров YMg_3 , имеющих общие ребра Mg–Mg и Y–Cu (рис. 4).

Ниже рассмотрен вариант самосборки с участием тримеров из 3 связанных структурных единиц $K4 + K6 + K9$ и атомов-спейсеров Y3 и Mg3 (рис. 5).

Таблица 4. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3, 4 и 5 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй и третьей скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2

3 структурные единицы

Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Cu2(1)(1@9)
 Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg3(1)(1@12)
 Mg7(1)(1@12) Mg3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 Mg7(1)(1@12) Mg3(1)(1@12) Cu2(1)(1@9)
 Mg7(1)(1@12) Mg3(1)(1@12) Y3(1)(1@15)
 Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg3(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y3(1)(1@15)

4 структурные единицы

Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Y3(1)(1@15)
 Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg3(1)(1@12) Y3(1)(1@15)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Y3(0)(1)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Y3(1)(1@15)
 Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg7(1)(1@12) Y2(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Y3(1)(1@15)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Y3(1)(1@15)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Y3(1)(1@15)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(0)(1) Mg5(1)(1@12)
 ZA1(4a)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(0)(1) Mg4(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(1)(1@9) Cu1(1)(1@9) Cu2(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12) Cu2(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(1)(1@9) Mg4(1)(1@12) Cu1(0)(1)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Cu3(1)(1@9) Mg4(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg3(1)(1@12)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg3(1)(1@12)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Cu1(1)(1@9) Cu2(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Mg3(1)(1@12) Cu2(1)(1@9)
 ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg3(1)(1@12)

Таблица 4. Окончание

5 структурных единиц

ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(0)(1) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg5(0)(1) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(0)(1) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg1(1)(1@12) Cu3(1)(1@9) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(0)(1) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(0)(1) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(0)(1) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(0)(1) Cu1(1)(1@9)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(0)(1)
ZA2(4b)(1)(0@10) Mg7(1)(1@12) Y2(1)(1@15) Mg5(1)(1@12) Cu1(1)(1@9)

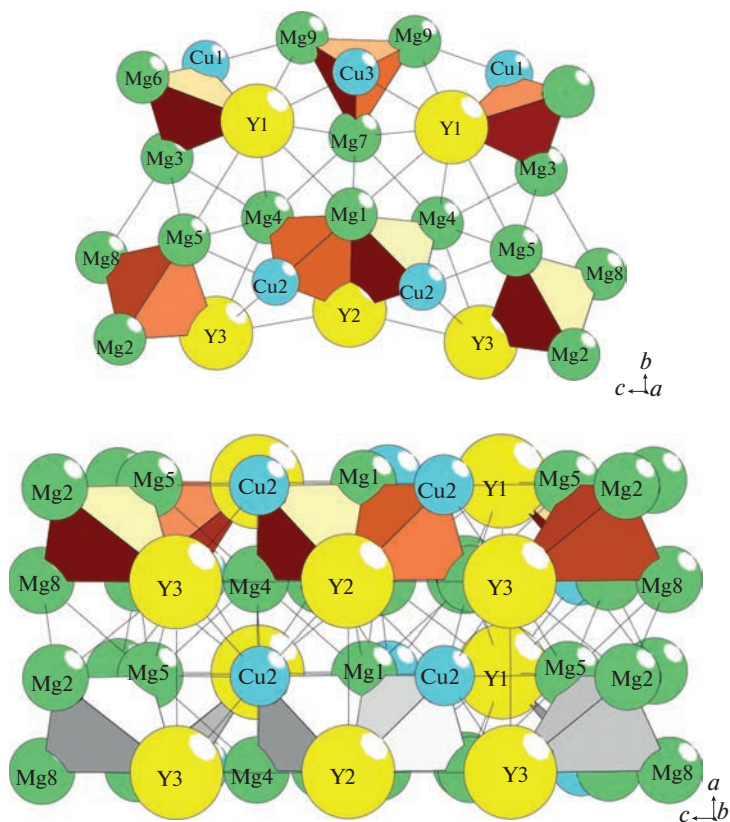


Рис. 2. Структурные единицы. Гексамер (сверху), двухслойный пакет из гексамеров (снизу).

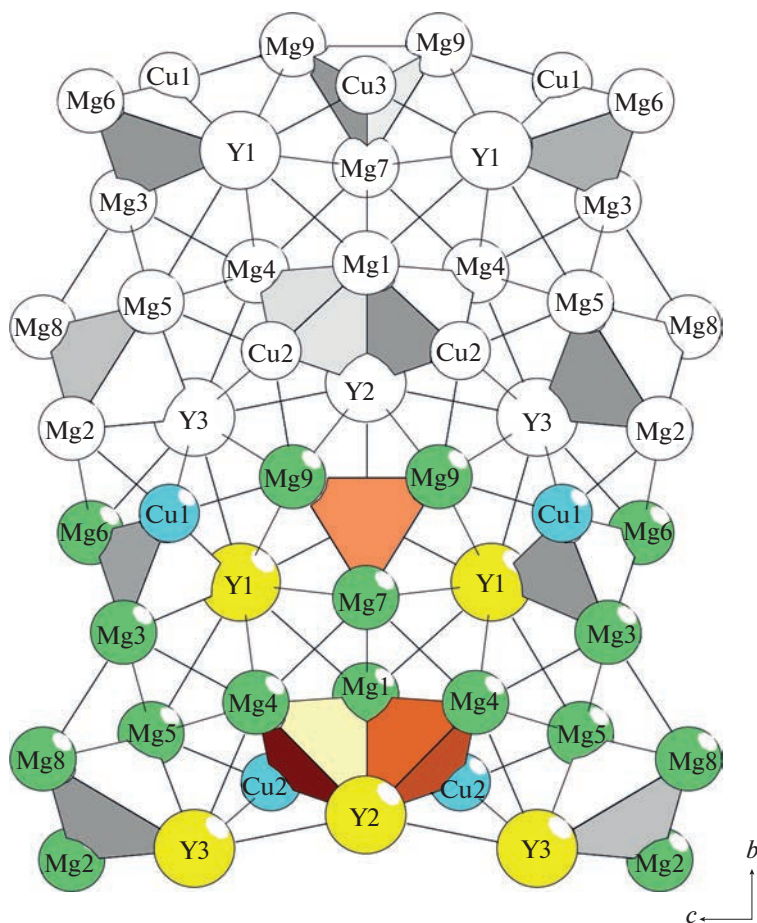


Рис. 3. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-\sigma C104$. Слой из гексамеров.

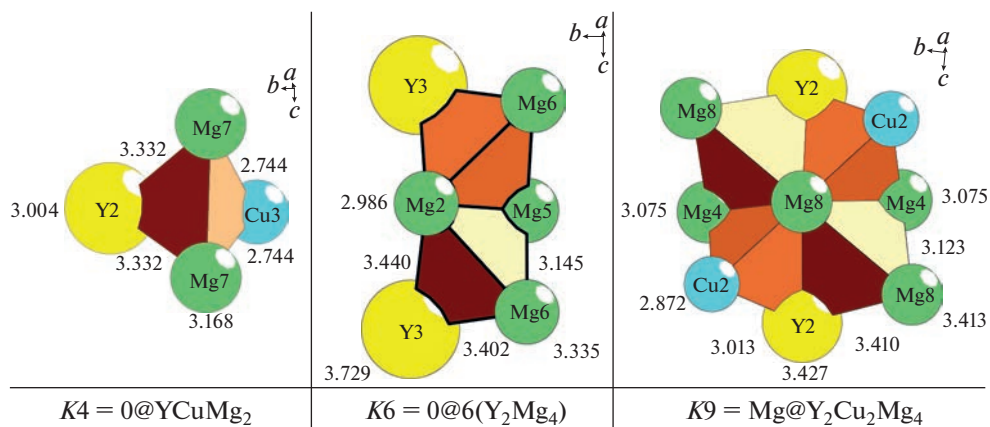


Рис. 4. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-\sigma C92$. Структурные единицы.

Таблица 5. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC92$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 3, 4 и 5 структурными единицами**3 структурные единицы**

$Cu_3(0)(1) Mg_6(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Cu_3(1)(1@9) Cu_1(1)(1@9) Cu_2(1)(1@9)$
 $Cu_3(1)(1@9) Mg_4(1)(1@12) Cu_1(1)(1@9)$
 $Cu_3(1)(1@9) Mg_4(1)(1@12) Mg_6(1)(1@12)$
 $Cu_3(1)(1@9) Mg_6(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_1(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_6(1)(1@12)$
 $Mg_2(0)(1) Y_1(1)(1@15) Mg_4(1)(1@12)$
 $Mg_2(1)(1@12) Cu_1(1)(1@9) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Mg_4(1)(1@12) Cu_1(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(1)(1@15) Mg_4(1)(1@12)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_4(1)(1@12)$
 $ZA1(4b)(1)(0@14) Cu_3(1)(1@9) Mg_6(1)(1@12)$

4 структурные единицы

$Mg_2(0)(1) Y_1(1)(1@15) Mg_8(0)(1) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(0)(1) Y_1(1)(1@15) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_2(0)(1) Y_1(1)(1@15) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(0)(1) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(0)(1) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(1)(1@15) Mg_8(0)(1) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(1)(1@15) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_2(1)(1@12) Y_1(1)(1@15) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$

5 структурных единиц

$Mg_5(0)(1) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_5(0)(1) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(0)(1) Mg_8(0)(1) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(0)(1) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(0)(1) Cu_2(1)(1@9)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(0)(1)$
 $Mg_5(1)(1@12) Cu_3(1)(1@9) Mg_8(1)(1@12) Cu_2(1)(1@9)$

Образование двухслойного пакета S_3^2 происходит при связывании тримеров в направлении короткой оси X . Расстояние между слоями определяет значение вектора трансляции $a = 4.097 \text{ \AA}$.

Образование каркаса S_3^3 происходит при связывании двухслойных пакетов $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Y (рис. 6) и Z .

Кристаллическая структура $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$

Параметры элементарной ячейки: $a = b = 6.948 \text{ \AA}$, $c = 4.156 \text{ \AA}$, $V = 173.785 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке находятся 9 атомов.

Пространственная группа $P-62m$ (по. 189) с симметрией частных позиций $-62m$ (1a, 1b), -6 (2c, 2d), $3m$ (2e), $m2m$ (3f, 3g) и др. Кратность общего положения 12.

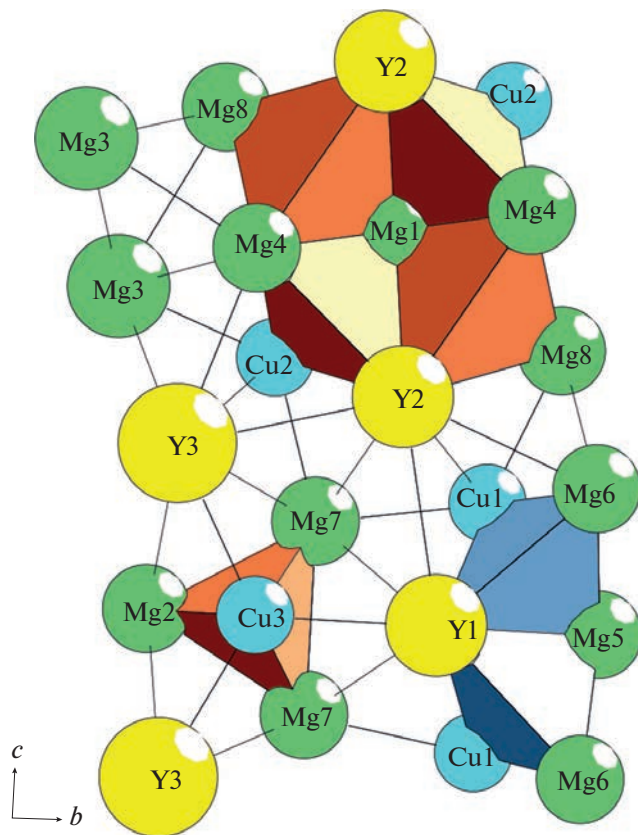


Рис. 5. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ - $oC92$. Тример из $K4 + K6 + K9$. Спейсеры Mg3 и Y3.

В элементарной ячейке $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ - $hP9$ находятся 9 атомов. В локальном окружении атома Ni и Ge находятся 9 атомов, атома Al – 12 атомов, атома Y – 15 атомов (табл. 3).

Установлены 8 вариантов разложения 3D атомной сетке $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ на кластерные структуры с участием атомов-спейсеров Ge и Ni (табл. 6).

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки 7-атомных кластеров-прекурсоров $K7 = 0@Y_3(NiAl_3)$ с участием атомов-спейсеров Ge (рис. 7).

Кластер-прекурсор. Центр кластера-прекурсора $K7$ находится в частной позиции $2c$ с точечной симметрией $g = 3m$. На трех гранях тетраэдра $NiAl_3$ расположены большие атомы Y, образующие связи с атомом Ni и двумя атомами Al (рис. 7). Атомы-спейсеры Ge связаны с атомами Y и Al (рис. 7).

Первичная цепь S_3^I . Самосборка первичных цепей из кластеров $K7$ происходит в направлении кратчайшей оси Z с индексом связанности $P = 12$ (рис. 8). Атомы-спейсеры Ge, расположенные между кластерами $K7$ увеличивают индекс связанности P до $12 + 4 = 16$. Расстояние между центрами кластеров $K7$ соответствует значению вектора трансляции $c = 4.156 \text{ \AA}$.

Таблица 6. $Y_3(NiAl_3)Ge_2$ -hP9-hP9. Варианты кластерного представления с 2 структурными единицами

2 структурные единицы

Ni1(0)(1) Ge1(1)(1@9)

Ni1(1)(1@9) Ge1(0)(1)

Ni1(1)(1@9) Ge1(1)(1@9)

ZA1(1b)(1)(0@11) Ge1(0)(1)

ZA1(1b)(1)(0@11) Ge1(1)(1@9)

ZA2(2c)(1)(0@11) Ni1(0)(1)

ZA2(2c)(1)(0@11) Ni1(1)(1@9)

ZA2(2c)(1)(0@11) ZA1(1b)(1)(0@11)

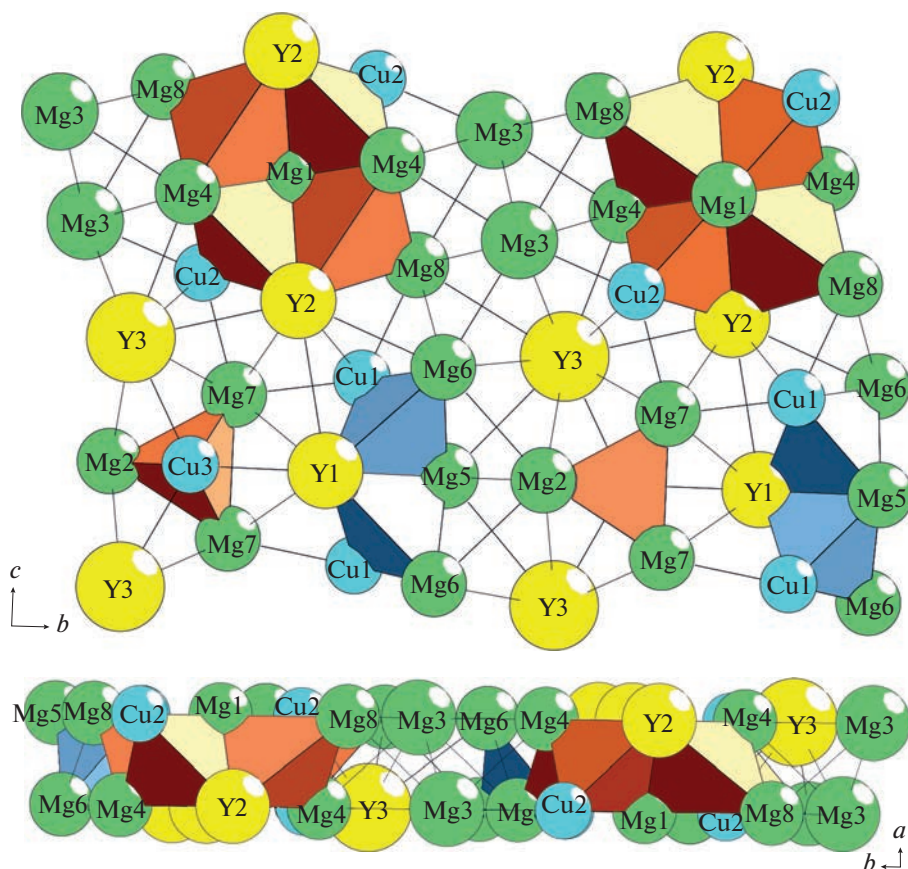


Рис. 6. $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}$ -oC92. Слой из тримеров (две проекции).

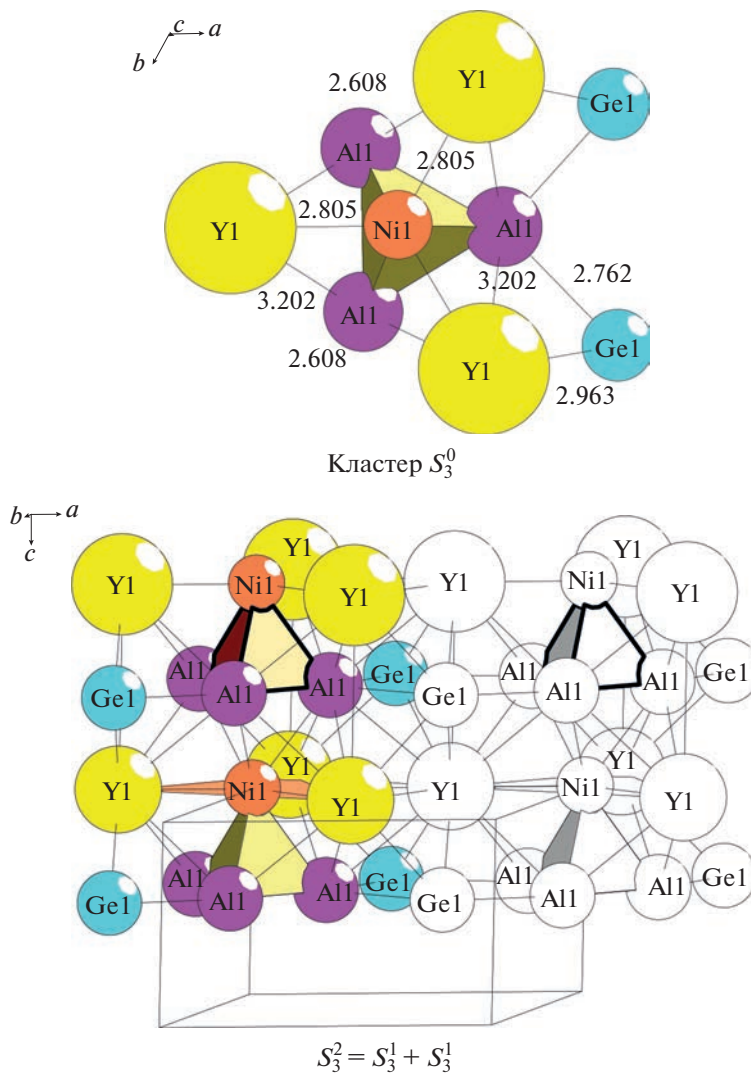


Рис. 7. $Y_3(NiAl_3)Ge$ -hP9. Кластер K7 (сверху). Первичные цепи S_3^1 из кластеров K7 + K7 (снизу).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости XZ (рис. 8). Расстояние между центрами кластеров K7 из соседних цепей в направлении оси X соответствует значению вектора трансляции $a = 6.948 \text{ \AA}$. В слое длина связей больших атомов Y–Y равна $3.662 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_3^2 . Многократная 3D-конденсация микрокаркаса из восьми кластеров-прекурсоров приводит к самосборке макрокристаллической структуры.

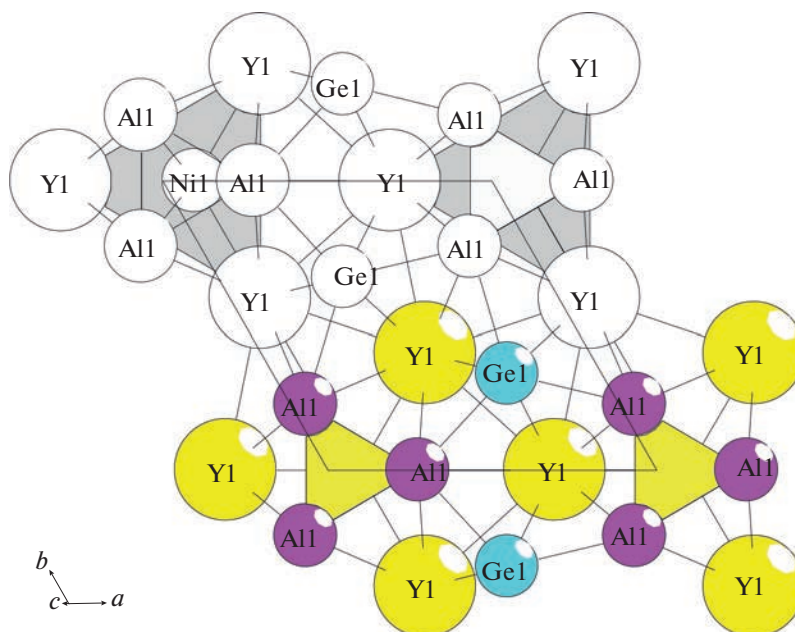


Рис. 8. $Y_3(NiAl_3)Ge-hP9$. Стадия самосборки каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически получены данные о комбинаторно возможных типах кластеров используя метод разложения 3D атомной сетки интерметаллидов на кластерные структуры (пакет программ TorosPro). Для кристаллической структуры $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC104$ определены 4 структурные единицы в виде тетраэдра $K4 = 0@CuMg_3$, тетраэдра $K4 = 0@YMg_3$, тетраэдра $K4 = 0@YCuMg_2$, и супратетраэдра $K6 = 0@YCu_2Mg_3$. Рассмотрен вариант самосборки с участием гексамеров. Для кристаллической структуры $Y_{20}Cu_{20}Mg_{64}-oC92$ определены три кристаллографически независимые структурные единицы $K4 = 0@YCuMg_2$, $K6 = 0@6(Y_2Mg_4)$, $K9 = Mg@Y_2Cu_2Mg_4$. Рассмотрен вариант самосборки с участием тримеров и атомов-спейсеров Y и Mg. Для кристаллической структуры $Y_3(NiAl_3)Ge_2-hP9$ определены образующих упаковки кластеры-прекурсоры $K7 = 0@Y_3(NiAl_3)$ с участием атомов-спейсеров Ge. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D-структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.

2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. De Negri S., Giovannini M., Saccone A. Constitutional properties of the La–Cu–Mg system at 400 C // J. Alloys Compd. 2007. V. 427. P. 134–141.
4. Kinzhybalov V.V., Tyvanchuk A.T., Melnyk E.V., Rykhal R.M. The diagram of phase equilibria of the Al–Mg–La system at 400°C // Lviv. Derzh. Univ. Ser. Khim. 1988. V. 29. P. 17–18.
5. Mishra R., Hoffmann R.D., Poettgen R. Synthesis, crystal chemistry and physical properties of ternary intermetallic compounds An_2T_2X ($An = Pu, Am$; $X = In, Sn$; $T = Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh$) // Z. Naturforsch. B. Chem. Sci. 2001. V. 56. P. 239–244.
6. De Negri S., Giovannini M., Saccone A. Crystallochemistry of the novel two-layer RE Cu Mg₄ (RE = La, Tb) ternary compounds // J. Alloys Compd. 2007. V. 427. P. 134–141.
7. Giovannini M., Bauer E., Hilscher G., Lackner R., Michor H., Saccone A. Structure and Kondo properties of the novel compound Ce Cu₂ Mg // Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands). 2006. V. 378. P. 831–832.
8. Poettgen R., Fugmann A., Hoffmann R.D., Rodewald U.C., Niepmann D. Intermetallic cerium compounds with ordered U₃Si₂ type structure // Z. Naturforsch. B. Chem. Sci. 2000. V. 55 P. 155–161.
9. Solokha P., Pavlyuk V., Saccone A., de Negri S., Prochwiez W., Marciniak B., Rozycka-Sokolowska E. Rare earth-copper-magnesium compounds RECu₉Mg₂ (RE = Y, La–Nd, Sm–Ho, Yb) with ordered CeNi₃-type structure // J. Solid State Chem. 2006. V. 179 P.3073–3081.
10. Berger G., Weiss A. Ternary intermetallic phases with Heusler-phase type structure in the system Ag–Mg–RE (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm) // J. of the Less-Common Metals. 1988. V. 142. P. 109–121.
11. De Negri S., Solokha P., Saccone A., Pavlyuk V. The Y–Cu–Mg system in the 0–66.7 at. % Cu concentration range: the isothermal section at 400 C // Intermetallics. 2009. V. 17 P. 614–621.
12. Solokha P., de Negri S., Pavlyuk V., Saccone A. Inhomogeneous 2D linear intergrowth structures among novel Y–Cu–Mg ternary compounds with yttrium/copper equiatomic ratio // Solid State Sciences. 2009. V. 11. P. 801–811.
13. Solokha P., Pavlyuk V., Saccone A., de Negri S., Prochwiez W., Marciniak B., Rozycka-Sokolowska E. Rare earth-copper-magnesium compounds RECu₉Mg₂ (RE = Y, La–Nd, Sm–Ho, Yb) with ordered CeNi₃-type structure // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3073–3081.
14. Zhao J.-T., Parthe E. Y₃ Ni Al₃ Ge₂, a quaternary substitution variant of the hexagonal Fe₂P type // Acta Crystallogr., Sect. C. Cryst. Struct. Commun. 1990. V. 46. P. 2273–2276.
15. Ilyushin G.D. New Cluster Precursors – K₅ Pyramids and K₄ Tetrahedra – for Self-Assembly of Crystal Structures of Mn₄(ThMn₄)(Mn₄)-tI26, Mn₄(CeCo₄)(Co₄)-tI26, and MoNi₄-tI10 Families // Crystallography Reports. 2022. V. 67. Iss. 7. P. 1088–1094.
16. 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.
17. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
18. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
19. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Cs_nM_k ($M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2022 V. 67. Iss. 7. P. 1075–1087.
20. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.

ФРАГМЕНТАРНАЯ МОДЕЛЬ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО СТЕКЛА AgGeAsSe_3

© 2023 г. К. Б. Алейникова^{1, *}, Е. Н. Зинченко^{1, **}, Н. В. Мельникова^{2, ***}

¹Воронежский государственный университет,
Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018 Россия

²Уральский федеральный университет, Институт естественных наук и математики,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: xenale@mail.ru

**e-mail: zinchenko@vsu.ru

***e-mail: nvm.melnikova@gmail.com

Поступила в редакцию 17.04.2023 г.

После доработки 23.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Функция радиального распределения атомов стеклообразного AgGeAsSe_3 , полученная на основе экспериментальных кривых интенсивности, снятых на монохроматизированных медном и молибденовом излучениях, интерпретирована с помощью фрагментарной модели во всей области упорядочения ($\sim 9 \text{ \AA}$). Показано, что стекло состоит из селеновых и селено-мышьяковистых тетраэдров с атомами германия и серебра внутри. Пространственное расположение таких тетраэдров в стекле в пределах области упорядочения подобно их расположению в структурах GeAsSe и GeSe_2 . Сделано предположение, что “ажурное” строение фрагментов этих структур обеспечивает возможность перемещения ионов Ag^+ (ионную проводимость) в стеклообразном AgGeAsSe_3 . Фрагменты структуры ионопроводящего соединения Ag_2Se в исследуемом стекле не обнаружены.

Ключевые слова: атомная структура стекол, функция радиального распределения атомов, фрагментарная модель, ионопроводящее полупроводниковое стекло

DOI: 10.31857/S0132665123600267, **EDN:** YBVGVBH

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические и стеклообразные многокомпонентные халькогениды серебра и меди из систем $\text{Ag}(\text{Cu})\text{—Ge}(\text{Sn}, \text{Pb})\text{—As}(\text{Sb})\text{—Se}(\text{S}, \text{Te})$ обладают ионной проводимостью, уникальными электрическими, фото-, термо- и диэлектрическими свойствами и находят применение в различных электронных устройствах, таких как твердотельные батареи, реле-времени, мемристоры, оптические сенсоры, ячейки памяти [1, 2]. Электропроводность стеклообразных электролитов иногда превосходит по величине электропроводность соответствующих кристаллических материалов при одинаковых носителях заряда [3].

Уникальные свойства сложных халькогенидных стекол вызывают повышенный интерес к исследованию их структуры, которую изучают с помощью дифракции рентгеновских лучей, электронов, нейтронов, EXAFS-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Однако для соединений сложного состава удалось выявить только характеристики ближ-

него порядка, что явно недостаточно для понимания особенностей свойств этих материалов [1, 4].

В данной работе впервые была получена и интерпретирована экспериментальная функция радиального распределения атомов (ФРПА) полупроводникового стекла AgGeAsSe_3 во всей области упорядочения ($\sim 9 \text{ \AA}$). Электропроводность этого стекла практически на сто процентов определяется ионами серебра, электронная составляющая проводимости незначительна [5, 6].

Исследование атомной структуры стеклообразного AgGeAsSe_3 в настоящей работе проводили в рамках фрагментарной модели, математические основы которой и примеры ее успешного применения к анализу среднего порядка в многокомпонентных аморфных веществах изложены в [7–9]. С точки зрения этой модели атомная структура стекол представляет собой сложную мозаику, состоящую из фрагментов структур тех кристаллических фаз, образование которых возможно и энергетически выгодно при заданном элементном составе.

Анализ структуры аморфного материала в рамках фрагментарной модели заключается в сопоставлении экспериментальной ФРПА образца, полученной из дифракционных данных, с модельными ФРПА, которые рассчитывают по межатомным расстояниям кристаллических фаз. Преимущество этой модели заключается в том, что при построении модельной ФРПА параметры экспериментальной кривой (положения максимумов и площади под ними) не используются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стеклообразный AgGeAsSe_3 получали прямым сплавлением компонент в вакуумированных и заполненных на 0.5 атм аргоном кварцевых контейнерах с последующей закалкой в ледяной воде. Однородность полученного стекла проверяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSV6390LA с анализатором JED-2300. Спектральный анализ показал незначительное колебание состава в разных точках образца.

Для получения экспериментальных данных по дифракции рентгеновских лучей слиток измельчали в порошок, который смешивали с вазелином и помещали в стандартную кювету. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей стеклом $I(2\theta)$ были получены в ЦКПНО ВГУ на дифрактометрах EMPYREAN (монохроматизированное $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; германиевый монохроматор на первичном луче; θ - 2θ -сканирование от 10° до 150° по 2θ) и модернизированном ДРОН-3 (монохроматизированное MoK_{α} -излучение, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор на вторичном луче; θ - 2θ -сканирование от 10° до 116° по 2θ). Регистрация рассеянного медного излучения проходила в непрерывном режиме со скоростью 0.5 град/мин и шагом 0.2° по 2θ . Съемку на Mo -излучении проводили с шагом сканирования 0.2 град по 2θ , время накопления импульсов $t = 60 \text{ с}$. На каждом излучении съемку проводили 5 раз. Результаты повторных экспериментов использовали для получения усредненных кривых интенсивности $I(2\theta)$.

В полученные кривые $I(2\theta)$ вводили поправку на поляризацию излучения:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha_1) \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\alpha_1)} \text{ для медного излучения и } P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\alpha_2) \cos^2(2\theta)}{2}$$

для молибденового, где 2θ — угол дифракции, $\alpha_1 = 13.64^\circ$ и $\alpha_2 = 6.08^\circ$ — углы отражения германиевого и графитового кристаллов-монохроматоров соответственно.

Для удобства дальнейшей обработки кривые интенсивности масштабным коэффициентом m приводили к значениям, близким к сумме квадратов атомных амплитуд $\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2(S)$, где $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ — дифракционный вектор. Сумму квадратов атомных амплитуд вычисляли по данным [10], суммировали по формульной единице (ф. е.) стекла.

Интерференционные функции $i(S)$ находили по методике [11] в соответствии с выражением

$$i(S) = \frac{1}{j} \left(\frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2} - \left\langle \frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2} \right\rangle \right),$$

где j — нормирующий множитель. Значения суммы квадратов атомных амплитуд в тех точках S , в которых были заданы значения экспериментальных кривых интенсивности, находили с помощью программы, реализующей метод интерполяции кубическими сплайнами [12]. Среднюю линию $\left\langle \frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2} \right\rangle$ проводили либо вручную, либо с по-

мощью полинома 2–5 степени, аппроксимирующего значения кривой $\frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2}$, коэффициенты которого определяли методом наименьших квадратов [13]. Степень полинома подбирали так, чтобы получаемая интерференционная функция при больших значениях дифракционного вектора осциллировала около оси S . Проведение средней линии обеспечивало, во-первых, равенство площадей, ограниченных кривой $\frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} f_i^2}$, над и под средней линией, т.е. $\int_0^{S_{\max}} i(S) dS = 0$, и, во-вторых, максимальную близость граничных значений нормирующего множителя j [11].

Нормированные $i(S)$, полученные на Cu- и Mo-излучении, демонстрировали хорошую корреляцию. Результирующая интерференционная функция состоит из двух частей: до точки $S = 6.12 \text{ \AA}^{-1}$ она представляет собой нормированную $i(S)$, полученную на медном излучении, после — нормированную $i(S)$, полученную на молибденовом излучении (рис. 1). Эта процедура позволила расширить диапазон экспериментальных значений S при расчете ФРРА по формуле

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{эксп}} = 4\pi r^2 \frac{d}{M \cdot 1.65} \left(\sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} K_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi} \sum_{i=1}^{\text{ф.е.}} K_i^2 \int_0^{S_{\max}} Si(S) \sin(Sr) dS. \quad (1)$$

Здесь $d = 4.7 \text{ г/см}^3$ — экспериментальная плотность стеклообразного AgGeAsSe_3 , M — относительная масса формульной единицы исследуемого стекла, K_i — относительные рассеивающие способности атомов. За единицу рассеяния был принят атом меди, т.к. в дальнейшем предполагается изучать структуру стекла при частичной замене серебра медью. Относительные рассеивающие способности других атомов вычисляли в соответствии с выражением, предложенным Вайнштейном [14]:

$$K_i^2 = \frac{\int_0^{S_{\max}} S^2 f_i^2(S) dS}{\int_0^{S_{\max}} S^2 f_{\text{Cu}}^2(S) dS}.$$

Расчеты по формуле (1) проведены с шагом по r $0.01 \text{ \AA}$ и шагом интегрирования по S $0.02 \text{ \AA}^{-1}$. Полученная экспериментальная ФРРА (рис. 2, кривая 1) имеет в области упорядочения $\sim 9 \text{ \AA}$ девять максимумов, положения которых: 2.45; 3.85; 4.70; 5.22; 5.74; 6.30; 6.88; 7.47 и $8.22 \text{ \AA}$. Точность определения положений максимумов $0.05 \text{ \AA}$.

Интерпретировали экспериментальную ФРРА, сравнивая ее с модельными кривыми, рассчитанными независимо от эксперимента. Модельные ФРРА строили методом

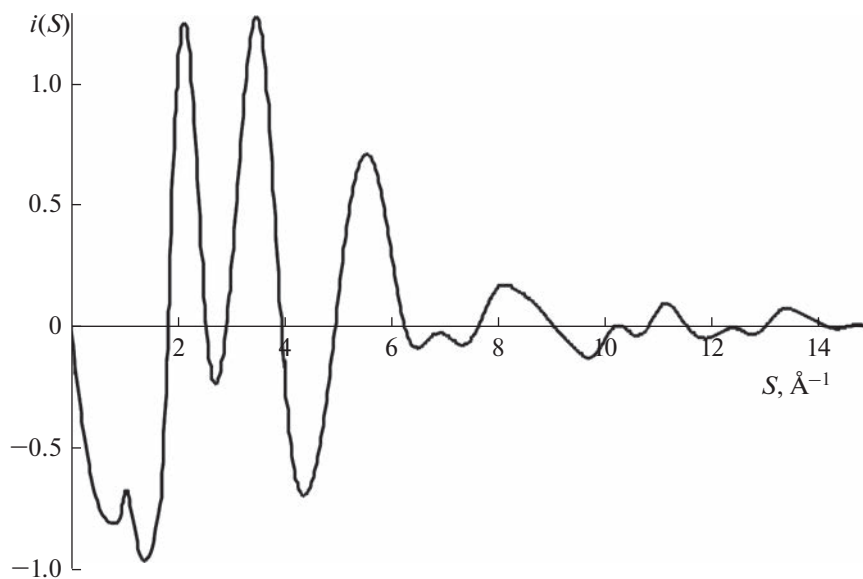


Рис. 1. Результирующая интерференционная функция стекла AgGeAsSe_3 .

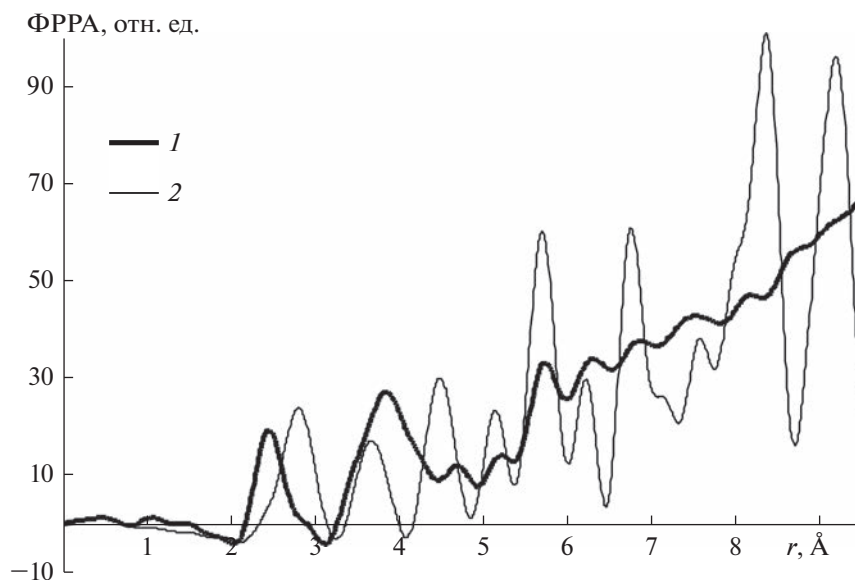


Рис. 2. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельная ФРРА Ag_2Se (2) при статистическом заполнении пустот атомами Ag, приведенные к одному атому и одной параболе.

функций пар атомов аналогичным тому, который использовал Б.Е. Уоррен [15]. Модельные ФРРА в рамках фрагментарной модели строят не по координационным сферам, как в работе [15], а по межатомным расстояниям тех кристаллов, фрагменты

структур которых могут присутствовать в исследуемом стекле. Рассчитывают модельную ФРРА по формуле

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{мод}} = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_{l=1}^n \underbrace{\frac{2N_{ij}^l}{r_{ij}^l} K_i K_j \int_0^{S_{\max}} \sin(Sr_{ij}^l) \sin(Sr) \exp\left(-\left(\alpha^2 + \frac{\sigma_{ij}^{l2}}{2}\right) S^2\right) dS}_{P_{ij}(r)}, \quad (2)$$

где фигурной скобкой выделена парная функция $P_{ij}(r)$.

Для интерпретации экспериментальной ФРРА с областью упорядочения ~ 10 Å межатомные расстояния r_{ij} в кристалле рассчитывают до 15 Å. Это позволяет избежать влияния обрыва массива межатомных расстояний на вид модельной ФРРА в области близкой к 10 Å. Кристаллографическая симметрия позволяет легко и точно определять $2N_{ij}$ — число межатомных расстояний между атомами i и j , приходящееся на формульную единицу [8]. Рассчитанные межатомные расстояния сортируют по типам, т.е. учитывают отдельно расстояния между одноименными атомами ii, jj и разноименными атомами ij . Близкие по величине и одинаковые по типу межатомные расстояния объединяют, определяя математическое ожидание $\bar{r}_{ij}$ и дисперсию σ_{ij}^2 , которая на два порядка меньше величины α^2 , учитывающей тепловые колебания атомов [16]. При объединении межатомных расстояний их $2N_{ij}$ суммируют.

В формуле (2) индекс ij означает суммирование по типам межатомных расстояний, l — суммирование по межатомным расстояниям одного типа, n — число межатомных расстояний одного типа после объединения. Сумма всех парных функций для межатомных расстояний одного типа представляет собой парциальный вклад этого типа межатомных расстояний в конечную модельную ФРРА. Детали расчета модельных ФРРА подробно изложены в [7, 8, 17]. Верхний предел интегрирования по S при расчете модели должен быть равен или немного больше верхнего предела интегрирования при расчете экспериментальной ФРРА.

Построенная таким образом модельная ФРРА также хорошо характеризует кристалл в гипотетическом аморфном состоянии, как дебаеграмма — поликристалл. Например, хорошо различаются модельные ФРРА всех кристаллических модификаций SiO_2 [9, 18], но только в высших координационных сферах. В области ближнего порядка они неразличимы, так как кристаллические модификации диоксида кремния (кроме стишовита) состоят из SiO_4 -тетраэдров.

Экспериментальная ФРРА, как и модельная, представляет собой радиальное сечение сферически симметричной функции межатомных расстояний. Положения максимумов и площади под ними соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям с учетом рассеивающей способности атомов, находящихся на концах межатомных векторов. Максимумы экспериментальной ФРРА нанодисперсного дифракционно-аморфного поликристалла (линейные размеры кристаллитов 10–20 Å) и модельной ФРРА его кристаллического аналога будут совпадать по положению, но различаться по наполнению, т.к. модель строится по межатомным расстояниям идеального кристалла, а в реальном образце присутствуют дефекты и границы раздела нанодисперсных кристаллитов. Поэтому основное внимание при анализе уделяется положениям максимумов кривых. Совпадение по положениям максимумов модельной и экспериментальной ФРРА во всей области упорядочения говорит о присутствии в исследуемом стекле фрагментов структуры той кристаллической фазы, по межатомным расстояниям которой построена модель.

Экспериментальную и модельные ФРРА рассчитывают на одну формульную единицу. Сравнивать кривые следует после приведения их к одному усредненному атому и параболе, соответствующей экспериментальной ФРРА [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полупроводниковое стекло AgGeAsSe_3 обладает высокой ионной проводимостью. Среди двойных и тройных соединений системы Ag-Ge-As-Se большой ионной проводимостью обладает высокотемпературная модификация Ag_2Se . Предположили, что ионная проводимость стекла обусловлена наличием в его атомном строении фрагментов структуры этого соединения. Согласно [19] структура высокотемпературной модификации Ag_2Se (пространственная группа $Im\bar{3}m$, параметр элементарной ячейки $a = 5.006 \text{ \AA}$) представляет собой оцк решетку, построенную атомами селена, в которой из 18 тетраэдрических и октаэдрических пустот атомы серебра статистически занимают только 4. Построить модельную ФРРА без точных координат атомов невозможно. Имитировать статистическое заполнение пустот можно, например, “размазав” атомы серебра по всем тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам, т.е. поместив в каждую из них $\frac{2}{9}$ атома серебра. Это позволяет сохранить правильную формулу соединения.

Модельная ФРРА, построенная по таким структурным данным без учета коротких расстояний между атомами Ag, расположенными в соседних тетраэдрических пустотах ($1.77 \text{ \AA}$) и в соседних тетраэдрической и октаэдрической пустотах ($1.25 \text{ \AA}$), существенно отличалась от экспериментальной ФРРА исследуемого стекла по положению первого максимума (рис. 2). Радиус первой координационной сферы модели $2.8 \text{ \AA}$, а у экспериментальной кривой — $2.45 \text{ \AA}$.

Получить статистическое заполнение тетраэдрических и октаэдрических пустот с точным положением атомов Ag в ячейке можно, предположив, что реальная структура кристалла описывается некоторой суперячейкой, состоящей из нескольких оцк ячеек, образованных атомами селена, в каждой из которых атомы серебра по-разному заполняют пустоты, не нарушая формулу соединения. Такой подход оказался более перспективным, так как позволял заполнять тетраэдрические и октаэдрические пустоты в разных пропорциях. Были созданы пять суперячеек: все катионы занимают только тетраэдрические или только октаэдрические пустоты (рис. 3а и 3б); три атома Ag занимают тетраэдрические пустоты, а один — октаэдрическую, и наоборот; в тетраэдрических и октаэдрических пустотах находятся по два атома серебра (рис. 3б). Такой подход не противоречит литературным данным, согласно которым с повышением температуры октаэдрические пустоты освобождаются полностью [19]. Атомы Ag располагали в суперячейке таким образом, чтобы ее можно было транслировать по всем трем направлениям, и чтобы в ней отсутствовали короткие межатомные расстояния Ag-Ag (1.25 и $1.77 \text{ \AA}$). Пространственные группы модельных кристаллов специально не определяли. Расчет межатомных расстояний проводили для всех атомов в суперячейке. По идентичности массивов межатомных расстояний определяли число независимых атомов каждого сорта и их кратности позиций.

Четыре из пяти построенных модельных ФРРА отличались от эксперимента уже в первой координационной сфере. Две из них представлены на рис. 4 (кривые 2, 3). Ближе всего к экспериментальной ФРРА по положению первого максимума оказалась модель, построенная по межатомным расстояниям кристалла, в суперячейке которого атомы серебра занимали только октаэдрические пустоты (рис. 4, кривые 1, 4), но эта суперячейка противоречила данным работы [19]. В результате нами был сделан вывод, что фрагменты структуры высокотемпературной фазы Ag_2Se в исследуемом стекле отсутствуют.

По нашим данным, при частичной кристаллизации стекла AgGeAsSe_3 выделяется низкотемпературная модификация соединения Ag_8GeSe_6 (пространственная группа $Pmn2_1$, параметры элементарной ячейки $a = 7.823 \text{ \AA}$, $b = 7.712 \text{ \AA}$, $c = 10.885 \text{ \AA}$). Модельная ФРРА, построенная по структурным данным этого кристалла [20], значительно

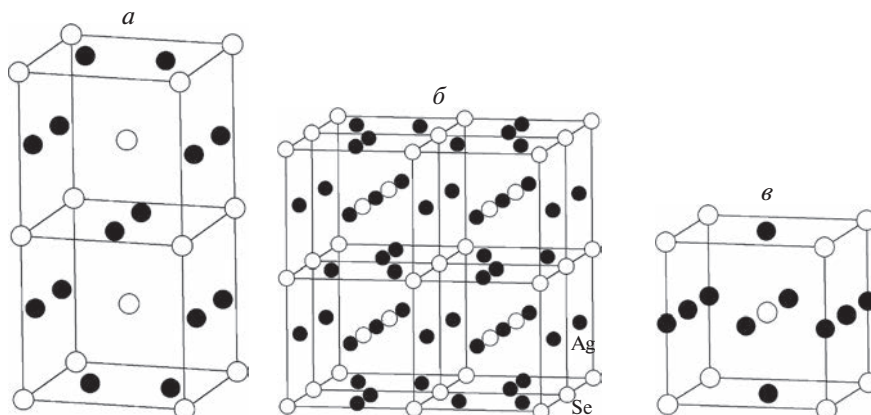


Рис. 3. Суперячейки структуры Ag_2Se , в которых атомы Ag занимают только тетраэдрические пустоты (а); 2 тетраэдрические и 2 октаэдрические пустоты (б); только октаэдрические пустоты (в).

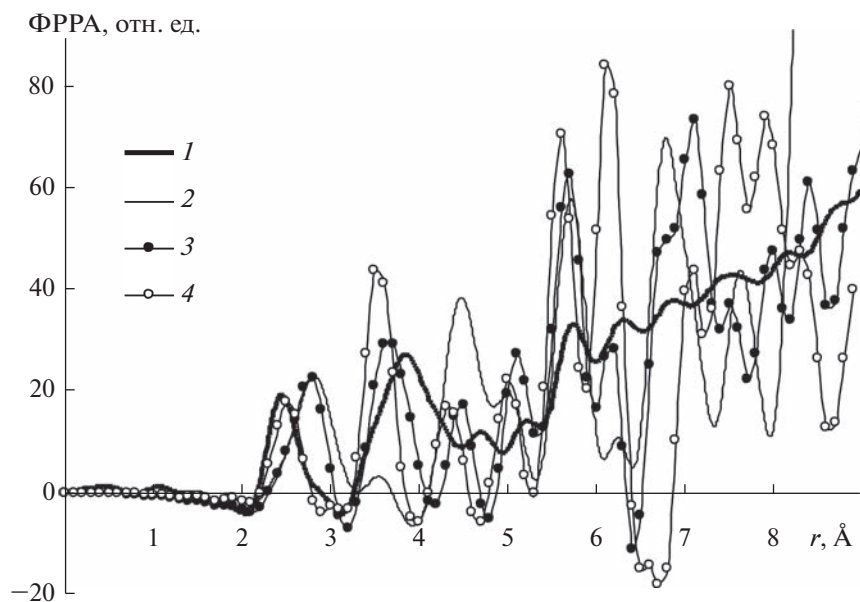


Рис. 4. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельные ФРРА Ag_2Se , построенные по межатомным расстояниям кристаллов, в суперячейках которых атомы Ag занимают только тетраэдрические пустоты (2); 2 тетраэдрические и 2 октаэдрические пустоты (3); только октаэдрические пустоты (4), приведенные к одному атому и одной параболе.

отличалась от экспериментальной кривой уже в области ближнего порядка (рис. 5). Положение первого максимума модели ($2.68 \text{ \AA}$) заметно превышало кратчайшее межатомное расстояние в исследуемом стекле ($2.45 \text{ \AA}$), а второй максимум ($3.13 \text{ \AA}$) прихо-

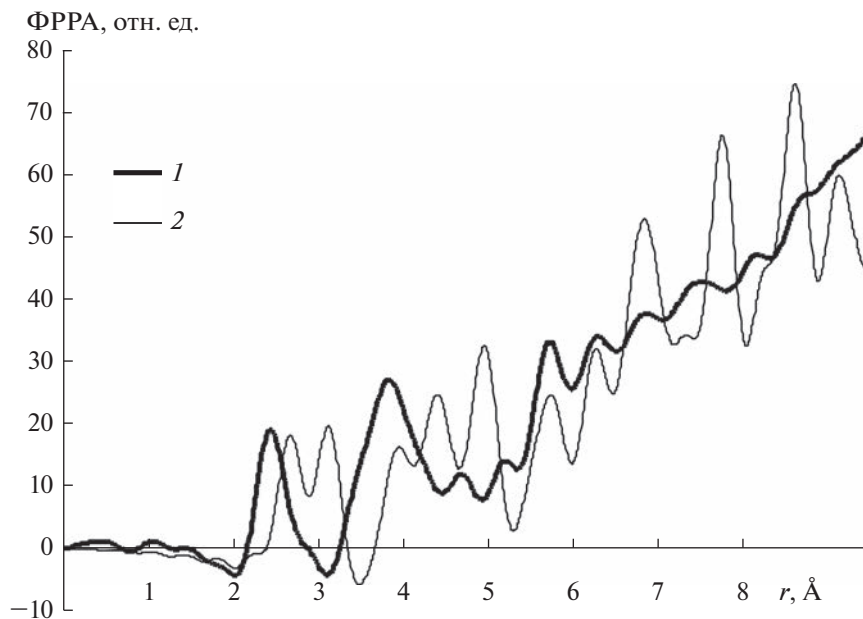


Рис. 5. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельная ФРРА низкотемпературной модификации Ag_8GeSe_6 (2), приведенные к одному атому и одной параболе.

дился на минимум экспериментальной ФРРА. Следовательно, стеклообразный AgGeAsSe_3 не содержит структурных фрагментов этого соединения.

Хорошее совпадение с экспериментом по положению максимумов первых трех координационных сфер показала модельная ФРРА соединения AgSe (пространственная группа $F-43m$, параметр элементарной ячейки $a = 5.65$ Å) со структурой сфалерита, найденного авторами работы [21] (рис. 6, кривые 1, 2). Было сделано предположение, что в основе структуры исследуемого стекла лежат тетраэдры, образованные в основном атомами селена вокруг атомов германия и серебра. Соединением, в котором существуют такие тетраэдры, оказался близкий по составу к исследуемому нами стеклу моноклинный CuAgGeSe_3 (пространственная группа Cc , параметры элементарной ячейки $a = 6.776$ Å, $b = 11.901$ Å, $c = 6.772$ Å, $\beta = 108.2^\circ$) с искаженной сфалеритной структурой [22]. В этом кристалле атомы металлов и германия находятся в несколько деформированных тетраэдрах из атомов селена, соединенных между собой вершинами. Хорошая корреляция по положению максимумов первых четырех координационных сфер модельной и экспериментальной ФРРА (рис. 6, кривые 1, 3) еще раз подтвердила наличие тетраэдрической координации атомов серебра и германия в стеклообразном AgGeAsSe_3 . Отсутствие корреляции экспериментальной и модельных ФРРА в высших координационных сферах говорит о том, что пространственная упаковка тетраэдров в исследуемом стекле не является сфалеритоподобной.

Самой близкой к исследуемому стеклу оказалась структура соединения GeAsSe [23] (пространственная группа $Pnna$, параметры элементарной ячейки $a = 5.062$ Å, $b = 10.117$ Å, $c = 11.687$ Å). Максимумы модельной ФРРА, построенной по межатомным расстояниям этого слоистого кристалла, хорошо коррелируют по положениям с максимумами экспериментальной ФРРА во всей области упорядочения ~ 9 Å (рис. 7, кри-

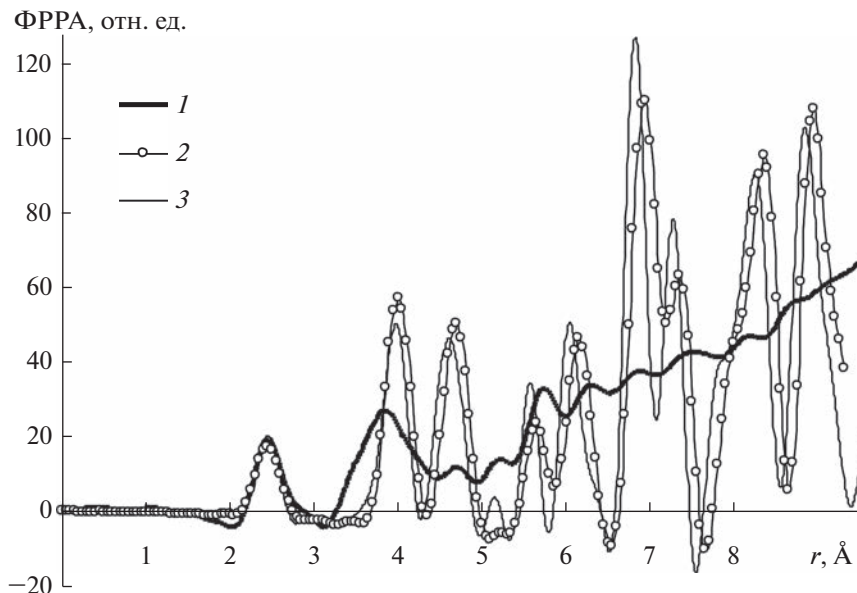


Рис. 6. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельные ФРРА AgSe (2) и CuAgGeSe₃ (3), приведенные к одному атому и одной параболе.

вые 1 и 2). Только максимум модели при $r = 7.14 \text{ Å}$ (образованный межслоевыми межатомными расстояниями) приходится на минимум экспериментальной кривой.

В элементарной ячейке кристалла GeAsSe находятся два слоя, образованные искаженными селено-мышьяковистыми тетраэдрами с атомами германия внутри. Слои имеют толщину в один тетраэдр. Внутри слоев тетраэдры связаны вершинами (рис. 8). Между слоями действуют силы Ван-дер-Ваальса. Минимальное межслоевое расстояние 3.59 Å . Упаковку тетраэдров в этой структуре определяет атом мышьяка. Он всегда имеет три связи: одну с другим атомом мышьяка 2.44 Å и две с атомами германия, находящимися в соседних тетраэдрах 2.43 и 2.45 Å . Каждый атом мышьяка связывает два тетраэдра. Два связанных между собой атома мышьяка образуют группу из четырех тетраэдров, размеры которой сравнимы с областью упорядочения стеклообразного AgGeAsSe₃.

Экспериментальную ФРРА стекла сравнили с модельной ФРРА, рассчитанной по внутрислоевым межатомным расстояниям в структуре GeAsSe (рис. 7, кривые 1, 3). Несмотря на то, что в этом соединении отсутствуют атомы серебра, модель хорошо объясняет положения максимумов экспериментальной кривой во всей области упорядочения, кроме одного при $r = 7.47 \text{ Å}$. Это означает, что в структуре стекла присутствуют фрагменты еще одной фазы.

Среди многочисленных модельных ФРРА, построенных по межатомным расстояниям кристаллов системы Ag—Ge—As—Se, лишь одна, рассчитанная по структурным данным моноклинного GeSe₂ [24], имела максимум в этой области r и не противоречила экспериментальной ФРРА по положениям первых максимумов. Это соединение было обнаружено авторами [25] при кристаллизации стекол аналогичного сложного состава. Его присутствие в стеклах Ag_x(GeSe)_{100-x} предполагалось в работе [26].

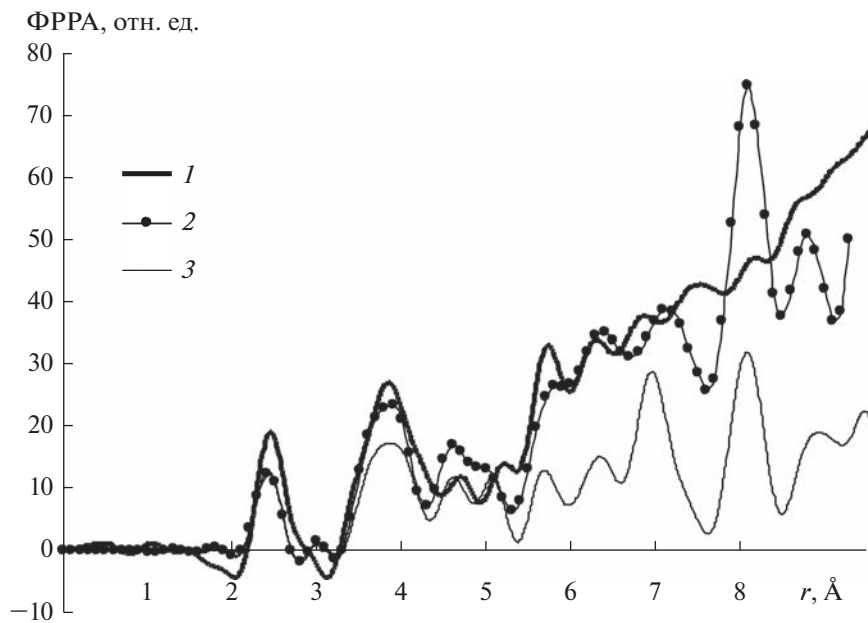


Рис. 7. Экспериментальная ФРРА стекла (1), модельная ФРРА GeAsSe (2) и модельная ФРРА (3), построенная по внутрислоевым межатомным расстояниям в структуре GeAsSe, приведенные к одному атому.

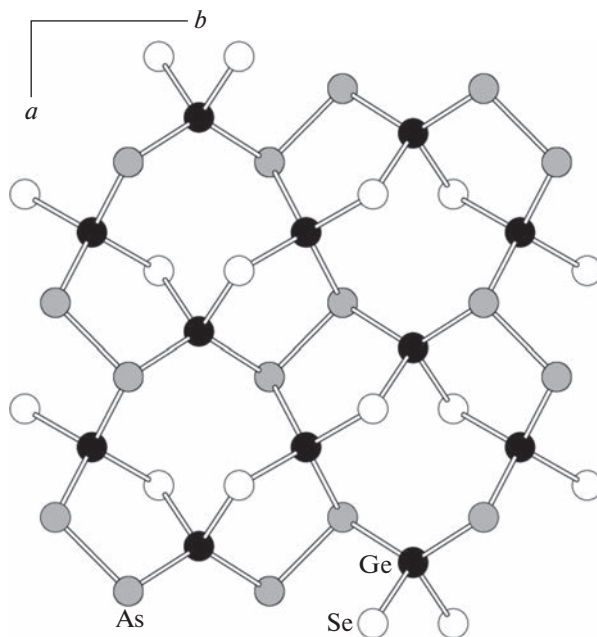


Рис. 8. Проекция одного слоя в структуре GeAsSe на плоскость ab .

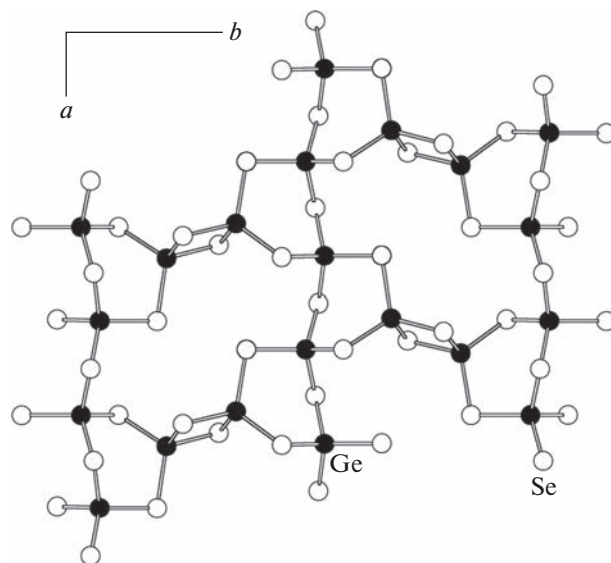


Рис. 9. Проекция одного слоя в структуре GeSe_2 на плоскость ab .

Структура соединения GeSe_2 (пространственная группа $P2_1/c$, параметры элементарной ячейки $a = 7.016 \text{ \AA}$, $b = 16.796 \text{ \AA}$, $c = 11.831 \text{ \AA}$, $\beta = 90.65^\circ$) слоистая и состоит из искаженных селеновых тетраэдров с атомами германия внутри. В элементарной ячейке находятся два тетраэдрических слоя, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Минимальное расстояние между слоями $3.54 \text{ \AA}$. Селеновые тетраэдры связаны как вершинами, так и ребрами (рис. 9). Каждый из двух связанных общим ребром тетраэдров соединяется вершинами с двумя другими тетраэдрами. Провели расчет модельной ФРРА по внутрислоевым межатомным расстояниям в этой структуре.

На рис. 10 представлены две модельные ФРРА, вычисленные по внутрислоевым межатомным расстояниям в структурах GeAsSe и GeSe_2 , которые объясняют положения всех максимумов экспериментальной кривой. Это говорит о том, что наиболее вероятные межатомные расстояния в стекле соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям в структурных фрагментах GeAsSe и GeSe_2 . Сложив формульные единицы этих соединений, получим $\text{GeAsSe} + \text{GeSe}_2 = \text{Ge}_2\text{AsSe}_3$. Заменяв один атом германия атомом серебра, приходим к формуле исследуемого стекла AgGeAsSe_3 . Присутствие атомов Ag подтверждает спектральный анализ, а также положение первого максимума экспериментальной ФРРА, который соответствует межатомному расстоянию $\text{Ag}-\text{Se}$ в структуре AgSe (см. рис. 6). Таким образом, можно предположить, что атомы серебра замещают атомы германия в тетраэдрах из атомов селена и мышьяка.

Наличие ионной проводимости в стеклообразном AgGeAsSe_3 можно понять, рассмотрев более внимательно структуру слоев в GeAsSe и GeSe_2 , которые представлены на рис. 8 и 9. Оба слоя имеют большие (размером в тетраэдр и больше) полости, в которые легко может поместиться такой тяжелый атом, как серебро. Вполне возможно, что именно “ажурное” строение слоев в обеих структурах обеспечивает возможность быстрого ионного переноса в этом стекле.

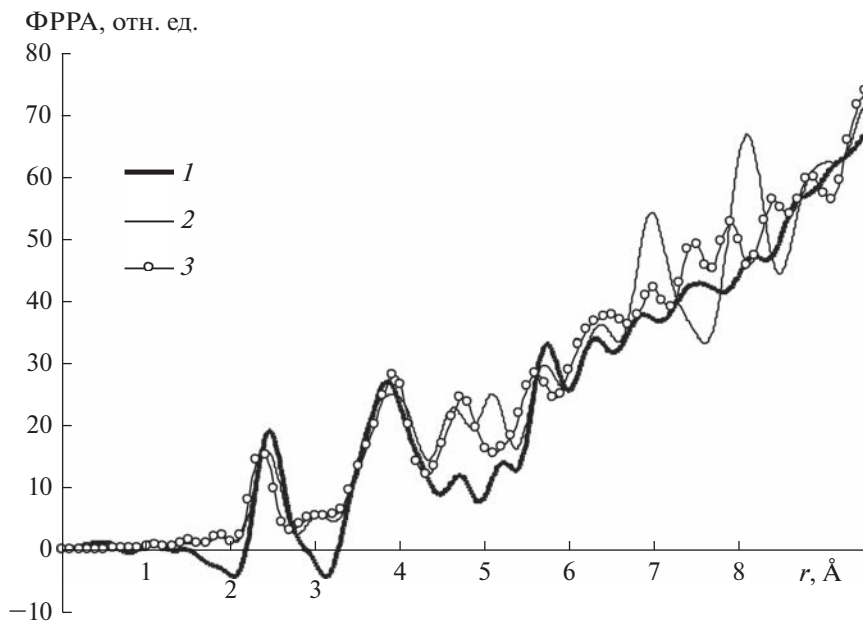


Рис. 10. Экспериментальная ФРРА стекла (1) и модельные ФРРА, построенные по внутрислоевым меж-атомным расстояниям в структурах GeAsSe (2) и GeSe₂ (3), приведенные к одному атому и одной параболе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальная функция радиального распределения атомов стеклообразного AgGeAsSe₃, полученная на основе двух экспериментальных кривых интенсивности, снятых на монохроматизированных медном и молибденовом излучениях, интерпретирована с помощью фрагментарной модели. Экспериментальная ФРРА имеет область упорядочения ~ 9 Å и содержит девять хорошо выраженных максимумов. Ее сравнивали с модельными ФРРА, рассчитанными по межатомным расстояниям двойных и тройных кристаллов системы Ag–Ge–As–Se. Несмотря на то, что при частичной кристаллизации стекла образуется низкотемпературная модификация соединения Ag₈GeSe₆, фрагментов структуры этой фазы в стекле не обнаружено. Сравнение модельных ФРРА, рассчитанных по структурным данным соединений AgSe (структура сфалерита) и CuAgGeSe₃ (искаженная структура сфалерита), с экспериментальной кривой показало, что атомы серебра и германия в стекле имеют тетраэдрическую координацию. Упаковка селеновых и селено-мышьяковистых тетраэдров с атомами германия и серебра внутри в исследуемом стекле соответствует их упаковке в структурных фрагментах соединений GeAsSe и GeSe₂. Тетраэдрические слои в этих двух структурах имеют “ажурное” строение и содержат большие, сравнимые по размеру с тетраэдрами, пустоты. Атомы серебра могут как замещать атомы германия в тетраэдрах из селена, так и находиться в пустотах, а также перемещаться по ним, обеспечивая ионную проводимость стекла. Структурных фрагментов ионопроводящей высокотемпературной фазы Ag₂Se в исследуемом стекле не обнаружено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications. Edited by J.-L. Adam, X. Zhang. Woodhead Publishing, 2014. 704 p.
2. Singh A.K., Jen T.-C. Chalcogenide. Carbon Nanotubes and Graphene Composites. London—New York: CRC Press, 2021. 293 p.
3. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. 616 с.
4. Kawamura J., Asayama R., Kuwata N., Kamishima O. Ionic transport in glass and polymer: Hierarchical structure and dynamics. In book “Physics of Solid State Ionics”. Edited by T. Sakuma and H. Takahashi. Research Signpost, 2006. P. 193–246.
5. Баранова Е.Р., Кобелев Л.Я., Злоказов В.Б. и др. Патент РФ № 2066076.
6. Melnikova N., Kheifets O., Babushkin A., Sukhanova G. Transport properties of amorphous chalcogenides in the system Cu—Ag—Ge—As—Se in a broad range of temperatures and pressures // European Physics Journal (EPJ) Web of Conferences. 2011. V. 15. P. 03004.
7. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И. Дифракционные методы анализа нанодисперсных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 4. С. 27–31.
8. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов // Журн. структурной химии. 2009. Т. 50. ПРИЛОЖЕНИЕ. С. 100–106.
9. Aleinikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeikin A.A. Application of fragmentary model to analysis of the atomic structure of amorphous materials // J. of Physics: Conference Series. 2021. V. 1942. P. 012011.
10. Cromer D.T., Waber J.T. Scattering Factors Computed from Relativistic Dirac-Slater Wave Functions // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 104–109.
11. Набитович И.Д., Стецов Я.И., Волощук Я.В. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 584–590.
12. Мак-Кракен Д., Дорн У. Численные методы и программирование на Фортране. М.: Мир, 1977. 584 с.
13. Фаддеев М.А., Марков К.А. Численные методы. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2005. 156 с.
14. Вайнштейн Б.К. К теории метода радиального распределения // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 1. С. 29–37.
15. Уоррен Б.Е. Рентгеновские исследования структуры стекол // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1264–1273.
16. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т. II. М.: Изд-во МГУ, 1960. 632 с.
17. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А. Особенности атомного строения аморфного сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 5. С. 543–553.
18. Aleinikova K.B., Likhach N.I. Fragmentary Model as Applied to Analysis of Spectroscopically Pure Vitreous SiO_2 // Glass Phys. Chem. 2005. V. 31. P. 648–655.
19. Oliveria M., McMullan R.K., Wuensch B.J. Single crystal neutron diffraction analysis of the cation distribution in the high-temperature phases $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{S}$, $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, and $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ // Solid State Ionics. 1988. V. 28–30. P. 1332–1337.
20. Carre D., Ollitrault-Fichet R., Flahaut J. Structure de Ag_8GeSe_6 beta // Acta Cryst. B. 1980. V. 36. P. 245–249.
21. Нуриев И.Р., Имамов Р.М., Шафизаде Р.Б. О структуре новой кубической фазы в системе Ag—Se // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 1028–1030.
22. Villarreal M.A., de Chalbaud L.M., Fernandez B.J. et al. Preparation and electrical characterization of the compound CuAgGeSe_3 // Journal of Physics: Conference Series. 2009. V. 167. P. 012045.
23. Hulliger F., Siegrist T. The crystal structure of GeAsSe // Materials Research Bulletin. 1981. V. 16. P. 1245–1251.
24. Dittmar G., Schäfer H. Die Kristallstruktur von Germaniumdiselenid // Acta Cryst. B. 1976. V. 32. P. 2726–2728.
25. Pradel A., Piarristeguy A.A. Ag-conducting chalcogenide glasses: applications in programmable metallization cells. In book “Nanostructured Materials for advanced Technological Application”. Netherlands: Springer, 2009. P. 435–444.
26. Cuello G.J., Piarristeguy A.A., Fernandez-Martinez A. et al. Structure of chalcogenide glasses by neutron diffraction // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. P. 729–732.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА И СЕЛЕНИТА СВИНЦА

© 2023 г. В. В. Томаев^{1, 2, *}, Т. В. Стоянова², Ю. В. Петров³, В. Ю. Михайловский³

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

²Санкт-Петербургский горный университет, 21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Физический факультет,
Ульяновская, 1, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

В работе обсуждается технология формирования фоторезистивных соединений на основе композита из селенида и селенита свинца, которые были сформированы путем окисления поликристаллических пленок n -PbSe. Механизм модификации поверхности пленок n -PbSe исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Merlin. Представлены результаты механизма окисления n -PbSe, вместе с их более ранними публикациями, исследована их согласованность между собой. Предложена теоретическая модель (гипотеза) потенциального профиля фоточувствительного гетероперехода, в которой каждый кристалл пленки n -PbSe во время окисления в атмосфере сухого воздуха образует на поверхности сплошную оболочку p -PbSeO₃. В данной работе рассмотрена гипотеза о структурной модели фоточувствительного гетероперехода, предложенная другими авторами, на основании механизма окисления, предложенного нами, практически подтверждена в настоящей работе.

Ключевые слова: полупроводниковые пленки, фотопроводимость, селенид свинца, селенит свинца, двухфазный композит, ультрафиолет, оптическое излучение, источник ионов Ga⁺

DOI: 10.31857/S0132665122600923, EDN: EKGONU

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, чувствительные к ультрафиолетовому (УФ) излучению, находятся под пристальным вниманием из-за растущей потребности промышленности, медицины, экологии и других сфер деятельности человека в полупроводниковых фотодетекторах для УФ спектра [1–4].

Длинноволновая граница идеального фотодетектора для УФ спектральной области должна соответствовать значению $\lambda = 380$ нм, т.е. коэффициент поглощения света в исходном полупроводнике должен быть как можно меньшим при $\lambda > 380$ нм и как можно большим при $\lambda < 380$ нм [5]. Ведущие научные центры активно работают над разработкой полупроводниковых УФ-светодиодов (СД) и фотодиодов (ФД) на основе наногетероструктур AlGaIn с длиной волны излучения от 210 нм [6, 7]. Для производства УФ фотодетекторов также используются соединения III–V (GaP, GaN, AlN, SiC и

т.д.), соединения II–VI цинковые халькогениды, кадмиевые халькогениды, ZnO и алмаз [1–13]. Особый интерес представляют материалы, которые не проявляют чувствительности в видимом диапазоне, но могут проявлять ее в УФ диапазоне.

Цель настоящего исследования изучение механизма окисления поликристаллической пленки n -PbSe в атмосфере воздуха и получение композита со сплошной оболочкой p -PbSeO₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения более полной картины, связанной с механизмом окисления поликристаллической пленки PbSe в атмосфере воздуха, в качестве исходных материалов для дальнейших исследований были использованы неокисленные образцы n -типа PbSe, тип проводимости которых был обусловлен собственными дефектами. Образцы исследовали в виде порошка и пленок, полученных в сходных технологических условиях. Проведенные ранее комплексные исследования по изучению механизма окисления на порошках и поликристаллических пленках показали одинаковый механизм окисления частиц [15, 16].

Пленки n -PbSe толщиной 1–2 мкм были получены путем термического распыления спрессованной из порошка таблетки PbSe, диаметром 6 мм и высотой 3 мм, на стеклянных подложках в вакууме.

Все порошки n -PbSe были приготовлены из объемного слитка синтезированного материала стехиометрического состава путем измельчения в агатовой ступке. Размер зерен порошка был равен 0.5–12 мкм.

Последующее окисление пленок и порошков n -PbSe на воздухе происходило в муфельной электрической печи при температуре 500°C.

Морфология отдельных частиц и пленок n -PbSe, как исходных, так и окисленных, были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Zeiss Merlin. Исследование состава образцов было выполнено методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с помощью приставки Oxford Instruments INCAX-Act установленной на СЭМ Zeiss Merlin. При проведении исследований как состава, так и морфологии, величина ускоряющего напряжения составляла 10 кВ.

Был использован сканирующий электронный микроскоп (ФИП-СЭМ) Zeiss Auriga с жидкометаллическим источником ионов галлия [17]. Ток ионного пучка составлял величину от 600 пА для этапов быстрого травления, и 20 пА – для полировки поверхности полученных срезов.

ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а показана микрофотография поверхности исходной пленки n -PbSe. Видно, что поверхность состоит из отдельных близко расположенных кристаллов кубической формы типичной для PbSe. Размеры кристаллов варьируются в диапазоне 150–200 нм.

На рис. 1б показана микрофотография поверхности пленки n -PbSe, окисленной при температуре 500°C в течение 30 мин. В работах [15, 16, 18] показано, что в приповерхностной области во время процесса окисления каждые два атома Pb и Se присоединяют к себе три атома кислорода, образуя соединение PbSeO₃ на поверхности (оболочке) кристалла PbSe (ядра).

Можно заметить, что поверхность пленки после термообработки в атмосфере воздуха не содержит кристаллы кубической сингонии, но наблюдаются кристаллы другой

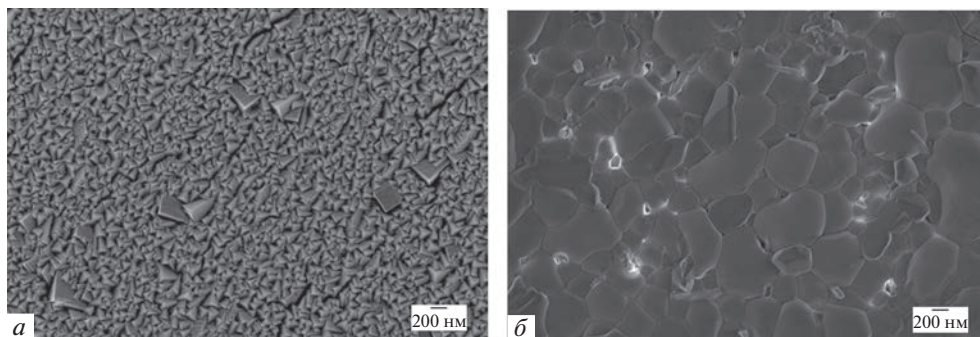


Рис. 1. Морфология поверхностей исходной (а) и окисленной (б) пленок *n*-PbSe.

формы. Кристаллы имеют случайную ориентацию, их размер в процессе окисления увеличился в 2–3 раза по сравнению с кристаллами на поверхности исходной пленки (рис. 1а) и имеет диапазон изменения 250–500 нм, что может являться свидетельством окисления пленки по сравнению с исходной.

На рис. 2а и б представлены спектры рентгеновского излучения по данным микроанализа в указанных областях исходной (Спектр 1) и окисленных (Спектр 2) пленок *n*-PbSe. Из результатов, приведенных на рис. 2а, следует, что в указанной области пленка содержит преимущественно атомы Pb и Se с небольшим содержанием следов атомов O.

Экспресс-анализ элементного содержания выбранной области (Спектр 1) исходной пленки *n*-PbSe показал следующие значения: $43 \pm 4\%$ Pb, $44 \pm 5\%$ Se, $10 \pm 6\%$ O. На рис. 2б показаны результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности окисленной пленки (Спектр 2), которые указывают, что в выбранной области содержатся атомы свинца, селена и кислорода. Эти атомы в пределах экспериментальной точности измерений соответствуют химической формуле селенита свинца (PbSeO_3) соответственно: $22 \pm 4\%$ Pb, $21 \pm 4\%$ Se, $60 \pm 15\%$ O (для Спектра 2).

Чтобы подробнее изучить механизм окисления *n*-PbSe, а также экспериментально подтвердить предложенную другими авторами [14, 19] теоретическую модель потенциального профиля фоточувствительного гетероперехода, в которой процесс окисления объяснен с помощью ссылки на предыдущую работу авторов настоящей статьи [15], в работе также исследованы отдельные частицы порошка *n*-PbSe как в исходном, так и в окисленном состоянии.

Исследование проводили методом ФИП (фокусируемый ионный пучок) микроскопии [17], при котором вначале осуществлялось послойное стравливание нанометровых слоев материала с поверхности для того, чтобы на поперечном срезе исследовать как морфологию, так и элементный состав исходных и окисленных частиц.

На рис. 3а–в представлены срезы фрагментов зерен исходной пленки *n*-PbSe, а на рис. 3г–е, окисленные в сухом воздухе при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Режим прецизионного травления образца осуществляли ускоренным до значения энергий 1–30 кэВ пучком ионов галлия.

При этом режим высоких ускоряющих напряжений использовали для быстрого и прецизионного травления образца, а режим низких ускоряющих напряжений использовали для полировки и очистки поверхности после травления.

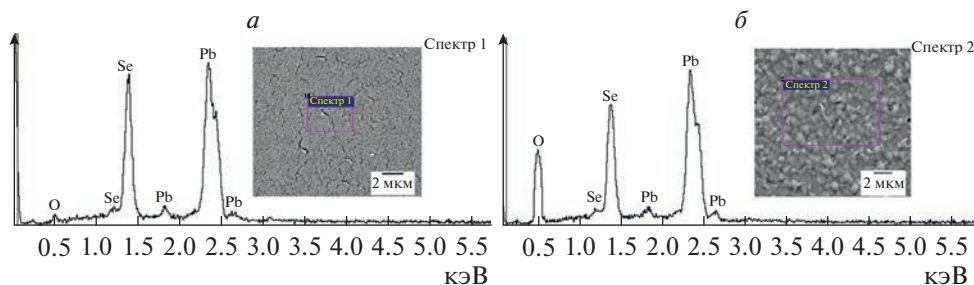


Рис. 2. Элементный состав поверхностей исходной (а) и окисленной (б) пленок n -PbSe.

На рис. 4 представлен поперечный разрез окисленной при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 10 мин частицы n -PbSe, полученный послойным травлением слоев ионами Ga^+ . На срезе наблюдается контраст, позволяющий предположить, что состав приповерхностного слоя-оболочки отличается от состава ядра частицы.

На рис. 5а–в, представлены спектры рентгеновского излучения по данным микроанализа в указанных точках, расположенных в середине частицы (Спектр 1), внутри оболочки (Спектр 2) и на поверхности частицы (Спектр 3). Из результатов, приведенных на рис. 5а, следует, что внутри оболочки в указанной области частица содержит преимущественно атомы Pb и Se с небольшим содержанием следов атомов O.

Экспресс-анализ элементного содержания выбранной области (Спектр 1) окисленной пленки n -PbSe (рис. 5а) показал следующие значения: $44 \pm 4\%$ Pb, $45 \pm 5\%$ Se, $10 \pm 6\%$ O. На рис. 5б и в показаны результаты рентгеновского спектрального микроанализа внутри оболочки (Спектр 2) и на поверхности частицы (Спектр 3), которые указывают, что внутри оболочки и на поверхности частицы содержатся атомы свинца, селена и кислорода.

Эти атомы в пределах экспериментальной точности измерений соответствуют химической формуле селенита свинца (PbSeO_3) соответственно: $21 \pm 4\%$ Pb, $22 \pm 4\%$ Se, $61 \pm 15\%$ O (для Спектра 2); $20 \pm 4\%$ Pb, $20 \pm 4\%$ Se, $58 \pm 15\%$ O (для Спектра 3).

В настоящей работе на основании рентгеновского микроанализа показано, что все зерна исходных образцов в виде порошка и поликристаллических пленок, состоящие из кристаллов n -типа PbSe, после термического окисления содержат оболочку из PbSeO_3 , толщина которой может увеличиваться с увеличением времени термообработки.

Результаты работ Хамфри и др. [20–22] свидетельствуют о том, что при термообработке образцов n -PbSe кислородом, серой, селеном и галогенами, они все действуют на материал как акцепторная примесь, вызывая превращение проводимости n -типа в проводимость p -типа. Это приводит к возникновению центров чувствительности для дырочной проводимости (эти центры легко захватывают электроны и характеризуются малой вероятностью последующего захвата дырок) [21].

В другой работе [23] сообщается, что пленки PbSe, окисляясь при температуре 200°C , увеличивали светочувствительность. Максимальная светочувствительность была получена в слабо легированной области p -типа. В этой области время реакции пленки составляло около 200 мкс при температуре жидкого азота. С другой стороны, в области p -типа было замечено после выключения света длительное восстановление фототока.

Этот феномен замедления скорости реакции может быть вызван глубокими ловушками для электронов, возбужденных оптически в p -типе пленки, которые обнаружи-

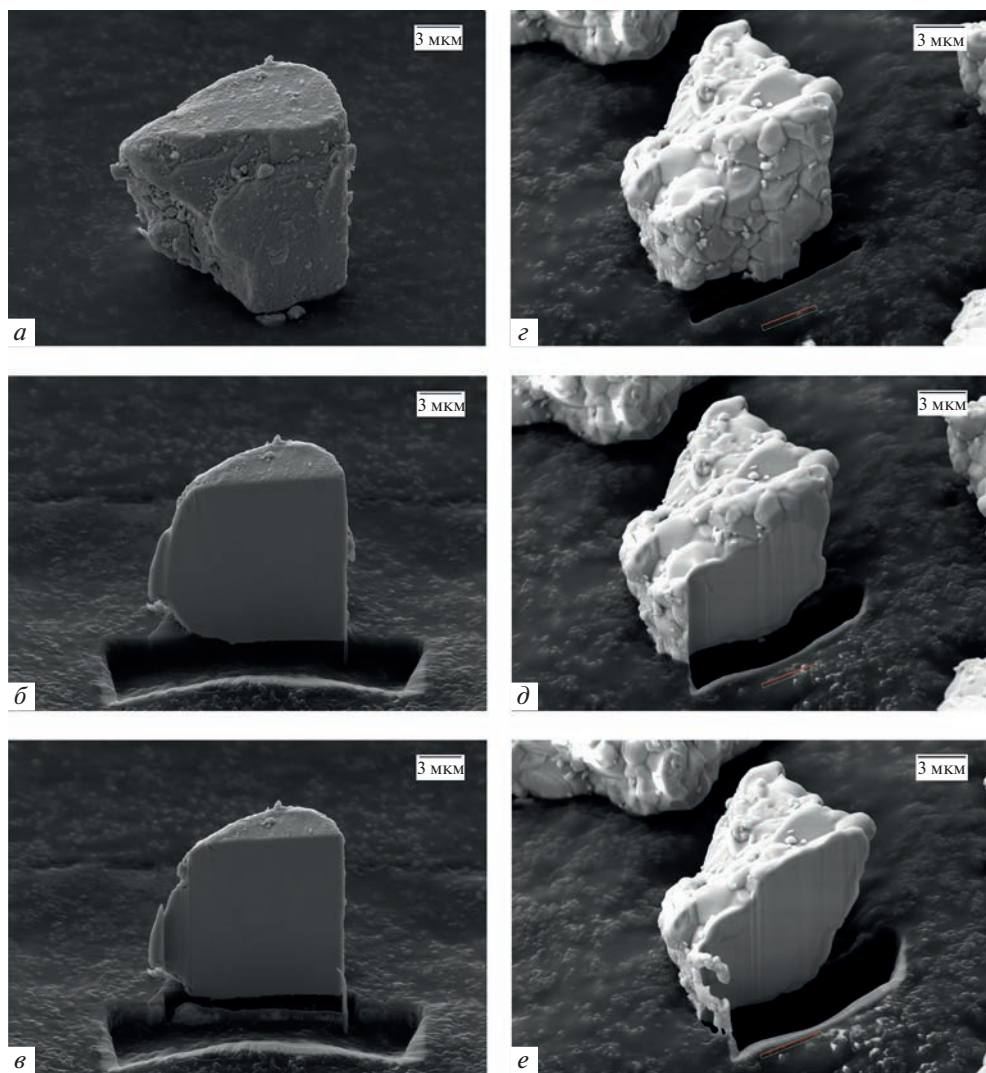


Рис. 3. Микрофотографии послойно стравленных слоев ионами Ga^+ исходной (а, б, в) и окисленной (z, д, е) частиц $n\text{-PbSe}$.

ваются путем измерения термически стимулированного тока. Глубина ловушек составляла около 0.15 эВ ниже дна зоны проводимости.

Область гомогенности для PbSe [24, 25], распространяется почти симметрично и соединение PbSe кристаллизуется со значительными отклонениями от стехиометрии. Собственные дефекты (преимущественно вакансии, хотя не исключаются дефекты по Френкелю) электрически активны. Равновесные концентрации вакансий в подрешетке свинца (акцепторов) и подрешетке селена (доноров) обычно варьируются в диапазоне $10^{18}\text{--}10^{20}\text{ см}^{-3}$. Концентрацию носителей заряда до уровня $10^{16}\text{--}10^{17}\text{ см}^{-3}$ можно снизить различными технологическими приемами.

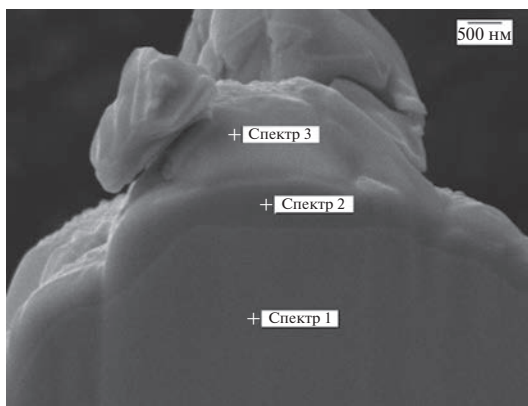


Рис. 4. Микрофотография стравленной ионами Ga^+ окисленной частицы $n\text{-PbSe}$, с указанием мест, где произведен элементный анализ.

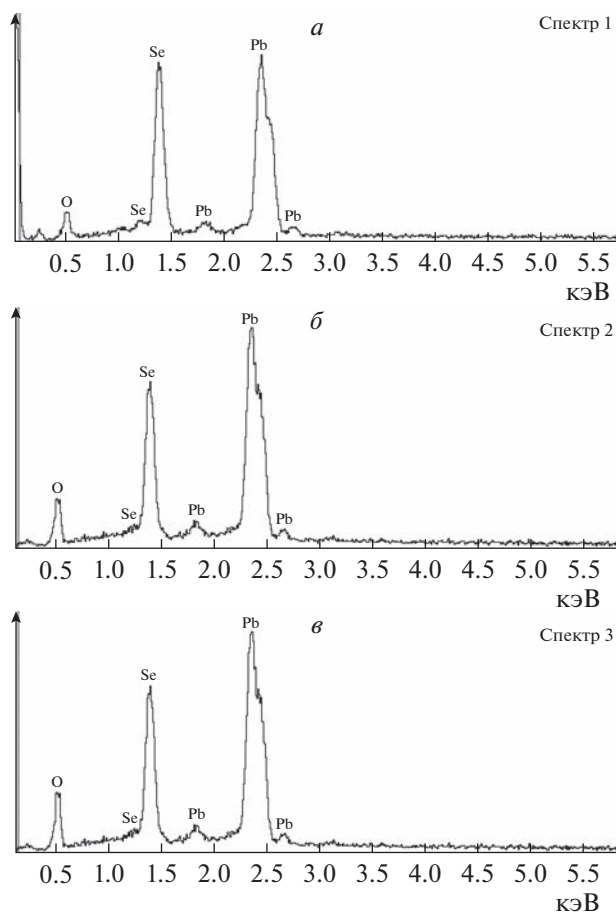


Рис. 5. Элементный состав окисленной частицы в точках в середине частицы (Спектр 1), внутри оболочки (Спектр 2) и на поверхности частицы (Спектр 3).

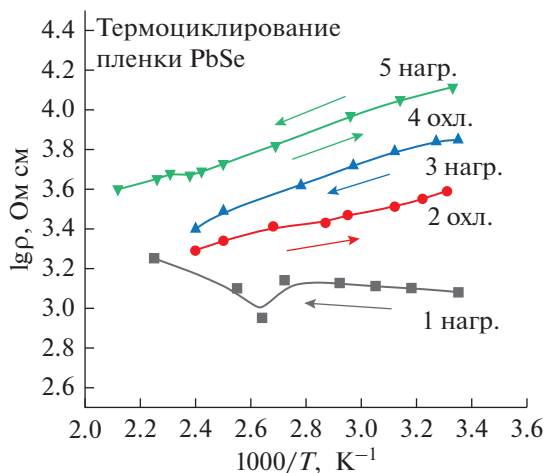


Рис. 6. Зависимость сопротивления на постоянном токе сопротивления пленки от температуры n -PbSe в атмосфере сухого воздуха [15, 16].

На рис. 6 согласно данным [15, 16] представлена зависимость электрического сопротивления пленки n -PbSe от температуры в атмосфере воздуха на постоянном токе. На начальной стадии нагревания (1 нагр., рис. 6) сопротивление пленки плавно возрастает в связи с тем, что акцепторные примеси кислорода являются ловушками для электронов в n -PbSe. При температуре 378 ± 25 К у пленки появился аномальный скачок сопротивления, который, по всей видимости, связан с наличием фазового перехода. При 443 К выключали печь и пленку исследовали при охлаждении до комнатной температуры (2 охл., рис. 6).

Характер зависимости сопротивления от температуры может объясняться как компенсацией доноров за счет акцепторной примеси кислорода по объему частиц, так и возникновением барьеров на границах отдельных частиц в результате инверсии типа проводимости вблизи поверхности, которая описана в работе [19]. Такое объяснение не учитывает образование PbSeO_3 , так что может быть справедливым только в начале процесса термообработки.

При повторном нагревании поликристаллической пленки (3 нагр., рис. 6) до 473 К происходит дополнительное увеличение сопротивления, связанное с появлением окисленной фазы на поверхности пленки и на границах зерен. Значение угла наклона, связанного с энергией активации увеличивается. Последующие процессы охлаждения пленки (4 охл., рис. 6) и нагревания (5 нагр., рис. 6) показали, что наклон зависимостей сопротивления от температуры практически не меняется, как и само значение сопротивления. На заключительной стадии термообработки для пленки в атмосфере сухого воздуха в указанном температурном диапазоне дальнейшее окисление практически отсутствует.

Согласно нашим предположениям, слой PbSeO_3 , образовавшийся на границах зерен PbSe в результате окисления, играет роль потенциального барьера, ограничивающего проводимость. Ширина запрещенной зоны PbSeO_3 порядка 3 эВ, что на порядок больше, чем в PbSe (рис. 7).

На основании построенных диаграмм, наиболее вероятным механизмом может являться переход дырок из широкозонного материала в узкозонный, поскольку пере-

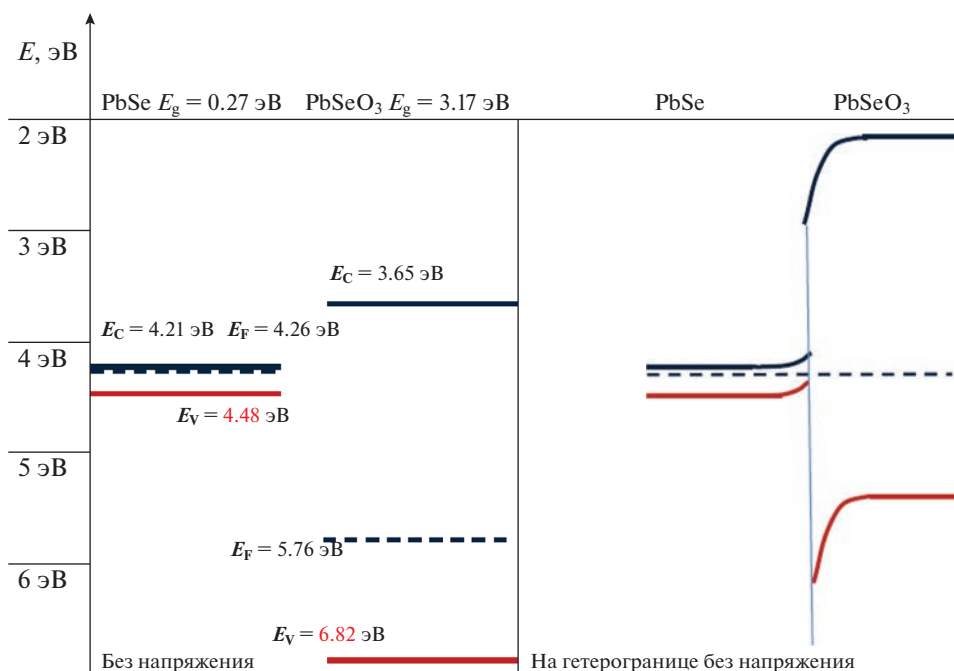


Рис. 7. Схемы энергетических зон, построенные на основании данных работ [14–19].

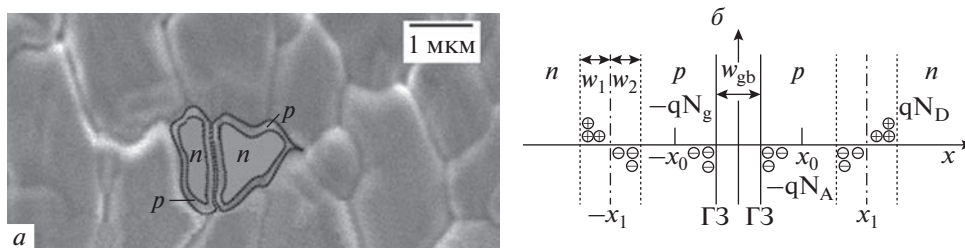


Рис. 8. Гипотеза образования оболочки p -PbSeO₃ на поверхности кристаллов n -PbSe (а) и формирование двойных гетеропереходов, в которых узкозонные зерна n -PbSe заключены в двойные широкозонные оболочки p -PbSeO₃ [14, 19].

ход электронов в широкозонный материал требует большей энергии активации, а их концентрация у границ снижена из-за акцепторной роли кислорода. Вероятнее всего в поликристаллических пленках каждый кристалл пленки n -PbSe во время окисления образует на своей поверхности сплошную оболочку p -PbSeO₃. Предложенная авторами [14, 19] на основании механизма окисления [15, 16, 18] теоретическая модель фото-чувствительного гетероперехода (см. рис. 8а и б), в которых узкозонные зерна n -PbSe заключены в двойные широкозонные оболочки p -PbSeO₃ из-за термической диффузии O₂ на границе зерна n -PbSe, практически подтверждается в настоящей работе.

Необходимо отметить, что впервые состоятельность теоретической модели, высказанной в работах [14, 19] экспериментально подтверждена в работе [26], где также показано, что пленочные структуры на основе композита селенида свинца и селенита свинца показывают высокую фоточувствительность для компонента PbSeO_3 в ближней УФ области ($\lambda_{\text{тр (УФ)}} = 0.39$ мкм), могут ее показывать в средней инфракрасной (ИК) области спектра для компонента PbSe ($\lambda_{\text{тр (ИК)}} = 4.52$ мкм), но не в видимом диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены новые практические результаты исследования окисления поликристаллических пленок PbSe . Каждый кристалл n - PbSe во время окисления образует на поверхности сплошную оболочку p - PbSeO_3 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Экспериментальные результаты получены с использованием оборудования Междисциплинарного ресурсного центра по направлению “Нанотехнологии” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Razeghi M., Rogalski A. Semiconductor ultraviolet detectors // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 10. P. 7433–7473.
2. Zou Y., Zhang Y., Hu Y., Gu H. Ultraviolet Detectors Based on Wide Bandgap Semiconductor Nanowire: A Review // Sensors. 2018. V. 18. № 7. P. 1–25.
3. Jia L., Zheng W., Huang F. Vacuum-ultraviolet photodetectors // PhotoniX. 2020. P. 1–25.
4. Liao M. Progress in semiconductor diamond photodetectors and MEMS sensors // Functional Diamond. 2021. V. 1. № 1. P. 29–46.
5. Blank T.V., Gol'dberg Yu. Semiconductor photoelectric converters for the ultraviolet region of the spectrum // Semiconductors. 2003. V. 37. P. 999–1030.
6. Taniyasu Y., Kasu M., Makimoto T. An aluminium nitride light-emitting diode with a wavelength of 210 nanometres // Nature. 2006. V. 441. P. 325–328.
7. Shur M.S., Zukauskas A. UV Solid-State Light Emitters and Detectors // Proc. NATO ARW. Series II. V. 144. Ed. by Kluwer, Dordrecht, 2004. 308 p.
8. Guo F., Yang B., Yuan Y., Xiao Z., Dong Q., Bi Y., Huang J. A nanocomposite ultraviolet photodetector based on interfacial trap-controlled charge injection // Nature Nanotechnology. 2012. V. 7. № 12. P. 798–802.
9. Sang L., Liao M., Sumiya M. Comprehensive Review of Semiconductor Ultraviolet Photodetectors: From Thin Film to One-Dimensional Nanostructures // Sensors. 2013. V. 13. P. 10482–10518.
10. Soci C., Zhang A., Xiang B., Dayeh S.A., Aplin D.P.R., Park J., Bao X.Y., Lo Y.H., Wang D. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 1003–1009.
11. Kind B.H., Yan H., Messer B., Law M., Yang P. Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 158–160.
12. Ji L.W., Peng S.M., Su Y.K., Young S.J., Wu C.Z., Cheng W.B. Ultraviolet photodetectors based on selectively grown ZnO nanorod arrays // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. Iss. 20. P. 1–3.
13. Yan F., Xin X., Aslam S., Zhao Y., Franz D., Zhao J.H., Weiner M. 4H-SiC UV photo detectors with large area and very high specific detectivity // IEEE Journal of quantum electronics. 2004. V. 40. № 9. P. 1315–1320.
14. Bi G., Zhao F., Ma J., Mukherjee S., Li D., Shi Z. Modeling of the Potential Profile for the Annealed Polycrystalline PbSe Film // PIERs Online. 2009. V. 5. № 1.
15. Попов В.П., Тихонов П.А., Томаев В.В. Исследование механизмов окисления на поверхности полупроводниковых структур селенида свинца // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 5. С. 686–694.15.
16. Tomaev V.V., Miroshkin V.P., Gar'kin L.N., Tikhonov P.A. Dielectric properties and phase transition in the $\text{PbSe} + \text{PbSeO}_3$ composite material // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. № 6. P. 812–819.16.
17. Giannuzzi L.A., Stevie F.A. Introduction to Focused Ion Beams. Instrumentation, Theory, Techniques and Practice // Springer New York, ISBN 978-0-387-23116-7.17.

18. *Tomaev V.V., Makarov L.L., Tikhonov P.A., Solomennikov A.A.* Oxidation of Lead Selenide // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. V. 30. № 4. P. 349–355.
19. *Dashevsky Z., Kasiyan V., Radovsky G., Shufer E., Auslender M.* Mid-infrared photoluminescence of PbSe film structures up to room temperature // *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering*. 2008. V. 7142. № 11. 14 p.
20. *Бьюб Р.* Фотопроводимость твердых тел. – М.: Изд. иностранной литературы, 1962. 560 с.
21. *Humphrey J.N., Scanlon W.W.* Photoconductivity in Lead Selenide. *Experimental // Phys. Rev.* 1957. V. 105. № 1. P. 469–475. 22. 22.
22. *Humphrey J.N., Petritz R.L.* Photoconductivity of Lead Selenide: Theory of the Mechanism of Sensitization // *Phys. Rev.*, 1957. V. 105. № 6. P. 1736–1739.
23. *Yasuoka Y., Wada M.* Thermally Stimulated Current of Vacuum Deposited PbSe Films // *Japanese Journal of Applied Physics*. V. 13. № 11. P. 1797–1803.
24. *Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е.* Полупроводниковые соединения, их получение и свойства. – М.: Наука, 1967. 176 с.
25. *Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А.* Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 383 с.
26. *Tomaev V.V., Egorov S.V., Stoyanova T.V.* Investigation into the Photosensitivity of a Composite from Lead Selenide and Selenite in UV Region of Spectrum // *Glass Physics and Chemistry*. 2014. V. 40. № 2. P. 208–214.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ И ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2023 г. В. Л. Уголков¹, *, Н. А. Ковальчук¹, А. В. Осипов¹, Л. П. Мезенцева¹

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

*e-mail: ugolkov.52@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 02.06.2023 г.

Золь-гель методом с отдельным осаждением компонентов синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1 - x)\text{ZrSiO}_4 - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ для получения керамических композитов $(1 - x)\text{ZrSiO}_4 - x\text{ZrO}_2$. 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 с высокой микротвердостью. В перспективе такие керамические композиты могут быть использованы в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО).

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

DOI: 10.31857/S0132665123600188, **EDN:** OMJMPY

ВВЕДЕНИЕ

Работа посвящена получению керамических композитных материалов на основе системы $\text{ZrSiO}_4 - \text{ZrO}_2$, 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 литературе имеется очень мало данных по физико-химическим и физико-механическим свойствам керамических композитов на основе системы $\text{ZrSiO}_4 - \text{ZrO}_2$.

Большая часть работ посвящена циркону (ZrSiO_4). В литературе отмечается высокая радиационная, термодинамическая и химическая устойчивость керамических матриц со структурой циркона [1–5], а в последние годы опубликован ряд работ по изоморфной емкости синтезированного циркона [3–9].

Недавно опубликованная обзорная статья по минеральным матрицам [10] также показывает перспективность керамических матриц на основе циркона для иммобилизации актинид-редкоземельной фракции ВАО.

Что касается системы $\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$, то можно привести только три работы [11–13], посвященные синтезу и исследованию циркона с добавкой от 1 до 15 мас. % оксида циркония [11], 20 мол. % или 20 об. % оксида циркония [12, 13].

В работе [11] использован оксид циркония, стабилизированный 5 мас. % оксида иттрия, а также цирконовый концентрат марки Zircon Standard Grade (Possen Erzconter) с большим количеством примесей (HfO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 и др.). Отмечено, что нанодисперсные частицы ZrO_2 при содержании 15 мас. % в композите вступают в реакцию с SiO_2 , образующимся при термической диссоциации циркона (спекание осуществляли максимум до 1600°C), с образованием циркона нестехиометрического состава.

В [12] для синтеза композита $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ были использованы оксихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и тетраэтоксисилан (ТЭОС) в качестве исходных материалов для приготовления порошков-прекурсоров. В качестве растворителя был выбран 50% раствор этанола. Предварительно был проведен гидролиз ТЭОС в растворе этилового спирта, затем в раствор добавили $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Раствор перемешивали при комнатной температуре, затем добавляли водный раствор аммиака до значения pH 4, 7 и 9. Смесь переносили в автоклавы, где нагревали при 100°C в течение 20 ч. Полученный гель высушивали при 80°C и прокаливали при 900°C в течение 4 ч. Прокаленный порошок запрессовывали в таблетки и спекали при 1400, 1450 и 1500°C в течение 6 ч на воздухе для получения плотной объемной керамики. Для сравнения некоторые смеси готовили обычным золь-гель методом. Как показали результаты этой работы, плотная композитная керамика состава $0.2\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ была получена золь-гель методом с гидротермальной обработкой, обеспечивающей высокие скорости образования циркона при 1400°C в течение 6 ч (т.е. при более низкой температуре и в более короткое время, чем при обычной золь-гель методике – 1500°C , 10 ч). Авторы [12] определили также, что композитная керамика состава $0.2\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ полученная с помощью гидротермального золь-гель процесса, обладает самым высоким значением микротвердости по Виккерсу (около 13 ГПа).

Для получения керамического композита $\text{ZrSiO}_4\text{--}20$ об. % ZrO_2 авторы [13] использовали готовые порошки циркона и моноклинного оксида циркония с микронными размерами зерен. Сначала порошки смешивали в спиртовом растворе, а затем подвергали сухому измельчению с использованием планетарной мельницы высокой мощности.

В процессе искрового плазменного спекания порошок нагревали от комнатной температуры до 700°C в течение 10 мин, затем до температуры спекания (1200 , 1300 , 1400 и 1500°C). Время выдержки составляло 10 мин при давлении в 100 МПа. Для достижения полной плотности образца при более низкой температуре спекания авторами была предпринята попытка увеличить время выдержки (от 10 до 60 мин). В результате было отмечено, что температура спекания и время выдержки приводят к двум различным типам микроструктур. Первый тип показывает наночастицы оксида циркония высокой дисперсности (100 нм), которые действуют как связующая фаза, распределенная вдоль микронных зерен циркона (размером 1–4 мкм). Второй тип микроструктуры представлял собой непрерывную фазу циркона с хорошо диспергированными в ней зернами оксида циркония. При этом первый тип микроструктуры демонстрирует более высокую микротвердость по Виккерсу (около 15 ГПа), второй – более высокую трещиностойкость (около $4.0 \text{ МПа м}^{1/2}$) благодаря, как полагают авторы, армирующей роли оксида циркония. Кроме того, авторы [13] предположили подавляющее влияние добавки 20 об. % ZrO_2 на термическую диссоциацию циркона даже при 1500°C , которая наблюдалась у “чистого” циркона выше 1400°C , полученного в таких же условиях [14].

Во всех приведенных работах [10–13] отмечается, что добавление оксида циркония приводит к улучшению физико-механических свойств по сравнению с материалом на

основе “чистого” циркона. Наблюдается как бы эффект армирования диоксидом циркония [13].

С другой стороны, композитная керамика, армированная цирконом, устойчива к высоким температурам, абразивам, агрессивным средам и тепловому удару [15].

В современной литературе приводятся данные о том, что способ синтеза может влиять на морфологию, дисперсность и свойства полученных порошков-прекурсоров [16–18], и, соответственно, на свойства продуктов спекания.

Поэтому целью данной работы является разработка методики золь-гель синтеза наноразмерных порошков-прекурсоров $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ для дальнейшего получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ путем традиционного спекания на воздухе и изучение их физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошков-прекурсоров $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 , была разработана оригинальная золь-гель методика, основанная на раздельном получении коллоидных растворов компонентов и затем их сливания для образования гелей-прекурсоров и их вызревания. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Исходными веществами для синтеза служили ТЭОС, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, все марки “ос. ч.”.

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 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), затем добавляли дистиллированную воду ($\text{pH} \approx 7$). В процессе гидролиза ТЭОС, рассмотренного в работах [19–21], образуется кремниевая кислота. Далее к полученным соответствующим растворам добавляли водный раствор $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ согласно выбранным соотношениям и тщательно перемешивали, затем к растворам приливали NH_4OH до $\text{pH} \approx 8$. В результате получали смесь H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ в виде коллоида. Отдельно готовили коллоидный раствор $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Затем все полученные продукты (коллоидные растворы H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$) сливали вместе и тщательно перемешивали. Полученную смесь упаривали в сушильном шкафу с конвекцией воздуха при 110°C в течение 12 ч.

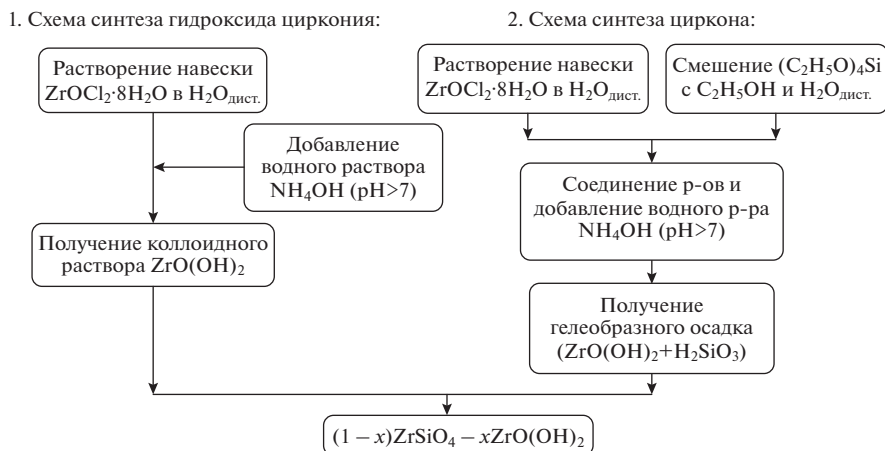


Рис. 1. Схема раздельного осаждения компонентов композиций $((1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{—ZrO}(\text{OH})_2)\text{—}x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ для получения порошков-прекурсоров.

Полученные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$; нагрев осуществляли с высокой скоростью ($\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), чтобы избежать укрупнения зерен за счет массопереноса. После измельчения порошков в вибромельнице их прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последовательного спекания в интервале температур $1000\text{--}1300^{\circ}\text{C}$ на воздухе для получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4\text{--}x\text{ZrO}_2$.

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 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/P_0 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).

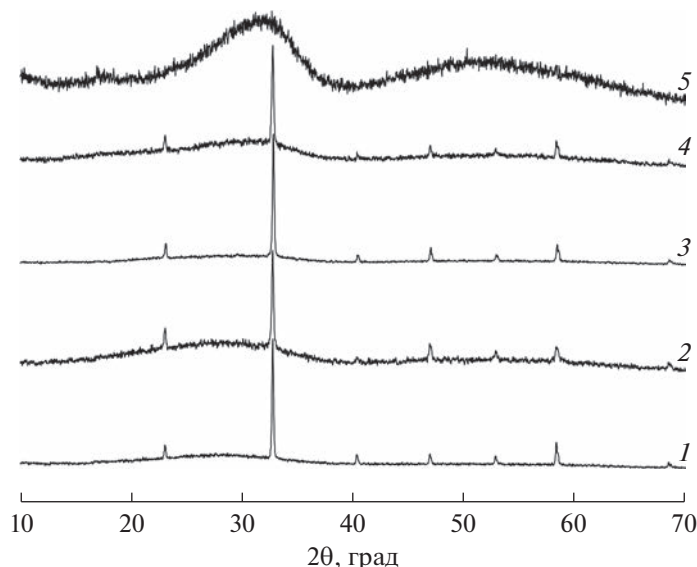


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{--ZrO}(\text{OH})_2)\text{--}x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, полученных золь-гель методом, для $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5). Рефлексы на рентгеновских дифрактограммах (1–4) совпадают с рефлексами, отнесенными к H_2SiO_3 в работе [22].

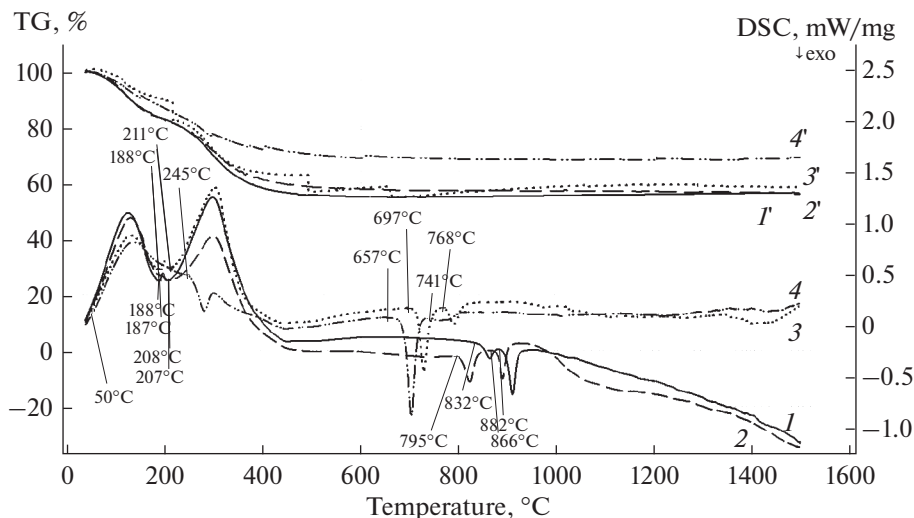
Таблица 1. Величины удельной поверхности порошков после золь-гель синтеза и термообработки при 850°C (2 ч)

Образец	Условия	Уд. поверхность, м ² /г
0.5H ₂ SiO ₃ –0.5ZrO(OH) ₂ (ZrSiO ₄)	Золь-гель	201.0 ± 5.2
ZrSiO ₄ , тетрагон.	850°C	58.4 ± 2.5
0.5(H ₂ SiO ₃ –ZrO(OH) ₂)–0.5ZrO(OH) ₂	Золь-гель	196.4 ± 5.2
0.5ZrSiO ₄ –0.5ZrO ₂	850°C	51.1 ± 2.0
ZrO(OH) ₂	Золь-гель	213.6 ± 4.3
ZrO ₂ , монокл.	850 °C	15.6 ± 0.3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высушенные и измельченные осадки композиций $(1 - x)(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2) - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0, представляют собой, по-видимому, смесь закристаллизованной кремниевой кислоты и рентгеноаморфного оксигидроксида циркония (рис. 2). Наблюдаемые рефлексы на рентгеновских дифрактограммах совпадают с рефлексами, отнесенными к H₂SiO₃ в работе [22]. Величины удельной поверхности порошков некоторых исходных композиций, представленные в табл. 1, показывают высокую дисперсность полученных смесей.

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 дальнейшего обезвоживания и разложения H₂SiO₃ и ZrO(OH)₂ с образованием оксидов ZrO₂ и SiO₂. Как уже отмечалось выше, подъем температуры до 850°C осуществляли с высокой скоростью для сохранения высокой дисперсности порошков, что подтверждается большими значениями удельной поверхности порошков (табл. 1).

**Рис. 3.** ДСК кривые порошков-прекурсоров $(1 - x)(\text{H}_2\text{SiO}_3 - \text{ZrO}(\text{OH})_2) - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.2$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3) и 0.8 (4); а также соответствующие кривые ТГ (1', 2', 3', 4').

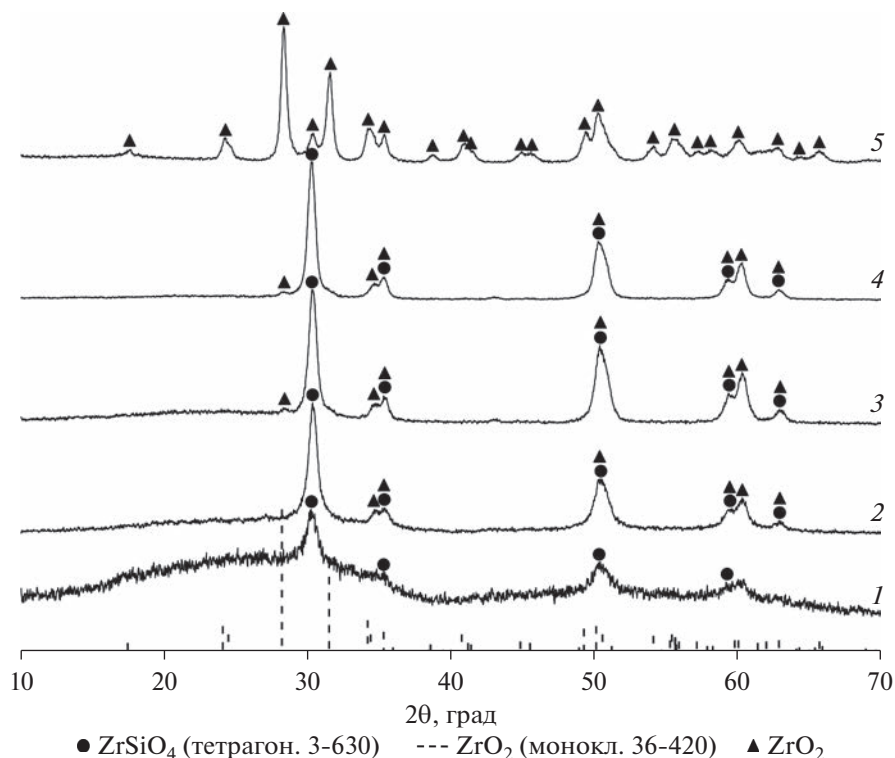


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ после обжига при 850°C (2 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграммы ZrSiO_4 и ZrO_2 из базы данных ICDD-PDF.

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 ZrO_2 (экзотермические эффекты без потери массы в интервале $700\text{--}900^\circ\text{C}$).

Рентгеновские дифракционные картины, представленные на рис. 4, подтверждают образование соответствующих композиций $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, при этом заметно стимулирующее влияние оксида циркония на кристаллизацию циркона в смеси компонентов — рефлексы, отвечающие циркону, становятся более узкими и интенсивными (дифракционные картины 2–4).

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

Уже при 1000°C циркон частично разлагается с образованием оксида циркония, слабые рефлексы которого наблюдаются на рентгеновской дифрактограмме 1 (рис. 5). Дальнейшее повышение температуры спекания до 1300°C приводит к увеличению интенсивности рефлексов оксида циркония на рентгеновских дифрактограммах (рис. 6, 1–4), при этом пики становятся более узкими, что свидетельствует о интенсивной кристаллизации ZrO_2 в системе.

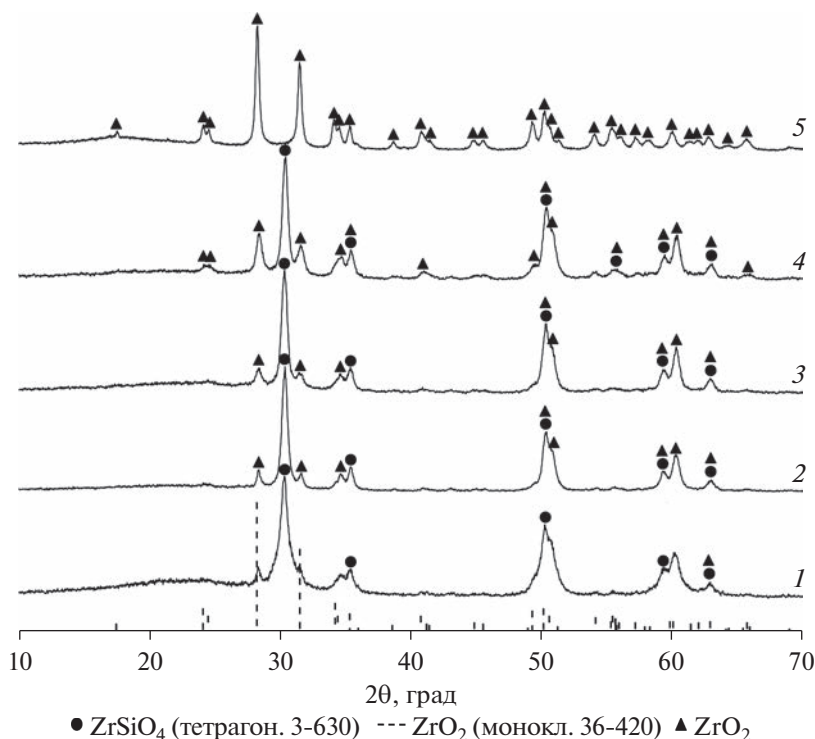


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ после спекания порошков при 1000°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграммы ZrSiO_4 и ZrO_2 из базы данных ICDD-PDF.

Процесс разложения циркона исследован многими авторами; результаты этих исследований сведены в работе [23]. Из приведенных в ней данных следует, что температуры разложения варьируются от очень низких (~ 950) до высоких ($\sim 1770^\circ\text{C}$), что, по-видимому, зависит от метода синтеза циркона и его чистоты.

Отсутствие рефлексов кремнезема на рентгеновских дифрактограммах (рис. 5, 1–4) можно объяснить его высокой дисперсностью (при разложении циркона SiO_2 рентгеноаморфный). После спекания при 1300°C появляются рефлексы, которые можно отнести к фазе SiO_2 (рис. 6, 1–4). Т. о. при этой температуре композиты представляют собой смесь тетрагонального ZrSiO_4 , моноклинного ZrO_2 и гексагонального SiO_2 (кварца).

Появление рефлексов SiO_2 на рентгеновской дифрактограмме керамического образца $0.2\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ после спекания при 1400°C традиционным методом без гидротермальной обработки порошка отмечено в [12].

Значения микротвердости по Виккерсу полученных керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ после спекания при 1300°C (табл. 2), не смотря на сложность фазового состава (тетрагонального ZrSiO_4 , моноклинного ZrO_2 и примеси гексагонального SiO_2 (кварца)), превышают данные работы [12], в которой наибольшее значение микротвердости (~ 13 ГПа) демонстрирует образец $0.2\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$, полученный по золь-

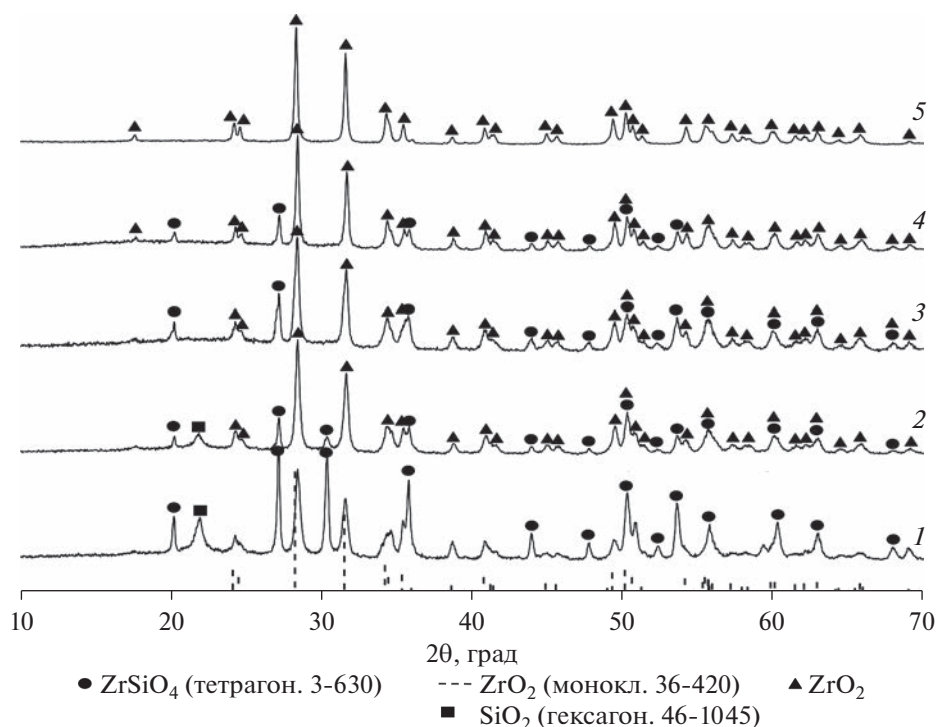


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ после спекания порошков при 1300°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма ZrO_2 из базы данных ICDD-PDF.

гель методике с гидротермальной обработкой после спекания при 1500°C , а также значение микротвердости (~ 15 ГПа) у образца ZrSiO_4-20 об. % ZrO_2 в [13], полученного из порошка в процессе искрового плазменного спекания при 1500°C .

Высокие значения микротвердости керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ могут быть связаны высокой дисперсностью порошков-прекурсоров, поскольку такие порошки обладают большой удельной поверхностью, и следовательно, лучшей

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, спекленных в интервале температур $1000-1300^\circ\text{C}$ (24 ч)

Образец	Микротвердость, ГПа, ± 0.1		
	Температура спекания, $^\circ\text{C}$		
	1000	1200	1300
ZrSiO_4^*	7.6	13.8	17.9
$0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2^*$	6.9	12.9	16.1
$0.3\text{ZrSiO}_4-0.7\text{ZrO}_2^*$	6.1	10.3	14.8
$0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{ZrO}_2^*$	6.5	10.7	15.3
ZrO_2	7.2	11.2	15.9

* Примечание. Присутствие небольшого количества SiO_2 после спекания при 1300°C .

спекаемостью. Кроме того, армирующую роль играет оксид циркония, как было отмечено в работе [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, где мольная доля $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0, были получены спеканием высокодисперсных порошков в интервале температур 1000–1300°C (по 24 ч на каждом этапе). Использование наноразмерных порошков-прекурсоров, позволяющих улучшить их спекаемость, дало возможность получить керамические образцы с высокой микротвердостью (до ~18 ГПа). Такие характеристики авторы связывают с наличием и дополнительным появлением в результате частичного разложения циркона оксида циркония, играющего роль спекающей добавки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

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. 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.
7. 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.
8. Burakov B.E., Anderson E.B., Zamoryanskaya M.V., Yagovkina M.A., Strykanova E.E., Nikolaeva E.V. Synthesis and study of ^{239}Pu -doped ceramics based on zircon, $(\text{Zr,Pu})\text{SiO}_4$, and hafnon, $(\text{Hf,Pu})\text{SiO}_4$ // Mat. Res. Soc., Sym. Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV. 2001. V. 663. P. 307–313.
9. Hanchar J.M., Burakov B.E., Zamoryanskaya M.V., Garbuzov V.M., Kitsay A.A., Zirlin V.A. Investigation of Pu incorporated into zircon single crystal // Mat. Res. Soc., Symp. Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII. 2004. V. 824. P. 225–229.
10. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. Article number 2638 (45 p.)
11. Анциферов В.Н., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Крохалева Е.Г. Влияние нанодисперсного диоксида циркония на процессы консолидации и свойства цирконовой кепамики // Новые огнеупоры. 2011. № 4. С. 35–38.
12. Ding Y., Jiang Z., Li Y., Tang Y., Li J., Dong X., Dan H., Yang Y., Duan T. Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon ($\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$) composite ceramics by a hydrothermal-assisted sol-gel process // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 2190–2196.
13. Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y. Zircon-zirconia ($\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$) dense ceramic composites by spark plasma sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 4. P. 787–793.
14. 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.
15. Thandalam S.K., Ramanathan S., Sundarajan S. Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles (ZrSiO_4) reinforced Metal Matrix Composites (MMCs): A review // J. Mater. Res. Tech. 2015. V. 4. № 3. P. 333–347.

16. Мезенцева Л.П., Кручинина И.Ю., Осипов А.В., Уголков В.Л., Попова В.Ф., Лапенков А.Ю. Влияние особенностей синтеза на физико-химические свойства нанопорошков и керамических образцов ортофосфатов РЗЭ // Физ. хим. стекла. 2015. Т. 41. № 6. С. 903–907.
17. Fedorenko N.Y., Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Ugolkov V.L., Khamova T.V., Zdravkov A.V., Kalinina M.V., Shilova O.A., Mjakin S.V. Comparative study of zirconia based powders prepared by co-precipitation and in a microreactor with impinging swirled flows // Ceram. Int. 2022. V. 49. № 9. P. 13006–13013.
18. Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol–gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO_4 with Y_2O_3 and ZrO_2 additions // J. Sol–Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. № 2. P. 427–441.
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 SiO_2 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. 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.
23. Kwon S.Y., Jung I.-H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO – ZrO_2 and SiO_2 – ZrO_2 systems // J. Europ. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО
ГИБРИДНОГО ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО БОРАТА
 $K[B_5O_6(OH)_4][V(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$

© 2023 г. В. А. Юхно^{1, *}, Д. О. Чаркин^{2, 3}, С. Н. Волков^{1, 3}, Л. С. Манелис^{2, 3},
А. Н. Гостева⁴, С. М. Аксенов³, Р. С. Бубнова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 190034 Россия

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

³Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ
“Кольский научный центр РАН”, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

⁴Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
ФИЦ “Кольский научный центр РАН”,
мкр. Академгородок, д. 26А, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

*e-mail: yukhno.valentina@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Кристаллы нового гибридного органо-неорганического бората $K[B_5O_6(OH)_4][V(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$ (**1**) получены из водного раствора и охарактеризованы методами монокристаллической рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Соединение **1** кристаллизуется в триклинной сингонии ($a = 10.1567(4)$, $b = 11.9941(6)$, $c = 17.1893(9)$ Å, $\alpha = 75.280(4)$, $\beta = 79.406(4)$, $\gamma = 88.531(4)^\circ$, $V = 1990.270369$ Å³, пр. гр. $P-1$; $R_1 = 0.058$). В структуре присутствуют группы $[K(C_{10}H_{20}O_5)]^+$, которые ведут себя как “гидрофобные” темплаты для неорганической части, состоящей из анионов $B_5O_6(OH)_4^-$ и нейтральных молекул $V(OH)_3$.

Ключевые слова: бораты, 15-краун-5, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132665123600255, EDN: YVZOXU

ВВЕДЕНИЕ

Бораты на сегодняшний день являются перспективным классом соединений в самых разных областях науки и техники. Разнообразие структурных мотивов боратов, а также возможность применения их в качестве нелинейно-оптических, люминесцентных, полупроводниковых материалов вызывает высокий интерес к этому классу соединений [1–5]. Структурное разнообразие боратов выигрывает от способности атомов бора принимать либо тригональную, либо тетраэдрическую конфигурацию для образования основных BO_3 , BO_4 и производных групп, что дает возможность для структурного дизайна.

Большинство простых боратов на данном момент изучено, а те, сведения о которых отсутствуют, как правило, не могут быть получены в виде, пригодном для комплексной диагностики и последующего использования. Поэтому сегодня поиск новых фаз с ценными свойствами постепенно сместился в область более сложных составов, или

соединений, синтез которых на сегодняшний день стал возможен благодаря прогрессу в инструментальных возможностях.

В настоящее время возрастает интерес к боратам с органическими темплатами как к способу создания более сложных боратных (поли) анионов. Данный тип соединений в основном получают из растворов, поэтому наиболее стабильные в растворе частицы чаще всего встречаются в кристаллах. Согласно работе [6], подавляющее большинство органических боратов, полученных из раствора, содержат пентаборат(1-) анион, который, по-видимому, является наиболее стабильным боратным анионом в растворе.

Краун-эфиры оказались уникальными лигандами во многих аспектах [7]. В неорганической и металлоорганической химии известно, что краун-эфиры координируют практически все типы катионов металлов. Из-за их сильного хелатирующего эффекта даже катионы щелочных металлов могут быть прочно координированы. Из катионов щелочных металлов, K^+ может быть прочно связан в растворе почти всеми краун-эфирами в результате благоприятного хелатного угла внутри пятичленного кольца [6, 8]. В настоящей работе мы представляем данные о синтезе и кристаллическом строении пентабората калия на основе 15-краун-5 эфира, $K[B_5O_6(OH)_4][V(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$ (**1**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. В качестве исходных реагентов использовали тетрагидрат пентабората калия, борную кислоту, 15-краун-5 (чистота более 99.5%). Реактивы $KB_5O_8(OH)_4(H_2O)_2$, H_3BO_3 и 15C5, взятые в соотношении $1 : n : m$ ($n = 0-5$, $m = 1, 2$), растворяли в дистиллированной воде, нагревали до кипения до уменьшения объема раствора в два раза и выпаривали при комнатной температуре для кристаллизации. Небольшие прозрачные, хорошо ограненные кристаллы образовывались после нескольких недель кристаллизации в основном при $m = 2$ или $n > 2$.

Рентгеноструктурный анализ. Оптически прозрачные монокристаллы подходящего качества были отобраны с использованием оптического поляризационного микроскопа и приклеены на стеклянную нить. Монокристалльный рентгенодифракционный эксперимент был проведен на четырехкружном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (излучение MoK_α). В интенсивности рефлексов вводили поправку на поляризацию и фактор Лоренца, поправка на поглощение была введена методом multi-scan [9]. Кристаллическая структура **1** была решена методом “charge-flip” [10] в триклинной сингонии (пр. гр. $P-1$) и уточнена до $R_{obs} = 0.058$, $wR_{all} = 0.169$ с использованием программы Jana2006 [11].

Кристаллографические данные, детали экспериментов и уточнения приведены в табл. 1¹.

Инфракрасная спектроскопия. Измерения выполнены с использованием спектрометра Nicolet 6700 FT-IR (Thermo Fisher Scientific Inc., Hillsboro, OR, USA, 2010), в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$. Спектр соединения **1** в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ приведен на рис. 1, соотнесение полос в табл. 2.

Первоначально для съемки нулевой линии спектра была использована таблетка, состоящая из смеси KBr и образца-носителя. В качестве носителя была использована стеклянная игла диаметром ~ 0.1 мм, покрытая эпоксидной смолой слоем ~ 0.2 мм. Относительно этой линии была записана таблетка, полученная смешением KBr и монокристалла **1**, который был нанизан на стеклянную иглу. Далее вся система была покрыта слоем эпоксидной смолы. Затем с помощью программного обеспечения Zair 3.5 из первого спектра был вычтен второй.

¹ Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 2255618; deposit@ccdc.cam.ac.uk или <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия эксперимента для $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$

Химическая формула	$K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$
<i>M</i> _r	839.4
Сингония, пространственная группа	Триклинная, <i>P</i> -1
Температура (К)	293
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10.1567 (4), 11.9941 (6), 17.1893 (9)
α, β, γ (°)	75.280 (4), 79.406 (4), 88.531 (4)
<i>V</i> (Å ³)	1990.27 (17)
<i>Z</i>	2
Излучение	MoK _α
μ, (мм ⁻¹)	0.23
Размер кристалла (мм)	0.05 × 0.02 × 0.01
Дифрактометр	XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix
Измеренные, независимые и наблюдаемые [<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)] рефлексy	44499, 12483, 2320
<i>R</i> _{int}	0.0143
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.776
<i>R</i> [<i>F</i> > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.058, 0.169, 1.00
Число рефлексов	12483
Число параметров	443

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данный борат относится к соединениям с полианионами, содержащими несколько типов анионов. Такие бораты встречаются относительно редко. Комплексообразова-

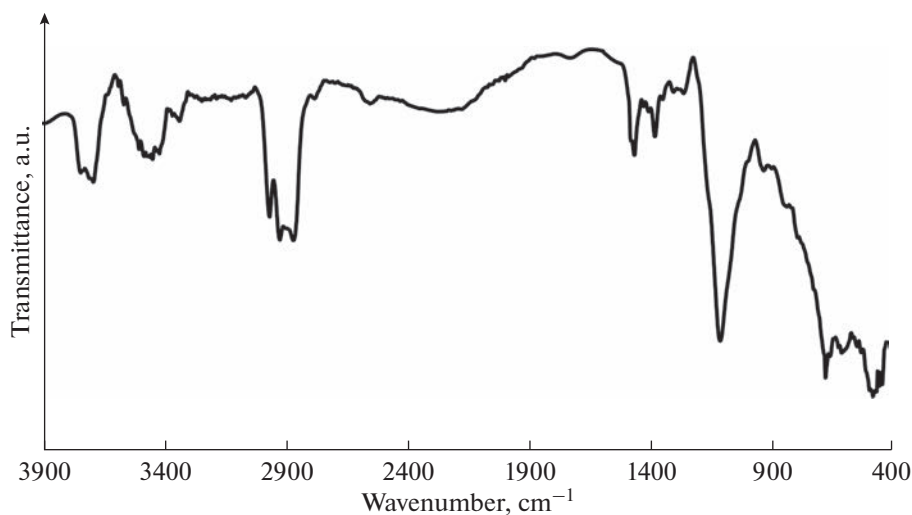
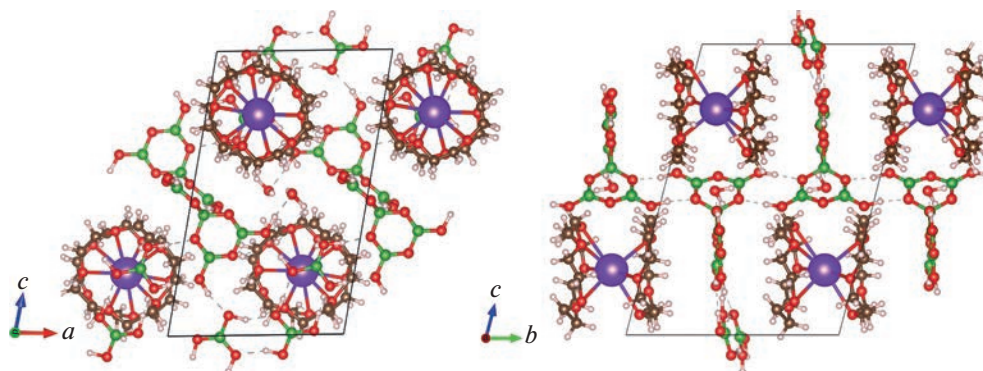
**Рис. 1.** ИК спектр $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$.

Таблица 2. Соотнесение полос ИК спектра $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$

Отнесение	Частота, cm^{-1}
$\nu_{as}[OH^-] + \nu_s[OH^-]$	3420
$\nu_{as}[CH_2]$	2968, 2929
$\nu_s[CH_2]$	2871
$\nu_s[B_{[3]}-O]$	1374
$\nu_{as}[B_{[3]}-O]$	1341
$\omega[CH_2]$	1299
$\delta[B-O-H]$	1256
$\nu[C-O], \nu_{as}[B_{[4]}-O]$	1106
$\nu_s[C-O-C] + \nu[C-C]$	930

ние катиона калия двумя лигандами 15-краун-5 в структуре **1** приводит к образованию “сэндвич-структуры”, в которой калий расположен между двумя молекулами краун-эфира (рис. 2). Координационная сфера катиона калия полностью насыщена (длины связей K–O 2.96–3.26 Å). В структуре присутствует один симметрично независимый атом калия, две независимые молекулы 15-краун-5, одна независимая пентаборатная группа, две независимые нейтральные молекулы $B(OH)_3$ и одна независимая молекула воды.

Согласно современным дескрипторам боратных анионов [12, 13], полианион данного M-0D-7B-бората, который содержит три независимых группы – пентаборатной группы и двух треугольников $B(OH)_3$, можно обозначить как $7B:6\Delta 1\square:(2\Delta\square)-\langle 2\Delta\square\rangle, \Delta, \Delta$, где Δ и $\square$ представляют $B\phi_3$ ($\phi = O, OH$) треугольник и BO_4 тетраэдр соответственно. Длины связей $B\square-O$ изменяются в диапазоне 1.449(4)–1.481(4) Å, $B^\Delta-O$ 1.339(4)–1.386(5) Å. Средняя длина связи в BO_3 (1.365 Å) и BO_4 (1.471 Å) ожидаемо близки средним значениям (1.370 и 1.476 Å соответственно) [14]. Все средние длины связей, в том числе с атомами водорода, хорошо согласуются со средними значениями в других пентаборатах, содержащих ту же анионную группу $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ [15] α and β - $Cs[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ [16, 17], и $Rb[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ [18]. Взаимодействия с неорганической частью слабые и нековалентные (электростатические и ван-дер-ваальсовы). Наличие дополнительных нейтральных молекул борной кислоты обусловлено


Рис. 2. Кристаллическая структура $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$ в проекциях *sa* и *sb*.

тем, что катионные частицы $K(C_{10}H_{20}O_5)^{2+}$ довольно объемные, неорганической части структуры требуются более крупные линкеры с водородными связями, а именно молекулы борной кислоты. Ранее сообщалось о включении дискретных частиц $H_2BO_3^-$ в боратные каркасы, например в $[ThB_5O_6(OH)_6][VO(OH)_2] \cdot 2.5H_2O$ [19], синтезированного при относительно низких температурах. Согласно литературным данным [6], низкотемпературные (т.е. ниже температуры кипения воды при атмосферном давлении) синтезы боратов из водных растворов в основном дают стабильный пентаборатный анион $B_5O_6(OH)_4^-$, который подвергается дальнейшей конденсации либо при более высоких температурах (в гидротермальных условиях или с применением флюса), либо в присутствии водопоглощающих агентов, которые образуют сильные гидраты или подвергаются гидролизу (например, амиды или нитрилы) и не образуют сильно-кислых или основных соединений, которые могли бы повлиять на боратные анионы. В нашем эксперименте растворы сначала нагревали до кипения, а после нескольких недель выдерживания при температуре окружающей среды происходила кристаллизация. Вероятно, что энергия решетки кристаллов, построенных из слабых водородных сетей и упаковки объемных частиц, будет довольно низкой, что также может объяснить длительное время кристаллизации. Очевидно, необходимы дополнительные эксперименты, в том числе при повышенных температурах, для выявления структурных тенденций образования различных боратных анионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получен и структурно охарактеризован новый пентаборат на основе 15-краун-5 эфира, $K[B_5O_6(OH)_4][B(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$. Корректность определения кристаллической структуры подтверждена данными ИК-спектроскопии. Мы не исключаем возможность получения в будущем других боратов, темплатированных краун-эфирами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-73-00026 и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Becker P.* Borate materials in nonlinear optics // *Advanced Materials*. 1998. V. 10. № 13. P. 979–992.
2. *Chen C., Sasaki T., Li R., Wu Y., Lin Z., Mori Y., Kaneda Y.* Nonlinear optical borate crystals: Principles and applications // *John Wiley & Sons*, 2012.
3. *Mutailipu M., Pan S.* Emergent deep-ultraviolet nonlinear optical candidates // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. V. 59. № 46. P. 20302–20317.
4. *Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S.* Borates: a rich source for optical materials // *Chemical Reviews*. 2020. V. 121. № 3. P. 1130–1202.
5. *Sasaki T., Mori Y., Yoshimura M., Yap Y.K., Kamimura T.* Recent development of nonlinear optical borate crystals: key materials for generation of visible and UV light // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2000. V. 30. № 1–2. P. 1–54.
6. *Steed J.W.* First- and second-sphere coordination chemistry of alkali metal crown ether complexes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2001. V. 215. № 1. P. 171–221.
7. *Fabrizzi L.* Cryptands and cryptates // *World Scientific: Hackensack, NJ*. 2018. P. 1–9.
8. *Cole M.L., Jones C., Junk P.C.* Ether and crown ether adduct complexes of sodium and potassium cyclopentadienide and methylcyclopentadienide-molecular structures of $[Na(dme)Cp]^\infty$, $[K(dme)0.5Cp]^\infty$, $[Na(15-crown-5)Cp]$, $[Na(18-crown-6)CpMe]$ and the “naked Cp^- ” complex $[K(15-crown-5)2][Cp]$ // *Dalton Transactions*. 2002. № 6. P. 896–905.
9. *Rigaku Oxford Diffraction*, CrysAlisPRO Software System, Version 1.171.41.104a. 2021. Rigaku Corporation, Oxford, UK.

10. *Palatinus L., Chapuis G.* SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions // *J. Appl. Cryst.* 2007. V. 40. P. 786.
11. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General Features // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2014. V. 229 (5). P. 345–352.
12. *Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry // *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 2013. V. 228. № 9. P. 395–428.
13. *Burns P.C., Grice J.D., Hawthorne F.C.* Borate minerals; I. Polyhedral clusters and fundamental building blocks // *The Canadian Mineralogist.* 1995. V. 33. № 5. P. 1131–1151.
14. *Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D.* The crystal chemistry of boron // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 1996. V. 33. № 1. P. 41–115.
15. *Ashmore J.P., Petch H.E.* Hydrogen positions in potassium pentaborate tetrahydrate as determined by neutron diffraction // *Canadian Journal of Physics.* 1970. V. 48. № 9. P. 1091–1097.
16. *Penin N., Seguin L., Gerand B., Touboul M., Nowogrocki G.* Crystal structure of a new form of $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and thermal behavior of $\text{M}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M= Cs, Rb, Tl) // *Journal of alloys and compounds.* 2002. V. 334. № 1–2. P. 97–109.
17. *Behm H.* Structure determination on a twinned crystal of cesium pentaborate tetrahydrate, $\text{Cs}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.* 1984. V. 40. № 7. P. 1114–1116.
18. *Behm H.* Rubidium pentaborate tetrahydrate, $\text{Rb}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications.* 1984. V. 40. № 2. P. 217–220.
19. *Wang S., Alekseev E.V., Diwu J., Casey W.H., Phillips B.L., Depmeier W., Albrecht-Schmitt T.E.* NDTB-1: A Supertetrahedral Cationic Framework That Removes TcO_4^- from Solution // *Angewandte Chemie.* 2010. V. 122. № 6. P. 1075–1078.

АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ОКСОБОРАТА ВАРВИКИТА

© 2023 г. Я. П. Бирюков¹, *, Р. С. Бубнова¹, С. К. Филатов²¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, 199034 Россия²Санкт-Петербургский государственный университет
Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, 199034 Россия

*e-mail: y.p.biryukov@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

В настоящей работе оксоборат переходных металлов варвикит ($\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}$) $\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ впервые исследован методом порошковой терморентгенографии в интервале температур от 93 до 513 К. Выявлен резко анизотропный характер термического расширения. Приводится структурная трактовка механизма расширения как с позиций вклада катионных, так и оксоцентрированных полиэдров.

Ключевые слова: оксоборат, варвикит, фазовые переходы, кристаллическая структура, термическое расширение, терморентгенография

DOI: 10.31857/S0132665123600231, **EDN:** OMVJEZ

ВВЕДЕНИЕ

Варвикит – природный оксоборат с идеализированной формулой $M^{2+}M^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (M^{2+} – Fe, Mg, M^{3+} – Fe, Ti, Cr, Al), на основе которого получено большое количество синтетических аналогов разного состава, обладающих важными функциональными свойствами, главным образом магнитными и ферроэлектрическими [1–3]. Известно, что синтетический железосодержащий варвикит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$, или Fe_2BO_4 , обладает двумя полиморфными модификациями: низкотемпературной со структурой “искаженного” варвикита (#88453-ICSD, моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, $a = 3.1688(1)$, $b = 9.3835(3)$, $c = 9.2503(3)$ Å, $\beta = 90.220(1)^\circ$, $V = 275.05$ Å³, $Z = 4$) и высокотемпературной со структурой варвикита (#88454-ICSD, ромбическая сингония, пр. гр. $R\bar{m}cs$, $a = 3.1779(1)$, $b = 9.3945(1)$, $c = 9.2495(1)$ Å, $V = 276.14$ Å³, $Z = 4$) [4]. В работе [5] методом терморентгенографии была экспериментально установлена температура структурного фазового перехода (327–347 К) для синтетического бората $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$. Этот переход определялся по изменению угла моноклинности β , значения которого с температурой изменялись от 90.2° (моноклинная модификация) до 90° (ромбическая модификация). Однако, моноклинная модификация на настоящий момент неизвестна для природных варвикитов. В работе [5] мессбауэровские эксперименты $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ были выполнены до температур 650 К, где было выявлено, что при температурах ниже 155 К борат упорядочен ферромагнитно, при этом атомы Fe^{2+} и Fe^{3+} заселяют две соответствующие неэквивалентные позиции $M2$ и $M1$ в соотношении 1 : 1. Природный варвикит встречается в различных типах месторождений, одним из наиболее известных в России является Титовское борное месторождение (хр. Тас-Хаяхта, Полярная

Якутия), богатое на проявление боратов с высоким содержанием железа, таких как вонсенит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, людвигит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$, халсит $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}_2$ и, собственно, варвикит, идеализированная формула которого была рассчитана по данным химического анализа как $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ [6]. Кристаллическая структура варвикита сложена изолированными треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$, ионы M^{2+} и M^{3+} , находящиеся в соответствующих двух неэквивалентных позициях $\text{M}2$ и $\text{M}1$, координированы шестью атомами кислорода. Эти октаэдры слагают разнонаправленные ленты, лежащие в плоскости bc . В структуре варвикита были также выделены оксоцентрированные тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$ [7].

Ранее нашей группой широким комплексом методов были исследованы другие бораты переходных металлов, преимущественно железосодержащие. Так, в синтетических боратах — тригональном FeBO_3 и ромбическом Fe_3BO_6 [8–10] — на основании данных взаимодополняющих методов терморентгенографии и термомессбауэровской спектроскопии были установлены температуры обратимых магнитных фазовых переходов типа “антиферромагнетик $\leftrightarrow$ парамагнетик”, которые проявляются как изломы, или особые точки на температурных зависимостях параметров ячейки. Их учет приводит к обнаружению скачкообразного изменения коэффициентов термического расширения, что согласуется с термодинамикой фазовых переходов второго рода о скачкообразном изменении производных второго порядка [11]. Были исследованы природные ромбические вонсенит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Al}_2)(\text{BO}_3)\text{O}_2$ [12, 13] и азопроит $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})(\text{BO}_3)\text{O}_2$ [14], а также моноклинный халсит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Al})(\text{BO}_3)\text{O}_2$ [12, 13]. По данным магнитометрии и термомессбауэровской спектроскопии было установлено, что эти оксобораты демонстрируют очень сложное магнитное поведение с температурой — выявлены каскады магнитных переходов, определены их критические температуры. По данным терморентгенографии, эти магнитные переходы сопровождаются аномалиями в зависимостях параметров элементарной ячейки и скачкообразным изменением коэффициентов термического расширения оксоборатов вблизи критических температур. До температур 120 К вонсенит и халсит демонстрируют отрицательное и близкое к нулевому линейное и объемное термическое расширение, что позволило впервые рассмотреть эти структурные типы как перспективные для создания на их основе магнитострикционных материалов для приложений спинтроники и MRAM-памяти для суперкомпьютеров. В данном контексте исследование оксобората варвикита $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ является логическим продолжением предшествующих работ.

В настоящей работе варвикит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (Титовское месторождение, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия, Россия) впервые был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции в широком интервале температур ($93 \leq T \leq 513$ К) с целью обнаружения и описания фазовых переходов, установления их температурных границ, расчета коэффициентов термического расширения и структурной трактовки расширения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал. Для исследований использовался природный образец варвикита состава $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ (Титовское месторождение, хр. Тас-Хаяхта, Полярная Якутия, Россия). Поликристаллические образцы оксобората использовались для экспериментов по порошковой рентгенографии при комнатной, низких и высоких температурах.

Методы исследования. Фазовый состав определялся с привлечением метода рентгенофазового анализа (РФА). Порошковые дифракционные данные получали с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II (геометрия “на отражение”) с излучением

CoK_α ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) со следующими параметрами: диапазон углов 2θ варьировался от 5° до 85° , шаг был равен 0.02° , скорость 2 град/мин . Проба для эксперимента готовилась с использованием гексановой суспензии. Фазовый состав определялся в интегрированном программном комплексе PDXL с использованием международной базы порошковых рентгенодифракционных данных ICDD (PDF-2 2016).

Терморентгенографический эксперимент выполнялся на дифрактометре Rigaku Ultima IV с термоприставкой R-300 (геометрия “на отражение”) с излучением CoK_α со следующими параметрами: диапазоны температур от 93 до 513 К, шаг по температуре — от 5 до 20 К, углы 2θ — от 5° до 90° , низкотемпературные эксперименты проводились в атмосфере низкого вакуума и охлаждения азотом.

Обработка данных терморентгенографии методом Ритвельда, аппроксимация температурных зависимостей параметров элементарной ячейки, расчет и визуализация главных значений тензора термического расширения выполнялись в программном комплексе RietToTensor [15].

Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (РФА). По результатам рентгенофазового анализа образец содержал фазу ромбического варвикита (#88454-ICSD) и примесную фазу гематита Fe_2O_3 (# 23813-ICSD), оцененную методом Ритвельда как примерно 10 вес. %. Более гомогенную пробу отобрать не представлялось возможным вследствие того, что варвикит образует тонкие удлиненные призматические кристаллы очень малых размеров, при этом встречается в сростании с гематитом, что затрудняет разделение этих фаз друг от друга. Однако такое количество примеси допустимо для исследования термического поведения фазы варвикита.

Низко- и высокотемпературная терморентгенография (93–513 К). На рис. 1 представлены рентгенограммы, собранные в температурном диапазоне от 93 до 513 К. Как видно, с ростом температуры каких-либо изменений на дифракционных картинах не наблюдается, как и не наблюдается роста пиков каких-либо новых фаз, т.е. соединение не претерпевает фазовые переходы 1 рода во всем диапазоне температур исследования.

Поскольку в литературе для синтетического варвикита $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ описан структурный фазовый переход от моноклинной к ромбической модификации [5], то в настоящей работе проверялась эта гипотеза для природного варвикита: при уточнении экспериментальных данных методом Ритвельда были использованы обе структурные модели моноклинного и ромбического варвикита во всем диапазоне температур. Однако, в исследуемом природном варвиките при использовании моноклинной модели угол β , равный 90.2° , изменялся в интервале температур 93–513 К на 0.01° , и не стремился к 90° , что подтверждается в том числе и литературными данными о том, что данный фазовый переход не происходит в природном варвиките $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$, возможно, за счет наличия примесных катионов в его составе, главным образом магния. Так, при уточнении кристаллографических параметров использовалась модель ромбического варвикита (# 88454-ICSD).

На рис. 2 приведены графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры (93–513 К), из которого видно, что с температурой параметры ячейки изменяются нелинейно.

Кроме того, вблизи температуры 170 К наблюдается слабый излом, или особые точки на параметрах и на объеме ячейки V (рис. 3).

Согласно литературным данным [5], в варвиките при температуре ниже 155 К наблюдается переход из ферромагнитного в парамагнитное состояние. Опыт наших

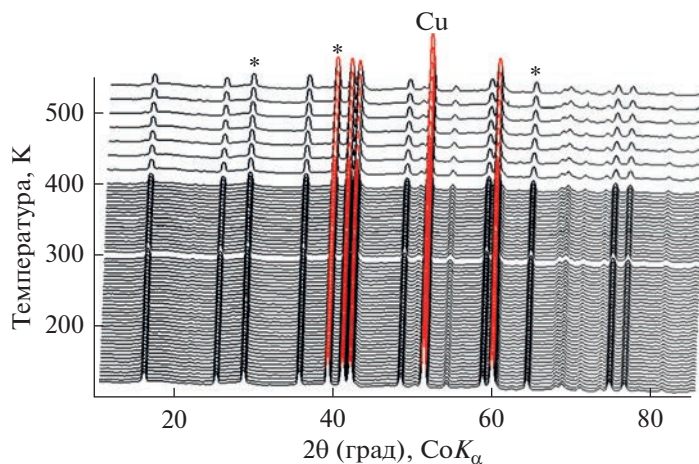


Рис. 1. Фрагмент 3D-изображения рентгенограмм варвикита (фаза гематита указана звездочками, пик материала медной подложки – Cu).

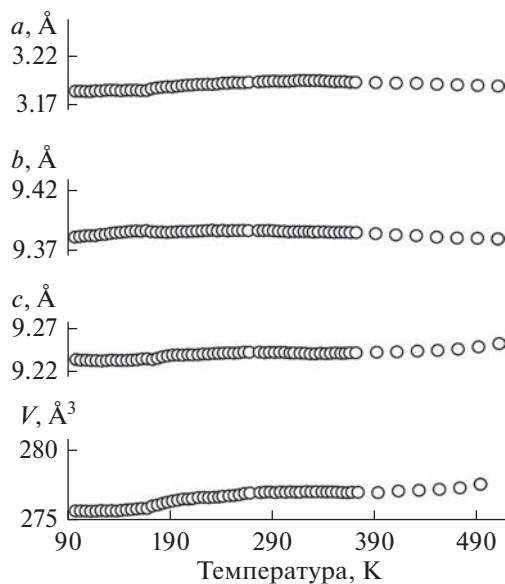


Рис. 2. Температурные зависимости параметров ромбической ячейки варвикита.

предшествующих работ по изучению магнитных переходов в боратах и оксидах как по данным прямых методов, так и по данным терморентгенографии [8–10, 12–14, 17] показывает, что такие фазовые переходы второго рода обнаруживаются как точки перегиба, или особые точки на температурных зависимостях параметров ячейки. Однако в случае с исследуемым варвикитом для аппроксимации параметров ячейки в двух интервалах данных только терморентгенографии недостаточно, поскольку необходимы измерения комплексом прямых методов, таких как мессбауэровская спектроскопия и магнитометрия в широком интервале температур, что планируется выполнить в будущем.

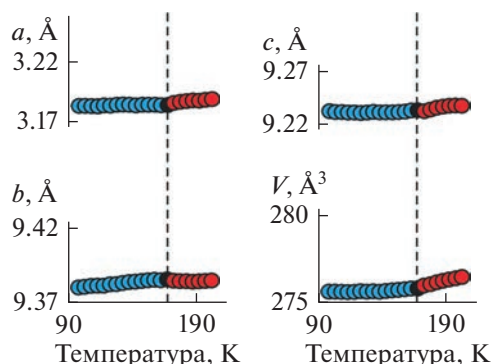


Рис. 3. Температурные зависимости параметров и объема ячейки варвикита в увеличенном масштабе.

Таким образом, температурные зависимости параметров и объема ячейки варвикита были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале 93–513 К. Уравнения аппроксимации приведены в табл. 1. Рассчитанные коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 2.

Термическое расширение. Доминирующую роль в анизотропии термического расширения в интервале температур от 93 до примерно 400 К играет вклад предпочтительной ориентировки борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]$ (рис. 4а) — в плоскости их нахождения bc , где находятся прочные связи В–О со средней длиной связи 1.39 Å, термическое расширение минимально ($\alpha_b = 4.4(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 3.6(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 93 К), а вдоль оси a , перпендикулярной плоскости нахождения треугольников — максимально ($\alpha_a = 22.3(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 93 К) (табл. 3), что соответствует основным принципам термосталлохимии боратов с треугольными радикалами [18]. Кроме того, выше 270 К начинает проявляться отрицательное линейное расширение вдоль направления b ($\alpha_b = -0.3(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 273 К).

С точки зрения вклада анионоцентрированных полиэдров, в структуре варвикита можно увидеть, что вдоль направления a также вытянуты изолированные друг от друга цепочки, сложенные связанными через общие ребра $M1-M1$ оксоцентрированными тетраэдрами $[\text{O}1M_4]$ (рис. 4б) со средней длиной связи $\langle \text{O}-M \rangle$ 2.03 Å. Присутствие этих оксоцентрированных полиэдров также позволяет описать механизм термического расширения — вдоль направления протяженности цепочек, соответствующего кристаллографической оси a , термическое расширение максимально.

Выше температур 400 К в термическом расширении начинает преобладать затухающий характер вдоль направлений a и b вплоть до отрицательного расширения как по этим направлениям ($\alpha_a = -1.1(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = -6.3(6) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 513 К), так и объемного ($\alpha_V = -3.1(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при 513 К), что связано со сжатием структуры в

Таблица 1. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки варвикита (93–513 К)

Уравнение $l(t) = l_0 + l_1 t + l_2 t^2$			
$a(t)$, Å	$b(t)$, Å	$c(t)$, Å	$V(t)$, Å ³
$3.1736(1) + 0.0000901(7)t - 0.000000092(1)t^2$	$9.3774(1) + 0.0000650(6)t - 0.000000122(1)t^2$	$9.2292(2) + 0.0000321(2)t + 0.000000006(2)t^2$	$274.66(2) + 0.0107(1)t - 0.0000114(2)t^2$

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения варвикита при некоторых температурах

α (10^{-6} K^{-1})	Температура, К					
	93	173	273	373	473	513
$\alpha_a = \alpha_{11}$	22.3(2)	18.1(1)	12.2(5)	6.5(9)	0.7(2)	-1.1(1)
$\alpha_b = \alpha_{22}$	4.4(5)	2.3(3)	-0.3(2)	-2.9(3)	-5.5(5)	-6.3(6)
$\alpha_c = \alpha_{33}$	3.6(1)	3.7(8)	3.9(4)	4.1(7)	4.1(1)	4.2(1)
α_V	30.7(3)	24.1(2)	15.8(1)	7.5(2)	-0.7(3)	-3.1(3)

этих направлениях, что, в свою очередь, может быть обусловлено началом окисления ионов Fe^{2+} . В структуре варвикита эти ионы заселяют кристаллографическую позицию $M2$ со средней длиной связи $\langle M2-O \rangle = 2.12 \text{ \AA}$. Известно, что радиус железа $r_{\text{ion}}(\text{VI}\text{Fe}^{3+})$ меньше, чем $r_{\text{ion}}(\text{VI}\text{Fe}^{2+})$ [19], в связи с чем с ростом температуры длины связи в октаэдрах $[M^{2+}O_6]$ в процессе окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ будут сокращаться, что экспериментально подтверждалось нами на примере других оксоборатов железа смешанной степени окисления в работах [12, 13], где температуры окисления были определены прямым методом мессбаэровской спектроскопии как примерно 450–500 К. Принимая во внимание тот факт, что в ряде работ [12, 13, 18, 20] было экспериментально показано, что связи бор–кислород в широком интервале температур изменяются очень слабо, одним из способов реализации такого расширения может являться деформация структуры варвикита в результате окисления, поскольку данный процесс вовлекает в себя изменение геометрических параметров полиэдров, их искажение и изменение расположения в структуре. Все октаэдры $[MO_6]$ связаны с треугольниками $[BO_3]$ через общие вершины O2, O3 и O4, в результате чего уменьшение длин связей, особенно $M2^{2+}-O4$ в октаэдрах может приводить к изменению угла наклона треугольников, что,

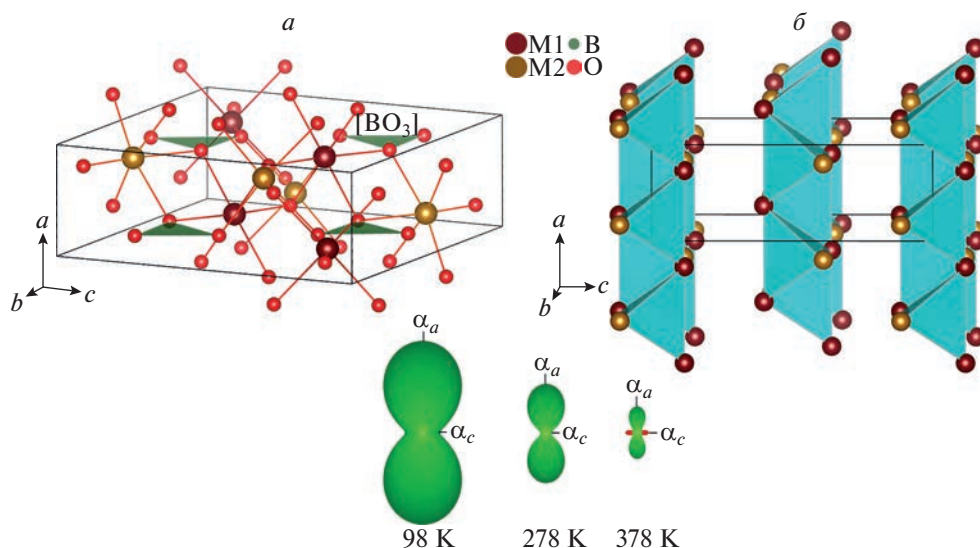


Рис. 4. Кристаллическая структура варвикита, представленная в катионных (а) и оксоцентрированных полиэдрах (б), в проекции на плоскость ac и фигуры коэффициентов термического расширения при некоторых температурах.

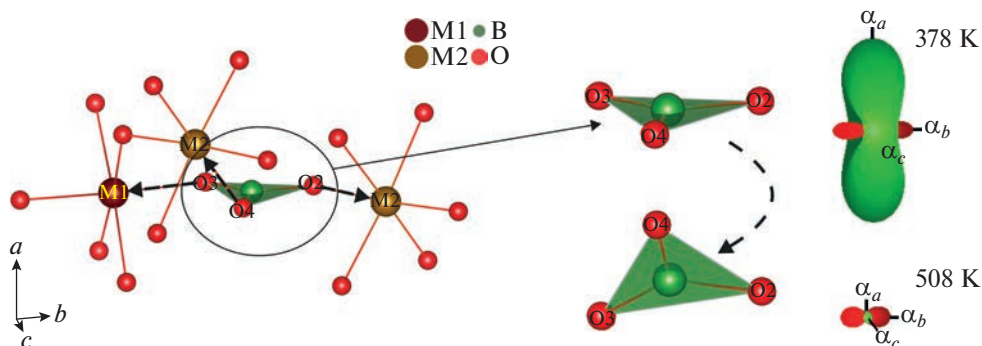


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры варвикита в проекции на плоскость ab и фигуры коэффициентов термического расширения.

в свою очередь, обуславливает изменение характера термического расширения — так, при 513 К наибольшее расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 4.2(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а наименьшее — в перпендикулярном ей направлении ab (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе природный оксоборат варвикит $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Fe}^{3+}(\text{BO}_3)\text{O}$ был исследован методом терморентгенографии в интервале температур 93–513 К. Во всем интервале температур исследования фазовые переходы первого рода не были обнаружены. Механизмы термического расширения были описаны с позиций вклада как катионных, так и оксоцентрированных полиэдров. Так, в интервале температур от 93 до примерно 400 К основной вклад в расширение вносит предпочтительная ориентировка борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]$. Выше 400 К, вероятно, в связи с частичным окислением ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} в термическом расширении начинает преобладать затухающий характер по параметрам a и b вплоть до отрицательного линейного и объемного расширения. Вблизи температуры магнитного фазового перехода, установленной по литературным данным ($\sim 155 \text{ K}$), на температурных зависимостях параметров и объема ячейки обнаружены точки излома, или особые точки. В будущем планируется исследовать варвикит методами мессбауэровской спектроскопии, магнитометрии и рентгеноструктурного анализа (все — в широком интервале температур) с целью проверки существования магнитного фазового перехода и установления его температуры, что впоследствии при аппроксимации параметров ячейки позволит установить, имеет ли место скачкообразное изменение коэффициентов линейного и объемного термического расширения. Учитывая обнаруженные в настоящей работе области с отрицательным (NTE) и близким к нулевому (LTE) термическим расширением (до окисления), можно предположить, что структурный тип ромбического варвикита может являться перспективным для создания магнотрикционных минералоподобных материалов на его основе для приложений спинтроники, элементов памяти для суперкомпьютеров.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана Российским научным фондом (РНФ) (№ 22-77-00038). Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balaev A.D., Bayukov O.A., Vasil'ev A.D., Velikanov D.A., Ivanova N.B., Kazak N.V., Ovchinnikov S.G., Abd-Elmeguid M., Rudenko V.V. Magnetic and electrical properties of $\text{Fe}_{1.91}\text{V}_{0.09}\text{BO}_4$ warwickite // J. of Experimental and Theoretical Physics. 2003. V. 97. P. 989–995.
2. Platonov M.S., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., Bezmaternykh L.N., Moshkina E.M., Trigub A.L., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V., Solovyov L.A., Velikanov D.A., Ovchinnikov S.G. Effect of Fe-substitution on the structure and magnetism of single crystals $\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{BO}_4$ // Journal of Crystal Growth. 2017. V. 475. P. 239–246.
3. Kazak N.V., Belskaya N.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Vasiliev A.D., Sofronova S.N., Eremina R.M., Eremin E.V., Muftakhutdinov A.R., Cherosov M.A., Ovchinnikov S.G. Antiferromagnetism of the cation-ordered warwickite system $\text{Mn}_{2-x}\text{Mg}_x\text{BO}_4$ ($x = 0.5, 0.6$ and 0.7) // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. V. 507. P. 166820.
4. Atfield J. Paul, Clarke John F., Perkins David A. Magnetic and crystal structures of iron borates // Physica B: Condensed Matter. 1992. V. 180–181. № 2. P. 581–584.
5. Shimomura S., Nakamura S., Ikeda N., Kaneko E., Kato K., Kohn K. Structural properties of a mixed valence compound Fe_2BO_4 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. V. 310. № 2. P. 793–795.
6. Руднев В.В. Моноклинные железо-магниево-оксиды боратов гулсвитовой изоморфной серии // ЗВМО. 1996. № 1. С. 89–109.
7. Кривовичев С.В., Филатов С.К., Семенова Т.Ф. Типы катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров $[\text{OM}_4]$ в кристаллических структурах неорганических соединений // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 2. С. 155–174.
8. Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Гончаров А.Г. Синтез и термическое поведение оксобората $\text{Fe}_3\text{O}_2(\text{BO}_4)$ // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 284–290.
9. Бирюков Я.П., Филатов С.К., Вагизов Ф.Г., Зинатуллин А.Л., Бубнова Р.С. Термическое расширение антиферромагнетиков FeBO_3 и Fe_3BO_6 вблизи температуры Нееля // Журн. структурной химии. 2018. Т. 59. С. 2041–2048.
10. Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Дмитриева Н.В., Филатов С.К. Термическое поведение антиферромагнетиков FeBO_3 и Fe_3BO_6 при отрицательных температурах // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. С. 184–188.
11. Ehrenfest P. Phasenumwandlungen im weblichen und erweiterten Sinn, classifiziert nach den entsprechenden Singularitaeten des thermodynamischen Potentiales // Proceedings Royal Acad. Amsterdam. 1933. V. 36. P. 153–157.
12. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Shablinskii A.P., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing $[\text{OM}_4]^{n+}$ and $[\text{OM}_5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis // Acta Cryst. B. 2020. B76. № 4. P. 543–553.
13. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontseva M.S., Pekov I.V. Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions // Acta Cryst. B. 2021. B77. P. 1021–1034.
14. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Cherosov M.A., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study of oxoborate azoproite $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Al})\text{O}_2(\text{BO}_3)$: an in situ temperature-dependent investigation ($5 \leq T \leq 1650$ K) // Acta Cryst. B. 2022. B78. P. 809–816.
15. Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. P. 33–40.
16. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
17. Chezina N., Korolev D., Bubnova R., Biryukov Y., Glumov O., Semenov V. Electronic structure of diluted $\text{SrFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions // J. of Solid State Chemistry. 2019. V. 274. P. 259–264.
18. Bubnova R.S., Filatov S.K. High-Temperature borate crystal chemistry // Zeitschrift Fur Krist. 2013. V. 228. P. 395–428.
19. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.
20. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S. Borates – crystal structures of prospective nonlinear optical materials: high anisotropy of the thermal expansion caused by anharmonic atomic vibrations // Crystals. 2017. V. 7. P. 1–32.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ГРАФЕНА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

© 2023 г. М. В. Тимошенко¹, *, С. В. Балабанов¹, М. М. Сычев^{1, 2}

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

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

*e-mail: timoshe-mikhail@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

В данной работе разработана методика армирования компаунда на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта. Исследованы механические характеристики армированных компаундов. Проведен сравнительный анализ различных методов введения нанонаполнителя в полимерную матрицу. Разработанная методика показывает прирост прочности композиции при сжатии на 50%, а также прочности на растяжение на 20%.

Ключевые слова: термоэластопласт, графен, ТЭП, армирование, физико-механические характеристики, УЗ, ультразвук, распределение

DOI: 10.31857/S0132665123600243, **EDN:** OMVKWX

ВВЕДЕНИЕ

Термопластичные эластомеры (ТЭП) — это гибридные материалы, обычно изготовленные из термопластов и эластомеров, с низкой твердостью относительно других пластиков, которые могут выдерживать большие деформации без разрушения [1–3]. Это специализированные полимеры, которые привлекли интерес научного сообщества благодаря своей уникальной эластичности и термопластичной обрабатываемости [4].

Графен — двумерная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом. Графен имеет гексагональную двумерную кристаллическую решетку, а также обладает большой механической жесткостью.

Углеродные и графитовые волокна не только исследуются, но и применяются как армирующие наполнители в полимерных матрицах, для создания высокими прочностных характеристик, а также повышения твердости и жесткости композитов.

В первых попытках упрочнения термопластов, углеродные частицы были смешаны с полимерами. Даже на малых концентрациях было замечено усиление прочностных характеристик термопластов. Согласно измерениям вязкости расплавов, графен изменяет конформацию макромолекул [5], в результате улучшаются механические характеристики композита.

Эластомеры представляют собой аморфные полимеры, обладающие высокой упругой деформацией и восстанавливающие свою первоначальную форму после снятия деформирующей силы. Они широко используются в современной жизни, особенно в автомобильной промышленности (шины, тормозные системы, шасси, детали инте-

Таблица 1. Влияние степени наполнения графена на прочностные характеристики композита

Показатели	Наполнение графеном, мас. %				
	0	1	2	4	6
Предел прочности при растяжении при 20°C, МПа	1.62	1.81	2.10	2.70	2.92
Удлинение при разрыве при 20°C	182	173	163	176	124
Предел прочности при растяжении при 125°C, МПа	0.86	0.89	1.45	1.43	1.70
Удлинение при разрыве при 125°C	59	50	41	54	47
Прочность на разрыв, кгс/см	7.4	7.6	11.0	11.7	11.9

рьера и т.д.). Во многих случаях для продления срока службы эластомеров и дальнейшего расширения сферы их применения требуется улучшение их механических свойств. Улучшенные механические свойства, такие как прочность сцепления, разрыв и износостойкость, были зарегистрированы для различных наполненных углеродными волокнами эластомеров, включая фторированные эластомеры и каучуки [6].

При добавлении углеродных материалов увеличивается прочность при растяжении и сопротивление деформации при нагружении. Включение нанонаполнителя в эластомеры является перспективным, но недостаточно изученным подходом, который может дать материалы с повышенной износостойкостью и сопротивлением разрыву и в то же время демонстрировать более высокие значения деформации при разрушении.

При введении графена в полимерную матрицу можно значительно улучшить физические свойства полимеров носителей, при весьма небольших нагрузках. На сегодняшний день существует две проблемы, с которыми связано отсутствие промышленного применения графена, как наполнителя. Низкая эффективность современных методов его получения и высокая цена.

По результатам экспериментов, проведенных в [7] на бутадиен-нитрильном каучуке, была установлена зависимость прочностных характеристик от степени наполнения его графеном (табл. 1)

Как видно из табл. 1, значения предела прочности композиционного материала увеличиваются почти в два раза с увеличением содержания графена, а также прочности на разрыв в полтора раза. Это обеспечивает лучшие эксплуатационные характеристики. Прочностные характеристики зависят от локальных центров натяжения, которые, благодаря введению графена, выдерживают большую нагрузку. Чем больше эти значения, тем меньше дефектов в композиционной структуре, и тем больше срок службы готового изделия. Рост значения может быть связан с тем, что частицы графена заполняют объем пустот полимера и тем самым уменьшают количество локальных центров натяжения и, соответственно, снижается вероятность образования трещин в объеме композиционного материала.

Введение графена в матрицу термоэластопласта благотворно влияет на структуру полимера [8]. Микроструктура характеризовалась сканирующей электронной микроскопией и количественно определялась с помощью поляризованной рамановской спектроскопии. Графен был хорошо распределен, и ориентация частиц по сечению отлитых под давлением образцов соответствовала профилю скорости сдвига механизма фонтанного потока. Механические свойства нанокомпозитов были оценены путем испытаний на растяжение, и было обнаружено, что частицы графена способствовали значительному улучшению как по жесткости, так и по прочности.

Таблица 2. Характеристики компаунда

Наименование характеристики	Методика испытания	Значение
Плотность, г/см ³	ISO 2781:2008	0.96
Показатель текучести расплава 190°C 5кг, г/10 мин	ISO 1133-1:2011	15.3
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	ISO 37-2013	2.4
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	ISO 37-2013	5.1
Условная прочность при растяжении, МПа	ISO 37-2013	12.3
Относительное удлинение при разрыве, %	ISO 37-2013	660
Остаточная деформация после разрыва, %	ISO 37-2013	32
Напряжение при 20% сжатия, МПа	ISO 815-1-2019	2.27
Напряжение при 50% сжатии, МПа	ISO 815-1-2019	5.04
Напряжение при 80% сжатии, МПа	ISO 815-1-2019	23.8
Остаточная деформация при сжатии, %	ISO 815-1-2019	18.1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Армирование материала на основе ТЭП является актуальной задачей для дальнейшего развития отрасли, поскольку позволит создавать из него изделия с уникальными полезными свойствами.

Однако армирование в расплаве является очень сложной задачей, поскольку вязкость материала очень высока и требуются большое усилие сдвига и время распределения. В качестве армирующего наполнителя использовался графен марки ГПС производства компании “ПКФ Альянс” с массовым содержанием графена 99.8%, числом слоев от 2 до 5, толщиной от 1.5 до 3.5 нм и диаметром от 1 до 10 мкм.

Рецептура компаунда, использованного для армирования:

СБС Л 7420 — 70 мас. %,

Полистирол общего назначения 525 — 20 мас. %,

Масло базовое VHV-4 — 10 мас. %.

Исследованные физико-механические характеристики представлены в табл. 2.

В данной работе проведено исследование шести различных способов введения нанонаполнителя в матрицу термоэластопласта.

Для изготовления композиции термоэластопласта использовался двухшнековый компаундер Coperion ZSK 18 со шнеками, вращающимися сонаправленно, фильерой диаметром 2 мм и тянущим элементом с резаком для измельчения экструдата. Рабочие температуры использовали от 160 до 180°C, все компоненты подавались через дозатор, работающий по системе “loss in weight”, расплавлялись и перемешивались в материальном цилиндре компаундера благодаря перемешивающим шнековым элементам, далее смесь продавливалась через отверстие фильеры и, проходя через ванну с водой, остывала и нарезалась на гранулы.

Для наливки СБС использовался турбосмеситель Labtech LMX 5-VS в который помещался термоэластопласт и нанонаполненное масло, смесь перемешивалась при 1400 об./мин в течение 20 мин.

Для проведения испытаний изготавливали стандартные лопатки первого типоразмера по ISO37-2013¹, а также цилиндры по ISO 815-1:2019² тип А диаметром 29 мм и

¹ ISO 37-2013 Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of tensile stress-strain properties. Published 2016-01-01. 2014. P. 28.

² ISO 815-1:2019 Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of compression set — Part 1: At ambient or elevated temperatures Published 2019-11-01. 2019. P. 20.

толщиной 12,5 мм. Лопатки вырубались ножом из плоского листа из ТЭП, полученного методом термопрессования при 170°C, цилиндры получались путем прямого термопрессования материала в форму с требуемыми размерами для стандартных испытаний.

Испытания были проведены на разрывной машине Zwick Roell Z5.0 с максимальной силой разрыва 5000 Н. Для лопаток использовалась скорость активного захвата 500 мм/мин при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ по ISO37-2013, а для цилиндров скорость активного захвата была выбрана 10 мм/мин при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ по ISO 815-1:2019 метод D.

Для подготовки дисперсии нанонаполнителя было подготовлено масло в количестве, необходимом для испытания согласно рецептуре, в него добавлен соответствующий процент наполнителя от общей массы, после чего наполнитель размешивался в масле.

Смешение масла с графеном на лопастной мешалке и введение в ТЭП.

В данном способе нанонаполнитель перемешивался в масле в течение 2 ч благодаря лопастной мешалке, далее масло смешивали с СБС, помещали в турбосмеситель. По окончании напитки маслом добавляли полистирол общего назначения (ПСОН) и компаундировали.

Двойное прохождение этапа компаундирования.

Компаунд, полученный первым способом, после гранулирования направлялся повторно для прохождения этапа компаундирования, где он снова плавился, перемешивался, продавливался через фильеру, остужался и гранулировался.

Напитка эластомера маслом и опудривание графеном.

СБС смешивали с маслом в пакете и, не доводя до полного поглощения масла, опудривали смесь графеном и помещали в турбосмеситель до полного поглощения масла. Далее добавляли ПСОН и компаундировали.

Опудривание графеном сухого СБС с последующей напиткой маслом.

Эластомер опудривали графеном, затем добавляли масло и перемешивали в турбосмесителе до полного поглощения масла, далее добавляли ПСОН и компаундировали.

Отдельный ввод графена в ПСОН с последующим смешением с остальными компонентами.

Полистирол опудривали графеном, компаундировали, затем наполненный ПСОН смешивали с остальными компонентами, перемешивали в турбосмесителе и вновь компаундировали.

Смешение масла с графеном в ультразвуке и смешение с остальными компонентами.

Наполнитель смешивали с маслом и помещали в ультразвуковую ванну на 2 ч, далее масло вводили в СБС и перемешивали в турбосмесителе. По окончании напитки маслом добавляли полистирол и компаундировали.

Результаты физико-механических испытаний различных способов смешения приведены в табл. 3.

Также было исследовано влияние технологических параметров компаундирования на физико-механические параметры наполненных термоэластопластов. Были исследованы температурные режимы 150 и 180°C. Для проведения испытания подготавливали смесь СБС с графеном и компаундировали при различных температурах. Результаты физико-механических испытаний приведены в табл. 4.

Исходя из результатов испытаний было принято решение исследовать более расширенно физико-механические характеристики, используя оптимальные технологические параметры в комбинации с ультразвуковым диспергированием нанонаполнителя в масле (табл. 5).

Таблица 3. Физико-механические характеристики исследованных образцов шести различных способов

Наименование показателя	Способ 1		Способ 2		Способ 3		Способ 4		Способ 5		Способ 6	
Наполнение графеном, мас. %	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5	0.1	0.5
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	3.4	3.5	3.4	3.5	3.2	3.0	3.4	3.5	3.2	3.1	2.8	3.7
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	6.2	6.2	6.2	6.2	6.0	6.7	6.2	6.2	5.2	5.7	6.6	6.9
Условная прочность при растяжении, МПа	11.6	11.5	11.6	11.5	11.7	11.2	11.7	11.0	10.7	11.0	12.9	12.6
Относительное удлинение при разрыве, %	630	640	630	640	520	510	520	540	520	540	630	680
Остаточная деформация после разрыва, %	16	16	16	16	18	18	16	19	16	19	20	20

Таблица 4. Физико-механические характеристики исследованных образцов при разных температурах компаундирования

Наименование показателя	Наполнение графеном		
	0%	0.1 мас. % 180°C	0.1 мас. % 150°C
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	1.1	1.2	3.1
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	2.4	3.2	5.7
Условная прочность при растяжении, МПа	15.0	15.2	16.1
Относительное удлинение при разрыве, %	820	720	840
Остаточная деформация после разрыва, %	9	6	6

Таблица 5. Расширенные физико-механические характеристики исследованных образцов

Наименование показателя	0%	0.1 мас. % ГПС	0.25 мас. % ГПС	0.5 мас. % ГПС
ПТР при 190°C, г/10 мин (прогрев 4 мин, груз 5 кг)	15.3	19.2	19.2	18.8
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	2.4	2.4	2.4	2.4
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	5.1	5.5	5.6	5.7
Условная прочность при растяжении, МПа	12.3	14.5	14.1	12.6
Относительное удлинение при разрыве, %	660	640	660	610
Остаточная деформация после разрыва, %	20	20	21	19
Сопротивление раздиру, кН	70	78	72	74
Эластичность по отскоку, % 23°C	45	49	47	47
Потеря объема при истирании по Шоппер—Шлобаху, мм 3 (Метод Б)	105	97	112	117
Потеря объема при истирании по Шоппер—Шлобаху, мм 3 (Метод А)	72	65	69	78
Напряжение при 20% сжатии	2.27	2.22	2.66	1.62
Напряжение при 50% сжатии	5.04	5.88	6.27	4.36
Напряжение при 80% сжатии	23.8	34.4	35.2	28.7

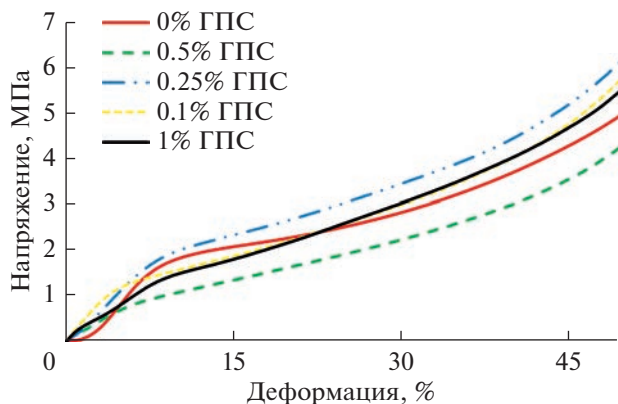


Рис. 1. Деформационные кривые испытания образцов на сжатие до 50% деформации.

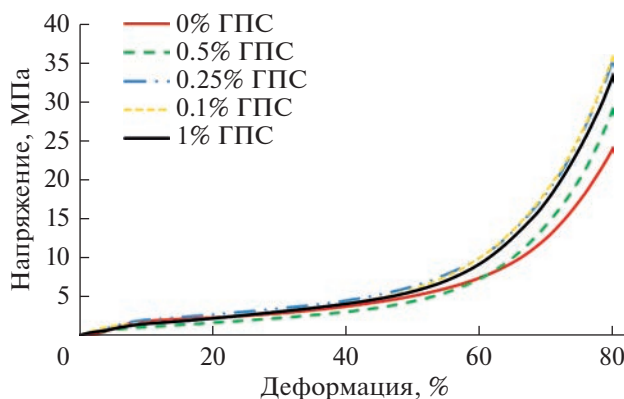


Рис. 2. Деформационные кривые испытания образцов на сжатие до 80% деформации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам испытаний были получены физико-механические характеристики материалов, полученных шестью различными способами смешения компаунда. Установлено, что прочность при растяжении для лопаток, выполненных с ультразвуковой диспергацией нанонаполнителя в масле показывает наилучший результат, однако повышение физико-механических характеристик незначительно, менее 10%.

На рис. 1 и 2 представлены деформационные кривые образцов при сжатии материала. Напряжение при 20% сжатия для материала с наполнением 0, 0.1, 0.25, и 0.5 мас. % составило 2.27, 2.22, 2.66 и 1.62 МПа соответственно, лучший результат показал образец с наполнением 0.25 мас. %, напряжение выше на 50% (рис. 3).

Испытание на сжатие проводилось по трем образцам, далее результат усреднялся, отклонение составило 3%. Испытание на разрыв проводилось по пяти образцам, далее результат усреднялся, отклонение составило 5%. Данное отклонение указано на рис. 3 и 4 диапазоном возможных значений.

Напряжение при одинаковом удлинении у материала с содержанием 0.25 мас. % графена выше по всей длине деформационной кривой, напряжение при сжатии на

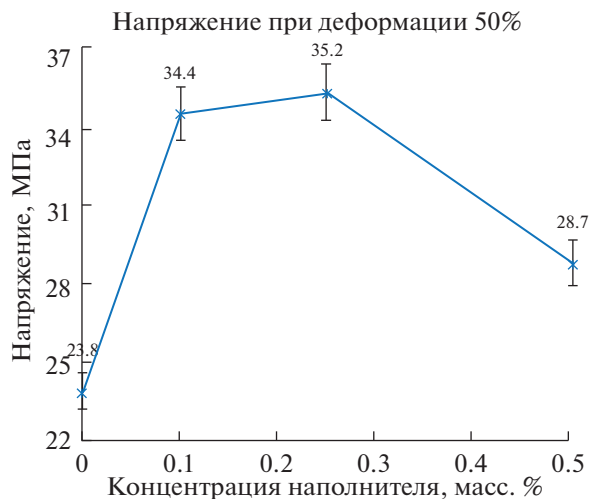


Рис. 3. Зависимость напряжения при 50% деформации сжатия от концентрации наполнителя.

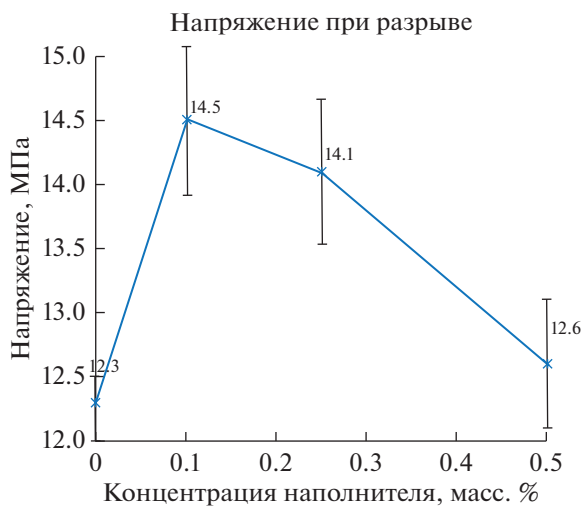


Рис. 4. Зависимость прочности при растяжении от концентрации наполнителя.

50% выше на 25%, а при сжатии на 80% напряжение выше на 50%, что свидетельствует о большей прочности материала по сравнению с ненаполненным образцом.

Из рис. 4 видно, что прочность при растяжении для образца с 0.1 и 0.25 мас. % ГПС выше на 18 и 15% соответственно. Такой результат получен благодаря увеличению площади разрыва за счет огибания углеродных частиц.

Отметим также, что в компаунде с содержанием 0.1 мас. % графена наблюдается рост сопротивления истираемости и раздиру на 10%.

Для образца с наполнением 0.5 мас. % наполнителя прочность на разрыв и напряжение при 20% сжатии меньше, чем у ненаполненного образца, это связано с тем, что превышен порог оптимальной концентрации по данному наполнителю. При большей

концентрации, предположительно, графен имеет большую агломерацию частиц, что приводит к значительному укрупнению частиц и негативно сказывается на прочностные характеристики термоэластопласта, поскольку крупные агломераты имеют меньшую поверхность соприкосновения с матрицей полимера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований, наилучшие результаты распределения графена в полимерной матрице демонстрирует сочетание ультразвуковой диспергации нанонаполнителя и высокие сдвиговые нагрузки при пониженной температуре переработки в компаундере, которые показывают повышение на 50% напряжение при сжатии и на 20% прочности при растяжении.

Стоит отметить, что образцы с введением графена 0.1 и 0.25 мас. % имеют прочность, превосходящую ненаполненный материал за счет эффекта ориентации молекул, а также выдерживаемое напряжение на всем протяжении деформационной кривой. Можно сделать вывод о том, что при одинаковом воздействии на изделие, данные образцы будут меньше деформироваться, что продлевает срок его службы.

Таким образом, несмотря на небольшой ввод графена, материал демонстрирует значительный рост прочности по сравнению с ненаполненным ТЭП, и может быть рассмотрен для применения в аддитивных технологиях как перспективный материал для различных отраслей промышленности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* High-temperature thermoplastic elastomers from rubber–plastic blends: A state-of-the-art review // *Rubber Chem. Technol.* 2017. V. 90. P. 1–36.
2. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* Novel nanostructured polyamide 6/fluoroelastomer thermoplastic elastomeric blends: Influence of interaction and morphology on physical properties // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 6561–6571.
3. *Coran A.Y., Patel R.* Rubber-Thermoplastic Compositions. Part IV. Thermoplastic Vulcanizates from Various Rubber-Plastic Combinations // *Rubber Chem. Technol.* 1981. V. 54. P. 892–903.
4. *Banerjee S.S., Kumar K.D., Sikder A.K., Bhowmick A.K.* Nanomechanics and Origin of Rubber Elasticity of Novel Nanostructured Thermoplastic Elastomeric Blends Using Atomic Force Microscopy // *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. P. 1666–1674.
5. *Mochalin V.N., Gogotsi Y.* Nanodiamond–polymer composites // *Diamond and Related Materials*. 2015. V. 58. P. 161–171.
6. *Dolmatov V.Y.* Composite materials based on elastomer and polymer matrices filled with nanodiamonds of detonation synthesis // *Nanotechnol. Russ.* 2009. V. 4. P. 556–575.
7. *Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Otvalko Ja.A., Gorelova E.V., Zabelina A.N.* Facile synthesis of 2D carbon structures as a filler for polymer composites // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. 2018. V. 9 (1). P. 125–128.
8. *Liu M., Papageorgiou D.G., Li S., Lin K., Kinloch I.A., Young R.J.* Micromechanics of reinforcement of a graphene-based thermoplastic elastomer nanocomposite // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2018. V. 110. P. 84–92.

СУПЕРГИДРОФОБНОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ ДЕКОРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

© 2023 г. С. Н. Капустин¹, *, М. К. Есеев¹, Ю. В. Цыкарева¹, **,
В. И. Вошиков², Д. С. Лугвищук³

¹Кафедра фундаментальной и прикладной физики, Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 Россия

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

³Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, 108840 Россия

*e-mail: hare22@yandex.ru

**e-mail: aisonoka@gmail.com

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Предложен способ увеличения стойкости супергидрофобного покрытия на основе ксерогеля из углеродных нанотрубок к осаждению инея за счет использования декорирующих наночастиц. Проверены эффекты от добавки в ксерогель фуллеренов, углеродных нанолуковиц, детонационных наноалмазов, диоксида кремния, парафина. Выявлено повышение устойчивости покрытия к осаждению конденсата в виде инея. Наилучшим образом продемонстрировала себя добавка фуллерена C₆₀. Повышение стойкости к обледенению позволяет затрачивать меньше мощности на подогрев поверхности при небольших похолоданиях, обходясь антиобледенительными свойствами защитного супергидрофобного слоя. Однако применение данного подхода показало ухудшение стойкости покрытия к попаданию спреев. Этому дано качественное объяснение и предложены меры борьбы. Влияния добавок на механические свойства покрытия и его стойкость к повреждениям не выявлено. Также декорирующие добавки влияют на процесс образования рельефа покрытия. При помощи этого можно оказать влияние на стохастические процессы образования шероховатости во время высыхания ксерогеля.

Ключевые слова: супергидрофобность, углеродные нанотрубки, фуллерены, детонационные наноалмазы, декорирование

DOI: 10.31857/S0132665123600279, EDN: WRZVMV

ВВЕДЕНИЕ

Освоение Арктики и Сибири, работы в горной местности требуют разработки способов защиты конструкций, линий коммуникаций, сооружений и техники от коррозии, загрязнений и обледенения. Одним из пассивных способов защиты (не требующих затрат энергии), является использование супергидрофобных покрытий. Они обладают выраженными водоотталкивающими свойствами, способны к самоочищению, могут играть роль антиобледенительных [1].

Существуют несколько подходов по созданию подобных покрытий, применяемых самостоятельно или в сочетании друг с другом. Первый из них — химический, заклю-

чается в нанесении гидрофобного вещества, чаще всего фторопласта. Это наиболее простой способ, но с его помощью невозможно получить краевой угол смачивания выше 122° . Позже был обнаружен эффект лотоса [2], заключающийся в формировании специального рельефа. Этот способ позволяет достичь высоких значений краевого угла смачивания, но обычно такие поверхности механически нестойки. Возможно использование SLIPS (*Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces* – *скользкие пропитанные жидкостью пористые поверхности*) эффекта [3] – пропитки пористой поверхности водоотталкивающим лубрикантом, который может быть также и антиобледенительным агентом. Несмотря на преимущество этого подхода в виде малого угла начала скольжения капли, покрытие постепенно теряет свои свойства из-за испарения лубриканта, уноса его жидкостями и сдвиговыми напряжениями.

Работы по использованию этих эффектов ведутся как в России, так и за рубежом, и достаточно полно отображены в обзорах [4–8]. Часто создание покрытия сводится к обработке поверхности, в результате которой формируется рельеф, воспроизводящий эффект лотоса. Обработка может быть осуществлена методом химического [9] или электрохимического [10] травления поверхности металла до образования структурированных нанодфектов. Например, в работе [9] авторы исследуют изменение краевого угла в зависимости от времени травления алюминия раствором HCl. Максимальное значение угла смачивания не превышало 138° . Подобный эффект достигается также литографией, либо комбинацией перечисленных выше методов [11–13]. Общим недостатком вышеперечисленных методов являются значительные трудности в применении к готовому изделию вне заводских условий. В работе [14] для получения гидрофобной поверхности авторы использовали сита специальной формы и состава в качестве шаблона матрицы, которую наносили на поверхность полипропилена. В результате получалась супергидрофобная поверхность с краевым углом смачивания 152° , как у листа лотоса.

Разработаны и методы применения в этих целях углеродных наночастиц. В работе [15] предложено использовать ксерогель из выровненных и спрессованных в плоскость углеродных нанотрубок (нанобумагу) в качестве гидрофобного покрытия. Несмотря на удобство такого подхода (лист покрытия можно наклеить на любую поверхность), он показывает не самые высокие гидрофобные свойства. В работе [16] рельеф с регулярной нанощерховатостью предложено покрыть массивом УНТ CVD методом. Однако для выращивания массивов УНТ требуются высокие температуры и специальная обработка, которую выдержит не каждый материал.

В наших предыдущих работах [17–19] была последовательно развита методика получения защитного покрытия на основе ксерогеля из углеродных нанотрубок для нанесения на металл, пластик или керамику. Использование УНТ в перспективе позволяет сочетать все три основных подхода получения свергидрофобных свойств.

В работе [17] предлагалось получать покрытие путем наклеивания на защищаемую поверхность частиц размолотого ксерогеля из УНТ, с фракцией размера $0.1\text{--}0.125\text{ мкм}$. Высокое аспектное соотношение УНТ (отношение диаметра к длине частицы $\sim 10^3\text{--}10^4$) позволяет воспроизводить эффект лотоса за счет выступающих из частиц ксерогеля нанотрубок, а большая сорбционная емкость ксерогеля – использовать лубрикант для пропитки антиобледенительным агентом или водоотталкивающим составом для оперативного ремонта поврежденных мест. Кроме того, сами по себе УНТ достаточно гидрофобны и не нуждаются в дополнительной химической обработке. Описанный выше [17] подход был развит в работе [18], где для создания ксерогеля использовались более дешевые углеродные нанолюковицы (УЛС – углеродные луковичные структуры, представляющие собой многослойный аналог фуллерена). От наклеивания ксерогеля было предложено перейти к напылению на поверхность суспензий с углеродными наночастицами в струе воздуха и формированию ксерогеля прямо на защищаемой поверхности – это значительно повысило технологичность приготовления покрытия.

Таблица 1. Характеристики углеродных наночастиц по данным производителя

Характеристика	УЛС	Таунит-М	Таунит-МД
Внешний диаметр, нм	20–30	10–30	8–30
Внутренний диаметр, нм	—	5–15	5–15
Длина, мкм	—	≥2	≥20
Примеси аморфного углерода и катализатора NiFe, %	≤10	≤5	≤5
Удельная поверхность, м ² /г	≥40	≥270	≥270
Насыпная плотность, г/см ³	0.3–0.6	0.025–0.06	0.025–0.06
Цена за 1 г, руб.	~50	175	175

Методы получения покрытия [17, 18] детально разобраны ниже, так как использовались непосредственно в ходе работы. В работе [19] покрытие было представлено как двухслойное — подогревающий слой из УНТ и гидрофобный из УЛС. Данная комбинация позволяет экономить энергию за счет антиобледенительных свойств при температурах до -10°C и очищать покрытие от обледенения при более низких температурах, когда эффект лотоса теряется при обрастании поверхности льдом. Достигнуто замедление формирования обледенения в 2–3 раза при температурах $-5\ldots-10^{\circ}\text{C}$, достигнут краевой угол смачивания в 155° при угле начала скатывания капли около 3° .

В данной работе предложено дальнейшее развитие этих идей. Одним из наиболее уязвимых свойств антиобледенительных супергидрофобных покрытий является проблема сопротивления образованию конденсата (иней и капель росы, размером менее 0.1 мм) и спреев (туман, микроскопические капли размером менее 0.1 мм. Рельеф поверхности, воспроизводящий эффект лотоса, часто не действует на капли таких размеров) в глубине структуры, создающей эффект лотоса. Особенно эта проблема актуальна для наноструктур на основе графена или УНТ — у них имеются практически плоские поверхности, на которых кристаллы инея или капли конденсата могут расти почти без ограничений. Разрастаясь, конденсат перекрывает шероховатости рельефа, что сводит на нет проявления эффекта лотоса.

Целью данной работы является поиск способов улучшения стойкости предложенного ранее супергидрофобного покрытия к осаждению конденсата и спреев путем создания дополнительных нанощероховатостей на боковой поверхности нанотрубок для воспроизведения эффекта лотоса. Для этого мы предлагаем использовать технологию декорирования, то есть покрытия боковых сторон пластинок графена или стенок УНТ отдельными наночастицами. Декорированию УНТ в настоящее время посвящено немало работ [20], однако влияние его на антиобледенительные свойства практически не исследовалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов супергидрофобного покрытия

Для получения покрытия использовались углеродные нанотрубки марки Таунит производства НаноТехЦентр (г. Тамбов) [21] и углеродные луковичные структуры производства ФГБНУ “ТИСНУМ” (г. Троицк) [22]. Их характеристики приведены в табл. 1, а их изображения — на рис 1. Используемые детонационные наноалмазы (ДНА) охарактеризованы в статье [23].

Покрытие получали двумя методами — методом наклеивания ксерогеля [17] и методом напыления ксерогеля [18].

При работе методом наклеивания, для исследования был приготовлен порошок из размолотого ксерогеля на основе углеродных нанотрубок. Преимущество такого под-

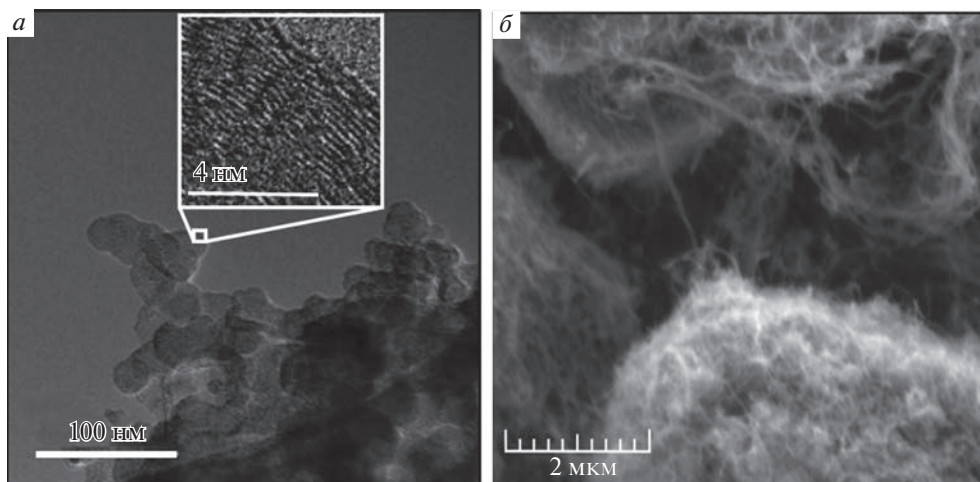


Рис. 1. Изображения наноматериалов, полученные методом (а) просвечивающей электронной микроскопии и (б) сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопов JEM-2010 и Vega 3 Tescan соответственно. а — отдельные углеродные нанолуковицы в составе агломерата, где на вставке показана их внутренняя структура; б — отдельные углеродные нанотрубки Таунит-МД в составе ксерогеля.

хода обусловлено хорошей механической прочностью его микрочастиц. Высокое aspectное соотношение УНТ позволяет изготавливать ксерогель даже без использования связующего полимера. Вначале был приготовлен дисперсный раствор УНТ в этиловом спирте. Далее нанотрубки подвергали ультразвуковому диспергированию (диспергатор МЭФ 93.1 с эффективной мощностью 500 Вт, работающий в кавитационном режиме) при постоянном перемешивании в течение часа. Полученную массу сушили в течение 5–6 сут при комнатной температуре под вакуумом. На заключительном этапе ксерогель разрезали ножом на кусочки объемом примерно 0.5 см^3 и сушили под вакуумом при 80°C в течение 5 ч. Ксерогель измельчали в ступке и просеивали через набор сит, отбирая фракцию 0.1–0.125 мм.

Покрытие наносили следующим образом: порции порошка измельченного ксерогеля рассыпали по двум стальным образцам (сталь С3, размером $5 \times 5 \text{ см}$, покрытыми двухсторонним углеродным скотчем производства TED PELLA), затем образцы прижимали друг к другу и плавными движениями размазывали порошок. Порошок посыпали на покрытие снова и снова; агломераты, которые остались незакрепленными, сдувались потоком воздуха. Процесс повторялся до образования однородного слоя толщиной около 0.15 мм. Схематично способ нанесения изображен на рис. 2.

Другим методом получения покрытия служит напыление ксерогеля. Нанесение покрытия осуществлялось при помощи автоматизированного станка с программным управлением. Это значительно снизило роль человеческого фактора и повысило статистическую достоверность получаемых данных, уменьшило долю дефектов покрытия. Напылительное устройство состояло из колбы, где происходила деагломерация наночастиц посредством кавитационного эффекта, вызываемого ультразвуковым диспергатором МЭФ 93.1 с эффективной мощностью 0.5 кВт. Диспергирование длилось около десяти минут, после чего полученный золь (наночастицы в гексане) подавался в аэрограф (Jas 1146, сопло 0.8 мм), закрепленный на программируемом координатном устройстве. Плавным перемещением аэрографа над образцом достигались равномерность и однородность нанесения золя с наночастицами на образец.

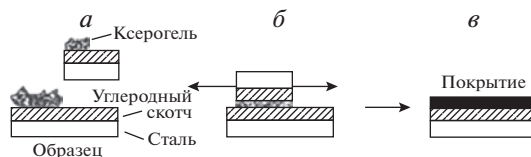


Рис. 2. Получение образца методом наклеивания ксерогеля: стадия *а* — нанесение порошка ксерогеля на подготовленный образец, стадия *б* — растирание порошка до образования равномерного слоя, стадия *в* — готовое покрытие.

В качестве подложки использовалась нержавеющая сталь AISI 304. Перед напылением поверхность образца обрабатывали угловой шлифовальной машиной “Makita” для получения необходимой шероховатости рельефа, в противном случае струя воздуха из аэрографа сдувала нанесенные наночастицы. Семь–восемь слоев наносились один за другим по мере высыхания предыдущего. Параметры нанесения гидрофобного слоя: шероховатость поверхности R_a — 28 мкм, концентрация наночастиц в суспензии для диспергирования — 0.05 г (УНТ или УЛС в зависимости от эксперимента) на 60 мл гексана. Использовались УНТ только марки Таунит-М, так как Таунит-МД вследствие более высокого аспектного соотношения и склонности к агломерации наносить методом распыления затруднительно.

Образцы перед измерением выдерживались при стандартных условиях неделю для окончательной просушки.

Декорирование УНТ нанокристаллами кремнезема

Для декорирования УНТ использовали кремнезоль, полученный золь-гель методом, синтез проводили при комнатной температуре (гидролиз ТЭОС в водно-этанольном растворе с последующей поликонденсацией с добавлением по каплям гидроксида аммония в качестве катализатора реакции). В колбу объемом 250 мл добавляли 18.5 г этанола и 24.2 г воды, после чего полученную смесь ставили на магнитную мешалку. Через 10 мин добавляли 1 мл ТЭОС при продолжающемся перемешивании, а через 20 мин добавляли по каплям 24 мл 25%-ного гидроксида аммония в качестве катализатора для ускорения реакции конденсации. Перемешивание продолжали еще в течение 60 мин. Через 18 ч при комнатной температуре образовывался слегка опалесцирующий полупрозрачный кремнезоль. Ультразвуковой обработки золя, как предлагается в аналогичных работах [24], не проводилось.

Гранулометрический состав полученного кремнезоля определяли на анализаторе размера частиц DelsaNano C (Beckman Coulter, США) методом динамического светорассеяния. Измерение проводили при температуре 23.1°C в среде этанола (показатель преломления 1.3611, вязкость 1.1389 сПз). Средний диаметр наночастиц в кремнезоле составил 20.8 ± 5 нм ($D_{10} = 15$ нм, $D_{50} = 18.8$ нм, $D_{90} = 26.2$ нм) (рис. 3а).

В дисперсию УНТ добавлялся полученный золь, дисперсия высушивалась. Полученный твердый осадок диспергировался в растворителе и напылялся на образец по стандартной процедуре.

Декорирование в парах парафина

Второй подход предполагал декорирование наночастиц УНТ нанокристаллами парафина путем погружения в атмосферу насыщенных паров этого углеводорода. Для этого парафин марки “П2” нагревали до температуры 180°C в закрытой колбе, после чего туда погружали образец покрытия, выполненный по технологии наклеивания

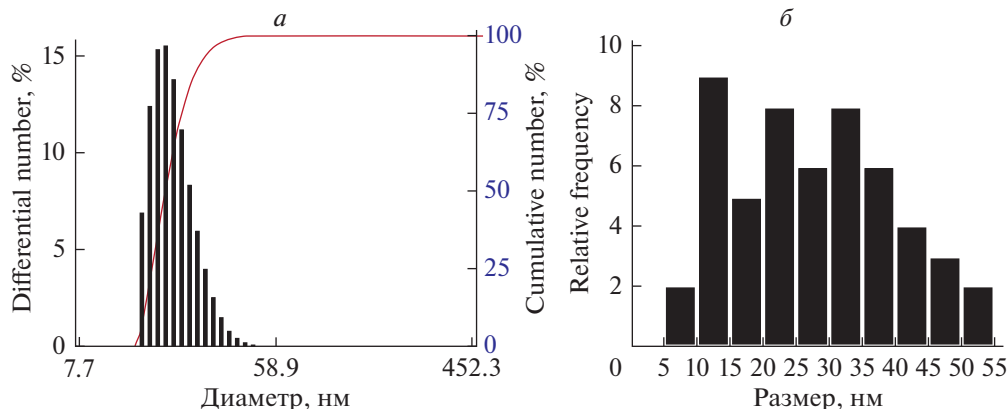


Рис. 3. Распределение частиц (а) кремнезема и (б) углеродных нанолуковиц по размерам.

ксерогеля, нанесенный на стальную пластину. Размер и концентрация кристаллов на поверхности покрытия определялась временем выдержки образца в парах.

*Декорирование фуллеренами (C_{60}), углеродными нанолуковицами (УЛС),
детонационными наноалмазами (ДНА)*

Третий подход заключался в декорировании УНТ несколькими типами углеродных наноматериалов. Декорирование происходило следующим образом — их добавляли в суспензию УНТ в гексане и напыляли на образец согласно стандартной процедуре. Описанная технология декорирования фуллеренами близка к описанной в статье [25]. Распределение используемых УЛС по размерам приведено на рис. 3б.

Измерение гидрофобных свойств

Значения краевого угла образцов определяли на гониометре DSA-20E (Kruss, Германия) с использованием бидистиллированной воды. Все опыты проводились с десятью параллельными измерениями; для регистрации краевого угла смачивания в каждом отдельном измерении капля воды наносилась на разные участки поверхности образца. Объем капли составлял 0.1 мл.

Измерение антиобледенительных свойств

Измерение антиобледенительных свойств происходило путем охлаждения образца, помещенного на элемент Пельтье, который охлаждал образец до -10°C при температуре окружающего воздуха 20°C и относительной влажности 80%. Образец был установлен под углом 45° . Измерялась устойчивость к выпадающему конденсату. Для этого образец выдерживали охлажденным в течение 15 минут и взвешивали. По разнице масс до и после охлаждения определяли массу образовавшегося обледенения.

Измерение устойчивости к спреям

Устойчивость к спреям — к осадкам в виде микроскопических капель размером 0.01–0.1 мм измерялась путем распыления дистиллированной воды в течение 10 с на образец при помощи аэрографа. Образец был установлен под углом 45° . По изменению массы образца определялась масса поглощенной, не скатившейся воды.

Таблица 2. Зависимость контактного угла смачивания, массы выпавшего на образец конденсата и удержанного спрея от концентрации декорирующих наночастиц в ксерогеле при нанесении его методом напыления. Величины массы обледенения (m_i) и массы удержанного спрея (m_k) нормированы на значения для стального образца без покрытия (m_0)

Покрытие	Декорирование	Концентрация декорирующих частиц, %	Краевой угол, град	Нормированная масса обледенения, m_i/m_0	Нормированная масса удержанного спрея, m_k/m_0
Сталь AISI 304 без покрытия	—	—	76.4 ± 5.0	1	1
УЛС	—	—	142 ± 2.1	1.1	0.4
Таунит-М	—	—	148 ± 3.0	0.85	0.07
	C ₆₀	10	160 ± 3.0	0.6	0.43
	SiO ₂	15	7.9 ± 5.2	8	2
		10	12.7 ± 4.1	7	1.9
		5	149.5 ± 3.7	3	2.2
		2.5	145.5 ± 3.1	2	0.6
		1.25	147 ± 3.3	2.1	2
	УЛС	15	149 ± 3.6	0.9	0.3
		10	147 ± 3.7	1.1	0.4
		8	145 ± 4.2	1.2	0.3
		5	138 ± 5.1	1.5	0.3
	ДНА	15	139 ± 10.1	1.2	0.67
		6	150 ± 2.1	0.85	0.52
		3	147 ± 3.5	1.7	0.52
		1.5	147 ± 5.1	2.1	0.50

Изучение рельефа полученного покрытия производилось при помощи методов сканирующей электронной микроскопии, для этого использовался микроскоп Vega 3 Tescan с ускоряющим напряжением 5 кВ. Так же использовался просвечивающий микроскоп JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ. В обоих случаях измерения проводились в режиме глубокого вакуума.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений представлены в сводной табл. 2, за исключением зависимости краевого угла смачивания от времени парафинизации образцов — они вынесены на рис. 4. В табл. 3 вынесены данные по устойчивости к обледенению и спреям для наилучшего времени выдержки образцов в парах парафина. Результаты нормированы на значения стального образца без покрытия. Во всех представленных случаях точность приведенных измерений составляет не хуже ± 0.05 . Под массой обледенения имеется в виду масса инея и росы, появившемся на покрытии. Под массой удержанного спрея — суммарная масса микрокапель, не скатившихся с образца.

С точки зрения воздействия на антиобледенительные свойства, наилучшим образом показала себя декорирующая добавка из фуллеренов C₆₀. Обеспечивая прирост гидрофобных свойств, она замедляет конденсацию инея на поверхности. Для воспроизведения эффекта лотоса стремятся использовать так называемую иерархическую многомасштабность, заключающуюся в том, что распределение шероховатостей по размерам должно иметь несколько пиков, как в нано-, так и микро-диапазоне. Это хо-

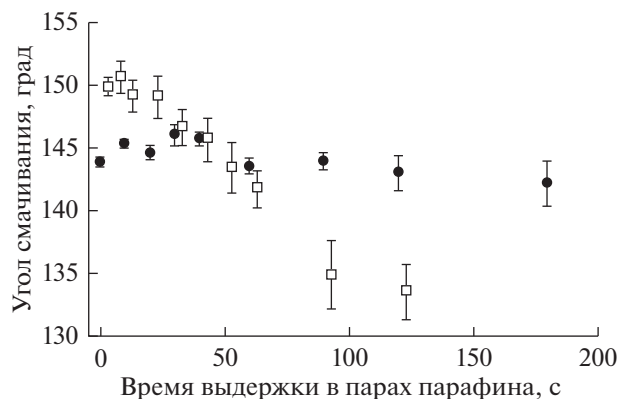


Рис. 4. Зависимость контактного угла смачивания от времени парафинизации образцов на базе ксерогеля “Таунит-М” (заполненные круги) и “Таунит-МД” (пустые квадраты), нанесение методом наклеивания.

рошо заметно на рис. 5, где изображены типичные участки покрытия при различных увеличениях. Диаметр молекулы фуллерена C_{60} составляет 0.714 нм, тогда как другие наночастицы, использованные нами, имеют диаметр того же порядка, что и применяемые УНТ. На наш взгляд — это основная причина достижения хорошего результата.

Добавка ДНА диаметром 3–4 нм в концентрации 6% также улучшает свойства покрытия, хотя и в меньшей степени. ДНА продемонстрировали чувствительность к способу нанесения. Обычно эти наночастицы хранят в виде водной суспензии. Добавление ее непосредственно в суспензию УНТ показало положительные результаты, а внесение в растворитель в виде сухой смеси с УНТ — заметно ухудшило свойства покрытия. Причина этого — в агломерации наночастиц. Остальные использованные наночастицы заметного изменения свойств покрытия при таком отличии в процедуре введения не продемонстрировали.

Интересно выглядит зависимость свойств покрытия от концентрации УЛС. Лишь при высоких концентрациях УЛС гидрофобные свойства приближаются к недекорированному варианту, при этом покрытие становится хрупким и разрушается при прикосновении. Это следствие малого аспектного соотношения УЛС (оно равно примерно 1), наночастицы сферической формы не образуют прочных агломератов с соседями, тогда как длинные и тонкие УНТ многократно переплетаясь имеют большую энергию взаимодействия. Интересно, что при малых концентрациях УЛС свойства покрытия ухудшаются — это свидетельствует о влиянии примеси декорирующих наночастиц на сам процесс агломерации при формировании ксерогеля.

Таблица 3. Зависимость контактного угла смачивания, массы выпавшего на образец конденсата и удержанного спрея от концентрации декорирующих наночастиц парафина в ксерогеле при нанесении методом наклеивания. Величины массы обледенения (m_i) и массы удержанного спрея (m_k) нормированы на значения для стального образца без покрытия (m_0)

Покрытие	Время обработки парафином, с	Краевой угол, град	Нормированная масса обледенения, m_i/m_0	Нормированная масса удержанного спрея, m_k/m_0
Таунит-М	30	148 ± 1.2	0.7	0.20
Таунит-МД	5	150 ± 2.1	0.65	0.45

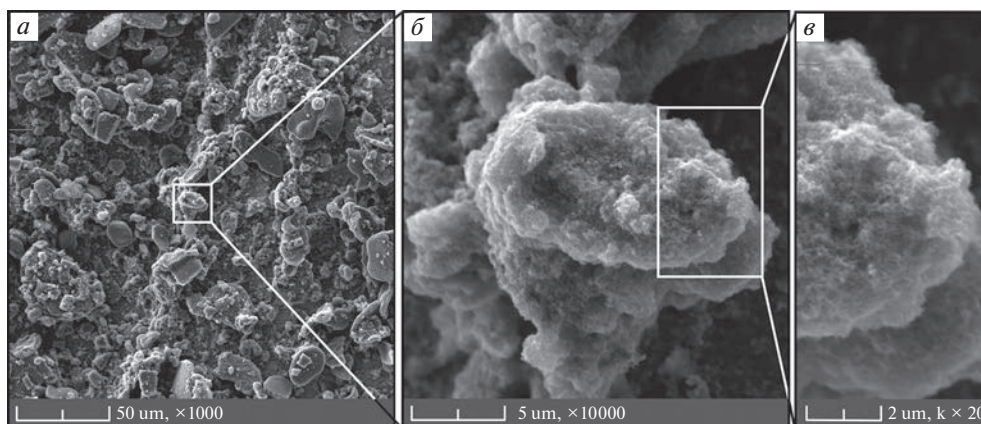


Рис. 5. Изображения типичных участков поверхности супергидрофобного покрытия с добавкой C_{60} , полученные методом электронной микроскопии при различных увеличениях. Изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскоп Vega TESCAN 3.

Наихудшие результаты показывают внедрение высоких концентраций парафина и диоксида кремния. Мы объясняем это следующим образом: наночастицы преимущественным образом оседают в районе дефектов покрытия, а накопившись — сами становятся дефектом. Кроме того, при уменьшении диаметра капиллярных каналов в ксерогеле (они могут забиваться наночастицами), растут капиллярные силы, уменьшается эффект лотоса. Это приводит к тому, что капли при высоком краевом угле смачивания могут не скатываться с поверхности. Во избежание этого в работе [17] использовалась медленная сушка ксерогеля, однако в случае декорирования этот прием не срабатывает.

Изучение устойчивости к спреям дало неожиданные результаты. Все изученные на декорирующие добавки ухудшали свойства покрытия. Даже возрастание краевого угла смачивания у покрытия с добавкой C_{60} и ДНА не меняет картину. Можно выделить две причины такого ухудшения.

Капли очень малых размеров “не чувствуют” шероховатости рельефа больших размеров и эффект лотоса для них не воспроизводится. Само наличие декорирующей добавки влияет на процесс агломерации при высыхании ксерогеля, что сказывается на рельефе покрытия — он получается менее развитым, хуже воспроизводит эффект лотоса. Влияние введения декорирующих добавок на рельеф хорошо видно на рис. 6. Образец, декорированный диоксидом кремния, имеет ярко выраженные углубления.

Стоит каплям спрея осесть в районе дефектов поверхности или пор, как они становятся подобием якоря для жидкости — сливаясь с другими каплями они переводят их в состояние Венцеля. Для защиты от спреев размеры декорирующих элементов недостаточны. Внедрение частиц размером около нанометра защищает поверхность только от капель конденсата, в тот момент, когда они сами по себе имеют размеры ненамного большие. Нужны уже не декорирующие элементы, а элементы поверхности более крупного масштаба.

Необычно выглядит тот факт, что покрытие из УЛС собирает больше инея, чем покрытие из чистых УНТ — ведь удельная поверхность частиц УНТ намного больше. Мы объясняем это наличием полярных функциональных групп на поверхности УЛС.

Отдельно следует сказать о механических свойствах покрытия. Декорирование не оказывает на них существенного влияния. Адгезия предлагаемого покрытия опреде-

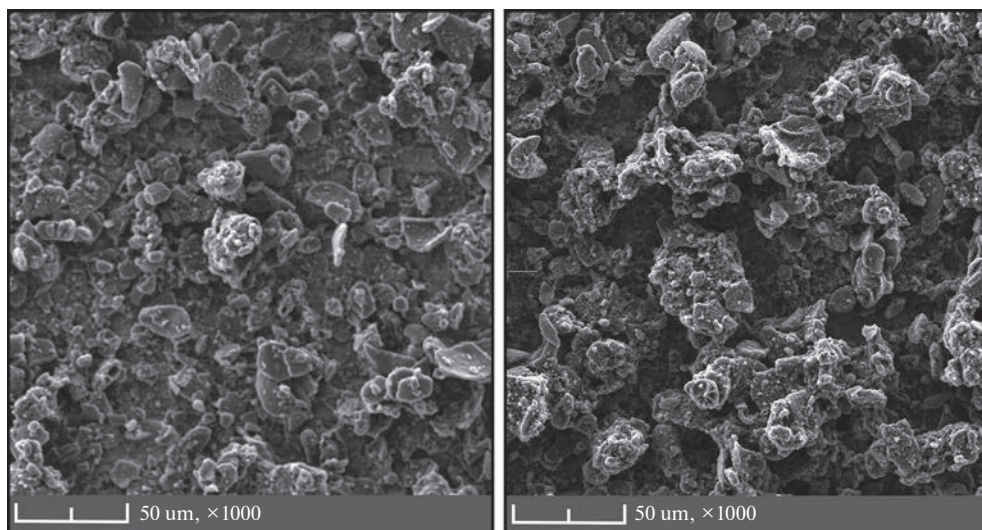


Рис. 6. Изображения типичных участков поверхности супергидрофобного покрытия с различными декорирующими добавками. Слева – ДНА, 6%, справа – 10% SiO_2 . Хорошо видно изменение размеров шероховатости и мезопор поверхности под влиянием диоксида кремния. Изображения получены при помощи сканирующего электронного микроскоп Vega TESCAN 3.

ляется силами Ван-дер-Ваальса между углеродными наночастицами и защищаемой поверхностью и достигает максимума в течение 2–4 мес. после нанесения. Она колеблется от 100 кПа (подложка из полистирола) до 0.5 МПа в случае наклеивания ксерогеля на углеродный скотч [17]. Силы когезии обеспечивают сцепление между слоями около 10 кПа. При отслаивании частичек покрытия оно не теряет гидрофобные свойства. Подогревающий слой можно эффективно упрочнить после нанесения, залив его эпоксидной смолой – в этом случае адгезия и прочность покрытия целиком определяются взаимодействием смолы с поверхностью. Процедура упрочнения гидрофобного слоя в данный момент разрабатывается. Предполагается сшивка наночастиц через взаимодействие их функциональных групп. Дegrадации гидрофобных свойств покрытия в течение года эксплуатации не наблюдается. Гидрофобный слой на основе УЛС показывает меньшую стойкость к полному обледенению, чем тот же слой на основе УНТ [18] в следствии меньшего аспектного отношения УЛС.

Сравнивая свойства предлагаемого покрытия с достижениями других авторов, можно отметить следующее. В работе [26] предложено покрытие на основе композита поливинилиденфторида и УНТ. Покрытие имеет более высокие гидрофобные свойства (краевой угол 163°), откладывает образование обледенения на 584 с и обладает превосходными механическими свойствами, однако не может служить для подогрева и носителем лубрикантов. В работе [27] также предлагается двухслойное покрытие с подогревающим слоем и гидрофобным слоем, с краевым углом около 153° и временем обледенения около 300 с. Однако подогревающий слой включает в себя наночастицы меди и серебра, что повышает его себестоимость. Покрытия, защищающие от микрокапель, в основном делаются на основе супергидрофильных покрытий как в работе [28] и прямое сравнение с ними затруднено. Покрытие позволяет воде равномерно распределяться по поверхности, не образуя капли. Такие покрытия применяются в основном для защиты прозрачных поверхностей, а покрытие углеродного ксерогеля не обеспечивает прозрачность. Главным недостатком предлагаемого нами подхода является

низкая механическая прочность покрытия, гидрофобные и антиобледенительные свойства по порядку величины вполне сравнимы с другими предлагаемыми подходами. Использование покрытия позволяет отложить образование обледенения на 390 с.

В ходе эксперимента не выявлено значительной разницы в поведении покрытия нанесенного на подложку или же поверх подогревающего слоя из углеродных нанотрубок, закрепленных полимером [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что супергидрофобные покрытия, функционирующие за счет эффекта лотоса, теряют свои антиобледенительные свойства при температурах ниже -10°C . Это связывают с осаждением инея, перекрывающего шероховатость поверхности. Предпринимаемые меры для исправления этого недостатка не должны ухудшать другие свойства покрытия.

Одна из причин повышенной чувствительности предложенного покрытия из ксерогеля на основе углеродных нанотрубок к обледенению — большая удельная поверхность, обусловленная особенностями углеродных наночастиц. Их боковые стенки гладкие и не могут воспроизводить эффект лотоса, вследствие чего уязвимы к накоплению микрокапель. Возникает идея декорировать их еще более меньшими наноструктурами.

Полученные данные показывают, что декорирование УНТ в случае использования частиц размером около одного нанометра может улучшить свойства покрытия. Нами было предложено двухслойное покрытие, состоящее из подогревающего и супергидрофобного слоев. Покрытие работает как антиобледенительное при температурах вблизи нуля за счет эффекта лотоса, а при переохлаждении подогревается электрическим током. Это позволяет экономить энергию в сравнении с покрытиями, работающими только благодаря подогреву. Совершенствование и применение технологии декорирования еще более снизит необходимость применения электроподогрева поверхностей. Для количественной оценки этого влияния необходимы дальнейшие исследования с использованием образцов большей площади.

Высокие концентрации декорирующих частиц показывают негативный эффект. Причиной этого является стохастический характер образования защитного слоя при высыхании агломератов. С одной стороны, это позволяет упростить процедуру получения и уйти от необходимости создавать какие-то специфические условия, наносить покрытие “на месте”. Теперь мы видим обратную сторону этого преимущества. Однако возможно применение этого подхода к более упорядоченной поверхности (например, вертикально-ориентированному массиву УНТ), где причин образования дефектов намного меньше.

Работа будет продолжена в направлении использования добавок, упорядочивающих процесс агломерации УНТ при высыхании ксерогеля. Такими свойствами обладают детонационные наноалмазы и нанолуковицы. Необходимо определить такие условия образования ксерогеля, при которых введение этих наночастиц сможет существенно улучшить свойства покрытия. Необходимо найти способ упрочнения покрытия путем добавления связующего полимера.

Альтернативным методом достижения цели может служить усиление гидрофобных свойств одиночных углеродных наночастиц за счет их фторирования. Однако применение фтора влечет за собой экологические риски при эксплуатации и подходит лишь для некоторых способов синтеза покрытия.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-20115.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

У авторов нет конфликтов интересов в отношении содержания этой статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M.* Anti-icing Potential of Superhydrophobic Coatings // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. Iss. 1. P. 3–10.
2. *Barthlott W., Neinhuis C.* Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces // *Planta.* 1997. V. 202. P. 1–8.
3. *Wong T.S., Kang S.H., Tang S.K.Y., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A., Aizenber J.* Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // *Nature* 2011. V. 477. P. 443–447.
4. *Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В., Нагорная В.С., Мельников А.А.* Особенности получения антиобледенительных покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ.* 2018. № 6. С. 66.
5. *Соловьянчик Л.В., Кондрашов С.В.* Перспективность использования углеродных нанотрубок для придания поверхности полимерных материалов функциональных свойств (обзор) // *Труды ВИАМ.* 2021. № 9 С. 103.
6. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
7. *Соловьянчик Л.В., Кондратов С.В., Нагорная В.С., Волков И.А., Дьячкова Т.П., Борисов К.М.* Электропроводящие, высокогидрофобные нанокомпозиты на основе фтор-полимера с углеродными нанотрубками // *Журн. прикладной химии.* 2018. Т. 91. № 10. С. 1462–1467.
8. *Нажипкызы М., Мансуров З.А.* Супергидрофобные материалы и покрытия: обзор // *Горения и плазмохимия.* 2020. № 4. С. 163–180.
9. *Lafuma A., Quere D.* Superhydrophobic states // *Nat. Mater.* 2003. V. 2. P. 457–460.
10. *Mumm F., Van Helvoort A.T.J., Sikorski P.* Easy route to superhydrophobic copper-based wire-guided droplet microfluidic systems // *ACS Nano.* 2009. V. 3. P. 2647–2652.
11. *Rao A.V., Latthe S.S., Nadargi D.Y., Hirashima H., Ganesan V.* Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silicafilms by sol–gel method // *J. Colloid Interface Sci.* 2009. V. 332. P. 484–490.
12. *Xiaoli W., Faxing Z.* Surface and mechanical properties of anorganic–inorganic super-hydrophobic coating using modified nano–SiO₂ and mixing polyurethane emulsion as raw materials // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2018. V. 32. P. 1809–1821.
13. *Gnanappa A.K., Gogolides E., Evangelista F., Riepen M.* Contact line dynamics of a superhydrophobic surface: application for immersion lithography // *Microfluid Nanofluidics.* 2011. V. 10. P. 1351–1357.
14. *Zhou S.-S., Guan Z.-Sh., Pang Y.* Fabrication of Polypropylene Super-Hydrophobic Surface Using PTFE-Coated-Sieves Template via Templating and Splitting Process // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2012. V. 51. Iss. 1. P. 845–848.
15. *Campos R.B.V., Rocha T.D. da., Wysard Jr. M.M., Camargo Jr. S.A. de S.* Superhydrophobic and Low Reflectance Carbon Nanotubes Buckypapers // *Materials Research.* 2022. V. 25. P. e20220136.
16. *He S., Wei J., Wang H. et al.* Stable superhydrophobic surface of hierarchical carbon nanotubes on Si micropillar arrays // *Nanoscale Res Lett.* 2013. V. 8. P. 412.
17. *Eseev M.K., Goshev A.A., Kapustin S.N., Tsykareva Y.V.* Creation of Superhydrophobic Coatings Based on MWCNTs Xerogel // *Nanomaterials.* 2019. V. 9. P. 1584.
18. *Есеев М.К., Капустин С.Н., Лугвищук Д.С., Мордкович В.З., Лях Н.Л.* Сверхгидрофобное покрытие из углеродных наночастиц луковичной структуры // *Письма в ЖТФ.* 2020. № 22. С. 19.
19. *Kapustin S., Zabolotny S., Eseev M., Tsykareva Y.* Double-Layer Superhydrophobic Anti-Icing Coating Based on Carbon Nanoparticles // *Crystals.* 2022. V. 12. Iss. 10. P. 1501.
20. *Макаров Н.А., Трапезникова Е.С.* Способы декорирования углеродных наноструктур с целью связывания с керамической матрицей (обзор) // *Успехи в химии и химической технологии.* 2020. Т. 34. № 5 (228). С. 92–93.
21. УНТ серии “Таунит” [Text] / ООО “НаноТехЦентр”; режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>, свободный; дата обращения 2023-05-19.
22. *Mordkovich V.Z., Lugvishchuk D.S., Mitberg E.B. et al.* Formation of concentric shell carbon by homogeneous partial oxidation of methane // *Chem. Phys. Lett.* 2018. V. 713. P. 242–246.
23. *Shilova O.A., Glebova I.B., Voshchikov V.I., Ugolkov V.L., Dolmatov V.Yu., Komarova K.A., Ivanova A.G.* Environmentally friendly antifouling transparent coatings based on sol-gel ‘epoxy/titanium tetrabutoxide’ composition modified with detonation nanodiamond // *J. of Advanced Materials and Technologies.* 2022. V. 7. Iss. 3. P. 201–218.

-
24. Rao K.S., El-Hami K., Kodaki T., Matsushige K., Makino K. A novel method for synthesis of silica nanoparticles // J. of Colloid and Interface Science. 2005. V. 289. Iss. 1. P. 125–131.
 25. Demin V.A., Blank V.D., Karaeva A.R. et al. C₆₀ fullerene decoration of carbon nanotubes // J. Exp. Theor. Phys. 2016. V. 123. P. 985–990.
 26. Jiang G., Liu Z., Hu J. Superhydrophobic and Photothermal PVDF/CNTs Durable Composite Coatings for Passive Anti-Icing/Active De-Icing // Adv. Mater. Interfaces. 2022. V. 9. P. 2101704.
 27. Fan J., Long Z., Wu J. et al. Electrothermal superhydrophobic epoxy nanocomposite coating for anti-icing/deicing // J. Coat. Technol. Res. 2023.
 28. Türk S. Characterization of chitosan/polyethylenimine film layer as a novel anti-fog coating surface // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. Iss. 37. P. e52884.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

**ИОННО-ЛУЧЕВОЙ СИНТЕЗ СКРЫТОГО СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОГО СЛОЯ
В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ**© 2023 г. Э. Ю. Бучин¹, *, Ю. И. Денисенко¹¹Ярославский филиал физико-технологического института им. К.А. Валиева РАН,
Университетская, 21, Ярославль, 150007 Россия

*e-mail: imi.buchin@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.09.2022 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Рассмотрены особенности формирования скрытого свинцово-силикатного изолирующего слоя в кремниевых подложках. Для этого в них последовательно имплантировались ионы молекулярного кислорода и свинца в атомарном соотношении 75 : 1, затем производились отжиги при температуре 1150°C в среде сухого кислорода. Распределение имплантированных ионов в экспериментальных образцах регистрировалось методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Показано, что скрытый изолятор формируется в процессе спиновального распада твердого раствора $\text{SiO}_x\text{—PbO}_x$ в виде трехслойной структуры. Средняя ее часть представляет собой диоксид кремния, легированный ионами свинца, боковые части состоят из свинцово-силикатной фазы. Для анализа профиля распределения свинца предложена модель релаксационной диффузии.

Ключевые слова: структуры “кремний—на—изоляторе”, ионно-лучевой синтез, спиновальный распад, анализ послойного распределения компонентов

DOI: 10.31857/S0132665122600674, **EDN:** EESTYB

ВВЕДЕНИЕ

Одним из факторов успеха полупроводникового материаловедения является умение изготавливать материалы с уникальными свойствами, используя “сухие” (без употребления растворителей) технологические методы, такие, например, как ионно-лучевой синтез. Он отличается точным позиционированием внедренных компонентов и хорошо совместим с кремниевой технологией. В настоящее время наиболее широко известен метод ионного синтеза скрытого изолирующего слоя в кремниевой подложке путем ее облучения ионами кислорода с последующим отжигом, так называемый SIMOX-процесс (Separation by Implantation of Oxygen) [1]. На его основе изготавливаются структуры “кремний-на-изоляторе” (КНИ), широко используемые в ряде микротехнологий [2, 3]. В рамках модернизации этого процесса сотрудниками института были предложены кремниевые структуры со скрытыми силикатными слоями взамен чисто оксидного [4–6]. Их синтез предполагает дополнительно к кислороду имплантацию ионов стеклообразователей. Это позволяет существенно снизить энергетический бюджет процесса, а также использовать относительно дешевые печи проточного типа с кварцевой оснасткой. Выбор стеклообразователя определяет как режимы отжига, так и свойства формируемого силикатного слоя. Представляет интерес использовать в этом качестве ионы свинца, что позволило бы не только синтезировать скры-

тый изолятор с высокой диэлектрической проницаемостью, но и управлять его оптическими свойствами, такими как показатель преломления света, отражательная способность, фотохромный эффект [7]. Целью данной работы является исследование процессов массопереноса имплантированных ионов кислорода и свинца при формировании таких структур КНИ.

ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При исследовании использовались кремниевые пластины марки КЭФ-4.5 с кристаллографической ориентацией (100). В качестве основного оборудования применялась установка K2MeV (фирмы HVEE). Ионы кислорода с энергией 130 кэВ и дозой $3 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$ имплантировали в подложки, нагретые до температуры 500°C. Затем при комнатной температуре имплантировали ионы свинца Pb^+ с энергией 1150 кэВ и дозой $8 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}$. После каждой стадии проводили кратковременные отпускающие отжиги. Атомарное соотношение кислорода и свинца в скрытом слое составляло 75 : 1. Далее пластины отжигали при температуре 1150°C в среде сухого кислорода продолжительностью от 10 мин до 8 ч. Профили послойного распределения свинца и кислорода в образцах определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Самеса IMS-4F. В первом случае поверхность образцов бомбардировали отрицательными ионами кислорода, регистрации подлежали положительные вторичные ионы $^{30}\text{Si}^+$ и $^{208}\text{Pb}^+$. Для послойного анализа кислорода в образцах использовался первичный пучок ионов Ar^+ .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования было обнаружено следующее. После имплантации профили распределения кислорода и свинца имели куполообразную форму, их максимумы совпадали на глубине 360 нм (рис. 1, кривые 1, 3). Уже после 10 мин отжига при температуре 1150°C они существенно изменились. На кислородном пике в районе максимума (кривая 2) образовалась горизонтальная полка, соответствующая наличию стабильной фазы, близкой по составу к стехиометрическому SiO_2 . В стандартном SIMOX-процессе это потребовало бы температуры на 200°C выше и существенно большего времени отжига, то есть ионы стеклообразователя выступили в роли активатора процесса формирования скрытого слоя. Стабильная фаза имела толщину около 100 нм, содержание кислорода в ней составляло 65.4 ат. %. По мере увеличения времени отжига оно достигало 66.3 ат. %, при этом межфазовые границы становились более резкими. Локальный пик в начале координат на кривой 2 отражает наличие окисла, образовавшегося на поверхности кремния при отжиге в среде сухого кислорода.

На профиле распределения свинца (кривая 4) в диапазоне глубин от 200 до 550 нм наблюдаются несколько регулярно расположенных локальных максимумов, отражающих образование модулированной структуры с разным фазовым составом. По мере увеличения времени отжига от 1 до 8 ч начинают преобладать два пика, расположенных на границах с монокристаллическим кремнием (рис. 2).

Полученные экспериментальные данные можно объяснить спинодальным распадом [8] твердого раствора $\text{SiO}_x\text{--PbO}_x$, образующегося на стадии имплантации ионов кислорода и свинца в монокристаллический кремний. Характерной особенностью этого процесса является то, что он происходит в два этапа с разной кинетикой. Сначала наблюдается быстрый по всему объему распад твердого раствора на регулярно расположенные области, различающиеся по фазовому составу. Затем относительно медленный релаксационный массоперенос атомов свинца по механизму “восходящей диффузии”. Термодинамической силой, способствующей этим процессам, являются внутренние механические напряжения. Они возникают из-за того, что ионный радиус

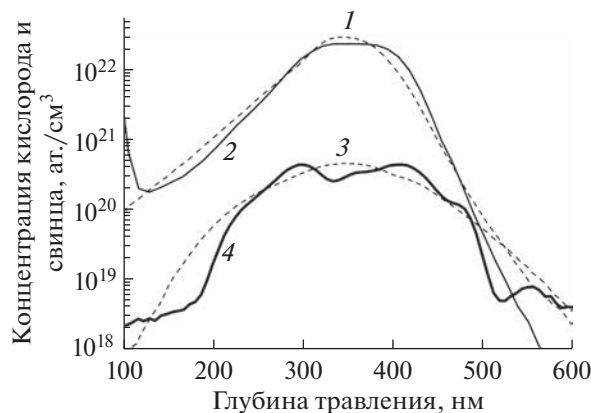


Рис. 1. ВИМС профили распределения кислорода и свинца: после имплантации до отжига (кривые 1, 3); после отжига в течение 10 мин при температуре 1150°C (кривые 2, 4).

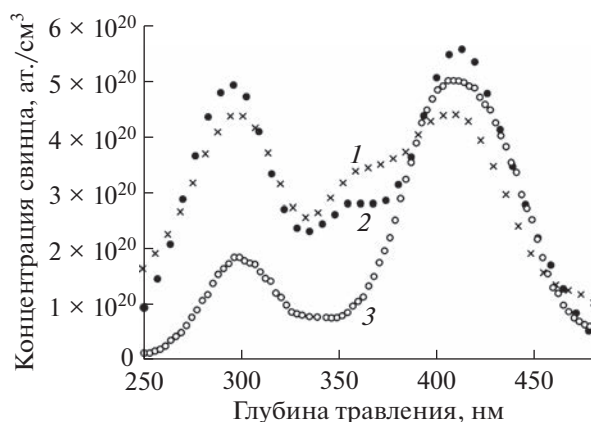


Рис. 2. ВИМС профили распределения свинца на различных этапах отжига: 1 — после 10 мин; 2 — после 1 ч; 3 — после 8 ч.

и длина ковалентной связи атомов свинца в среднем в 1.3 раза больше, чем у атома кремния. В результате чего образующаяся силикатная сетка деформируется из-за изменения валентных углов. Кроме того, большая часть атомов свинца находится в ее междоузлиях, что также способствует возникновению механических напряжений. Все это приводит к перестройке системы и локально-неравновесному переносу свинца на первом этапе распада твердого раствора. По мере увеличения времени отжига протекает затухающий процесс медленной релаксации скрытого слоя. При этом избыточные атомы свинца мигрируют в области, находящиеся на границах с монокристаллическим кремнием, которые содержат большое количество дефектов вакансионного и дислокационного типа. В результате такого массопереноса модулированная структура претерпевает изменение и на профиле распределения свинца постепенно остаются только два отчетливых максимума (рис. 2, переходы кривых 1 → 2 → 3). Уменьшение высоты левого пика свинца после отжига в течение 8 часов обусловлено частичной его

аутдиффузией к поверхности подложки в растущий термический окисел по радиационным дефектам, возникающим при имплантации.

Таким образом, скрытый слой формируется в виде трехслойной структуры. Его средняя часть состоит из диоксида кремния, легированного свинцом, а боковые части представляют собой свинцово-силикатную фазу. Наблюдаемые процессы массопереноса численно могут быть проанализированы на основе модели волновой релаксационной диффузии [9, 10]. Ее суть состоит в представлении концентрационных волн, возникающих в твердом растворе после стадии быстрого спиноподального распада. В нашем случае распространение этих волн заканчивается на границах с кристаллическим кремнием, где происходит их наложение и накопление свинцово-силикатной фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы исследован процесс массопереноса кислорода и свинца при ионно-лучевом синтезе структур КНИ со свинцово-силикатным изолятором. Показано, что изолятор формируется в виде трехслойной структуры, средняя его часть состоит из диоксида кремния, легированного свинцом, а боковые части представляют собой свинцово-силикатную фазу. Формирование скрытого слоя происходит при отжиге в результате спиноподального распада твердого раствора $\text{SiO}_x\text{—PbO}_x$, образующегося на стадии имплантации. Учитывая высокие изолирующие и оптические свойства свинцово-силикатного слоя, данные структуры КНИ могут представлять интерес в плане интеграции приборов микроэлектроники и микрофотоники.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания Минобрнауки РФ Физико-технологическому институту им. К.А. Валиева РАН по теме № FFNN-2022-0018. При исследовании использовалось аналитическое оборудование центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур” (Facilities Sharing Centre “Diagnostics of Micro- and Nano Structures”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Steve Krause, Maria Anc, Peter Roitman*. Evolution and Future Trends of SIMOX Material // MRS Bulletin. 1998. V. 23. № 12. P. 25–29.
2. *Parfenov N.M.* Analysis of the technological characteristics in fabricating SOI MEMS transducers // Russ. Microelectron. 45. 223–227 (2016).
3. *Jeff Chiles, Sasan Fathpour*. Silicon photonics beyond silicon-on-insulator // J. of Optics. 2017. V. 19. № 5. 5053001.
4. *Денисенко Ю.И., Кривелевич С.А., Маковийчук М.И., Паршин Е.О.* Способ ионного синтеза в кремнии захороненного слоя изолятора. Патент РФ № 2235388. 27.11.2002.
5. *Krivelevich S.A., Buchin Ed. Yu., Denisenko Yu.I., Selyukov R.V.* Micro- and Nanoelectronics 2005 / Ed. by Kamil A. Valiev, Alexander A. Orlikovsky // Zvenigorod, Russia. Proc. SPIE. 2006. V. 6260. 626007. 8 p.
6. *Бучин Э.Ю., Денисенко Ю.И.* Ионный синтез структур “кремний на изоляторе” со свинцово-силикатным изолирующим слоем // ПЖТФ. 2021. Т. 47. № 14. С. 47–50.
7. *Mythili N., Arulmozhi K.T., Fareed S.S.* A comparative study: On the properties of PbO—SiO_2 glass systems synthesized via different routes // Optik. 2016. V. 127. № 22. P. 10817–10824.
8. *Скрипов В.П., Скрипов А.В.* Спиноподальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) // УФН. 1979. Т. 128. Вып. 2. С. 193–231.
9. *Антонов Н.М., Гусаров В.В., Попов И.Ю.* Модель спиноподального распада фаз в условиях гиперболической диффузии // ФТТ. 1999. Т. 41. № 5. С. 907–909.
10. *Разумов И.К.* Спиноподальный распад сплава с сильной концентрационной зависимостью коэффициента взаимной диффузии // ФТТ. 2022. Т. 64. № 1. С. 19–24.