

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

№ 4

2023

Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры-прекурсоры K3, K4, K5, K6, K13 для самосборки кристаллических структур $U_8Ni_{10}Al_{36}$ -mC54, $U_{20}Ni_{26}$ -mC46, и U_8Co_8 -cP16

В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин 383

Взаимосвязь температурных зависимостей микротвердости и энтальпии стекла на примере селена

Шунбо Ванг, Ю. С. Тверьянович 395

Набор самосогласованных параметров потенциала Леннард–Джонса для молекулярно-динамического моделирования боросиликатных стекол

Г. И. Макаров, К. С. Шилкова, А. В. Шунайлов, П. В. Павлов, Т. М. Макарова 401

Влияние беспорядка в структуре сегнетоэлектрического композитного материала $xPbSe \cdot (1 - x)PbSeO_3$ на размытость фазового перехода

В. В. Томаев, Д. П. Данилович, С. С. Прошкин 417

Термическое расширение бората $Ba_3Lu(BO_3)_3$

Я. П. Бирюков, Р. С. Бубнова 432

Сравнительный анализ синтеза керамических композитов на основе ортофосфата лантана

Л. П. Мезенцева, А. В. Осипов, В. Л. Уголков, Л. А. Коптелова, Т. В. Хамова 439

Термическое расширение федотовита $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ и пийпита $K_4Cu_4O(SO_4)_4 \cdot (Na, Cu)Cl$

А. П. Шаблинский, С. К. Филатов, Я. П. Бирюков, А. А. Юрьев, Л. П. Вергасова 448

Формирование нанокристаллов $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ в условиях растворного горения: влияние типа “топлива” на структуру и морфологию

М. А. Гаврилова, Д. А. Гаврилова, И. С. Кондрашкова, А. А. Красилин 459

Закономерности агрегации 2D-нанонаполнителей в полимерных нанокompозитах

Г. В. Козлов, И. В. Долбин, Гус. М. Магомедов 471

Краткое сообщение

Определение электрокинетического потенциала пористого стекла методом потенциала течения в плоском капилляре

Л. Э. Ермакова, А. С. Кузнецова, Т. В. Антропова 477

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ K3, K4, K5, K6, K13 ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $U_8Ni_{10}Al_{36}-mC54$, $U_{20}Ni_{26}-mC46$, И U_8Co_8-cI16**

© 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 16.03.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $U_8Ni_{10}Al_{36}-mC54$ ($a = 15.5470 \text{ \AA}$, $b = 4.0610 \text{ \AA}$, $c = 16.4580 \text{ \AA}$, $\beta = 120.00^\circ$, $V = 899.89 \text{ \AA}^3$, $C m$), $U_{20}Ni_{26}-mC46$ ($a = 7.660 \text{ \AA}$, $b = 13.080 \text{ \AA}$, $c = 7.649 \text{ \AA}$, $\beta = 108.88^\circ$, $V = 725.26 \text{ \AA}^3$, $C 2/m$), U_8Co_8-cI16 ($a = 6.343 \text{ \AA}$, $V = 255.20 \text{ \AA}^3$, $I 2_13$). Для кристаллической структуры $U_8Ni_{10}Al_{36}-mC54$ установлены 960 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 5, 6, 7. Определены 6 кристаллографически независимых структурных единиц в виде пирамиды $K5 = 0@Al(U_2Al_2)$, пирамиды $K6A = 0@U(NiAl_4)$, пирамиды $K6B = 0@U(NiAl_4)$, колец $K3A = 0@NiAl_2$, $K3B = 0@NiAl_2$, $K3C = 0@Al_3$. Для кристаллической структуры $U_{20}Ni_{26}-mC46$ определены структурные единицы $K5 = Ni(Ni_2U_2)$ и икосаэдры $K13 = Ni@Ni_6U_6$. Для кристаллической структуры U_2Co_2-cI16 определены структурные единицы – тетраэдры $K4 = U_2Co_2$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: $U_8Ni_{10}Al_{36}-mC54$, $U_{20}Ni_{26}-mC46$, U_8Co_8-cI16 , самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры K3, K4, K5, K6, K13

DOI: 10.31857/S0132665123600176, **EDN:** OAKMAG

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $A-B$ с участием 73 химических элементов установлено образование 7736 интерметаллидов A_nB_m . Из них наибольшее число интерметаллидов 524, 538 и 555 образуется с небольшими атомами $B = Ni, Al, Ge$.

В двойных системах $U-B$ установлена кристаллизация 132 соединений U_nB_m . Кристаллохимические семейства интерметаллидов U_nB_m с атомами $B = Ni, Co, Fe, Mn$ приведены в табл. 1. Структурные типы Ni-содержащих соединений $U_2(Ni_4)-hP12$ [3], $UNi(Ni_4)-cF24$ [3], UNi_5-hP6 [4], $U_{11}Ni_{16}-hR162$ [5, 6], как и $U_8Ni_{10}Al_{36}-mC54$ [7] не

Таблица 1. Кристаллографические данные интерметаллидов [1, 2]

Интерметаллид	Группа симметрии	Параметры ячейки, Å и градусы	$V, \text{Å}^3$
$(\text{U}_4\text{Ni})_2(\text{U}_4)$	$I4/mcm$	10.384, 10.384, 5.156	556.0
$(\text{U}_4\text{Co})_2(\text{U}_4)$	$I4/mcm$	10.360, 10.360, 5.210	559.2
$(\text{U}_4\text{Fe})_2(\text{U}_4)$	$I4/mcm$	10.290, 10.290, 5.240	554.8
$(\text{U}_4\text{Mn})_2(\text{U}_4)$	$I4/mcm$	10.290, 10.290, 5.240	554.8
$(\text{Pu}_4\text{Co})_2(\text{Pu}_4)$	$I4/mcm$	10.475, 10.475, 5.340	585.9
$(\text{Np}_4\text{Fe})_2(\text{U}_4)$	$I4/mcm$	10.224, 10.224, 5.238	547.5
$(\text{Pu}_4\text{Fe})_2(\text{Pu}_4)$	$I4/mcm$	10.410, 10.410, 5.359	580.7
$(\text{Ti}_4\text{Ni})_2(\text{Bi}_4)$	$I4/mcm$	10.554, 10.554, 4.814	536.2
$(\text{Ti}_4\text{Co})_2(\text{Bi}_4)$	$I4/mcm$	10.506, 10.506, 4.882	538.9
$(\text{Ti}_4\text{Fe})_2(\text{Bi}_4)$	$I4/mcm$	10.486, 10.486, 4.933	542.4
$(\text{Ti}_4\text{Mn})_2(\text{Bi}_4)$	$I4/mcm$	10.491, 10.491, 4.978	547.9
$\text{U}_2(\text{Co}_4)$	$Fd-3m$	6.978, 6.978, 6.978,	339.8
$\text{U}_2(\text{Fe}_4)$	$Fd-3m$	7.065, 7.065, 7.065,	352.6
$\text{U}_2(\text{Mn}_4)$	$Fd-3m$	7.160, 7.160, 7.160,	367.0
$\text{U}_2(\text{Ir}_4)$	$Fd-3m$	7.495, 7.495, 7.495,	421.1
$\text{U}_2(\text{Os}_4)$	$Fd-3m$	7.512, 7.512, 7.512,	424.0
$\text{U}_2(\text{Al}_4)$	$Fd-3m$	7.766, 7.766, 7.766,	468.4
$\text{U}_2(\text{Ni}_4)$	$P6_3/mmc$	4.970, 4.970, 8.253	176.5
$\text{UNi}(\text{Ni}_4)$	$F-43m$	6.796, 6.796, 6.796	313.8
UNi_5	$P6/mmm$	4.846, 4.846, 4.045	82.3
$\text{U}_{20}\text{Ni}_{26}$	$C12/m1$	7.660, 13.080, 7.650, 108.88,	725.3
$\text{U}_{11}\text{Ni}_{16}$	$R-3$	11.779, 11.779, 20.749	2492.9
$\text{U}_8\text{Ni}_{10}\text{Al}_{36}$	$C1m1$	15.547, 4.061, 16.458, 120.00,	899.9

имеют аналогов в системах с атомами $B = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$. Интерметаллид $\text{U}_6\text{Ni}-tI28$ [3] входит в кристаллохимическое семейство $\text{U}_6B-tI28$ (табл. 1).

Три Co-содержащих интерметаллид входят в кристаллохимические семейства UCo_3-hR12 [8], $\text{U}_2(\text{Co}_4)-cF24$ [2], $\text{U}_6\text{Co}-tI28$ [2]. Два интерметаллида $\text{U}_3\text{Co}_{15}-hR18$ [9] и $\text{U}_8\text{Co}_8-cI16$ [10] не имеют аналогов среди интерметаллидов.

Два Fe-содержащих интерметаллида $\text{U}_6\text{Fe}-tI28$ [11] и UFe_2-F24 [12], как и $\text{U}_6\text{Mn}-tI28$ [11] и UMn_2-F24 [11], входят в кристаллохимические семейства $\text{U}_6\text{Co}-tI28$ [2] и $\text{U}_2(\text{Co}_4)-cF24$ [2]. В [13] исследована низкотемпературная модификации UMn_2-oI12 с пр. группой $Imma$.

В тройных системах $A-B-C$ с участием 69 различных атомов установлено образование 14667 интерметаллидов $A_nB_mC_k$. Из них наибольшее число интерметаллидов 2385, 2704 и 2890 также образуются с небольшими атомами $B = \text{Ni}, \text{Ge}, \text{Al}$. С участием ато-

мов U установлена кристаллизация 462 соединений. В системе U–Ni–Al установлено образование 7 соединений [1, 2]. Наиболее кристаллографически сложными интерметаллидами являются $U_8Ni_{10}Al_{36}$ -*mS54* [14] с 27 атомами в позициях типа a^{29} и $U_{12}Ni_{20}Al_{76}$ -*oC108* [15] с 15 атомами в позициях типа $f^{12}c^3$.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $U_8Ni_{10}Al_{36}$ -*mC54*, $U_{20}Ni_{26}$ -*mC46*, U_8Co_8 -*cI16*. Установлены кластеры-прекурсоры K3, K4, K5, K6, K13 участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [16–21] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов [22].

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ TorosPro [22], 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 $U_8Ni_{10}Al_{36}$ -*mC54*, $U_{20}Ni_{26}$ -*mC46*, U_8Co_8 приведены в табл. 2, 3.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из нанокластеров-прекурсоров образующих каркас структуры, пустоты в котором заполняют спейсеры; кластеры-прекурсоры занимают высоко симметричные позиции; набор кластеров-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 $U_8Ni_{10}Al_{36}$ -mC54

Параметры моноклинной ячейки: $a = 15.5470 \text{ \AA}$, $b = 4.0610 \text{ \AA}$, $c = 16.4580 \text{ \AA}$, $\beta = 120.00^\circ$, $V = 899.89 \text{ \AA}^3$. Пространственная группа $C1m1$ (по. 8). Кратность позиции общего положения 4. Последовательность Вайкоффа a^{29} .

Таблица 2. $U_8Ni_{10}Al_{36}$ -*mC54*. Локальное окружение и координационные последовательности атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Al1	8Al + 4U	12	52	113	196	317
Al2	7Al + 2Ni + 3U	12	48	109	192	303
Al3	8Al + 4U	12	52	112	206	328
Al4	7Al + 3Ni + 2U	12	44	99	194	298
Al5	8Al + 5Ni + 2U	15	45	105	204	315
Al6	8Al + 4U	12	52	117	196	322
Al7	8Al + 2Ni + 2U	12	47	104	184	309
Al8	8Al + 1Ni + 3U	12	48	109	189	311
Al9	8Al + 3Ni + 1U	12	43	104	197	308
Al10	7Al + 2Ni + 3U	12	45	106	190	295
Al11	6Al + 3Ni + 3U	12	42	99	195	315
Al12	8Al + 1Ni + 3U	12	48	109	193	320
Al13	7Al + 2Ni + 3U	12	45	104	195	306
Al14	6Al + 3Ni + 3U	12	45	104	201	312
Al15	6Al + 3Ni + 3U	12	42	101	195	307
Al16	7Al + 2Ni + 3U	12	44	101	197	302
Al17	7Al + 3Ni + 2U	12	44	96	186	307
Al18	8Al + 2Ni + 2U	12	43	104	184	298
Ni1	7Al + 2U	9	37	93	186	296
Ni2	8Al + 1U	9	37	92	179	292
Ni3	9Al	9	35	90	170	287
Ni4	7Al + 1Ni + 2U	10	42	95	184	304
Ni5	7Al + 1Ni + 2U	10	42	96	184	292
U1	13Al + 2Ni	15	50	112	196	321
U2	13Al + 2Ni	15	50	112	196	321
U3	13Al + 2Ni	15	47	113	204	318
U4	13Al + 2Ni	15	47	113	205	318

Позиции в плоскости *m* занимают 18 атомов Al, 5 атомов Ni и 4 атома U. Определены КЧ атомов Al = 15 (1 атом) и 12 (17 атомов), атомов Ni – 9 (3 атома) и 10 (2 атома), всех атомов U = 15. (табл. 1).

Установлены 960 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 4 (114 вариантов), 5 (488 вариантов), 6 (358 варианта).

Определены 6 кристаллографически независимых структурных единиц в виде пирамиды $K5 = 0@Al(U_2Al_2)$ с центром (0, 0.40, 0), пирамиды $K6A = 0@U(NiAl_4)$ с центром (0.42, 0.42, 0.66), пирамиды $K6B = 0@U(NiAl_4)$ с центром (0.56, 0.44, 0.34), колец

Таблица 3. Локальное окружение и координационные последовательности атомов в кристаллических структурах интерметаллидов

Интерметаллид	Атом	Локальное окружение атома	Координационные последовательности				
			N1	N2	N3	N4	N5
$U_{20}Ni_{26}-mC46$	Ni1	4Ni + 9U9	13	51	111	204	318
	Ni2	5Ni + 8U8	13	47	108	198	303
	Ni3	5Ni + 8U8	13	49	110	197	323
	Ni4	6Ni + 6U6	12	56	116	216	330
	Ni5	4Ni + 8U8	12	49	107	197	318
	U1	10Ni + 4U4	14	47	112	195	316
	U2	11Ni + 4U4	15	51	112	202	323
	U3	11Ni + 3U3	14	48	112	200	317
U_2Co_2-cI16	Co1	3Co + 8U	11	47	110	194	302
	U1	8Co + 6U	14	50	110	194	302

$K3A = 0@NiAl_2$ с центром (0.17, 0.33, 0.66), $K3(B) = 0@NiAl_2$ с центром (0.22, 0.33, 0.96), $K3C = 0@Al_3$ с центром (0.34, 0.17, 0.34) (рис. 1).

Ниже рассмотрен вариант самосборки с участием гексамеров из шести связанных структурных единиц $K5 + K6A + K6B + K3A + K3B + K3C$ с участием атомов-спейсеров Ni1 (рис. 2).

Слой S_3^2 . Образование слоя происходит при связывании гексамеров в направлении оси X (рис. 3).

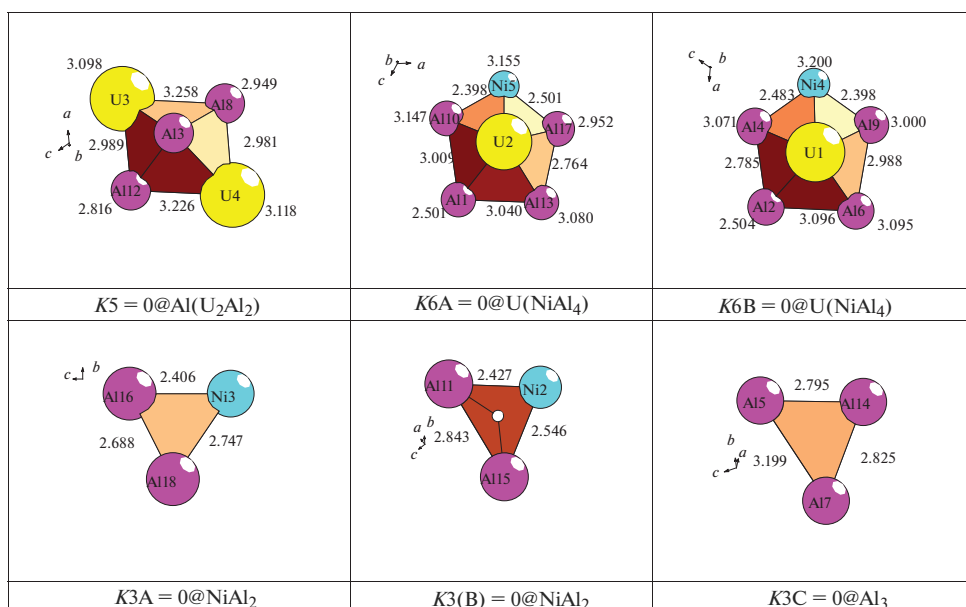


Рис. 1. $U_8Ni_{10}Al_{36}-mC54$. Кластеры-прекурсоры.

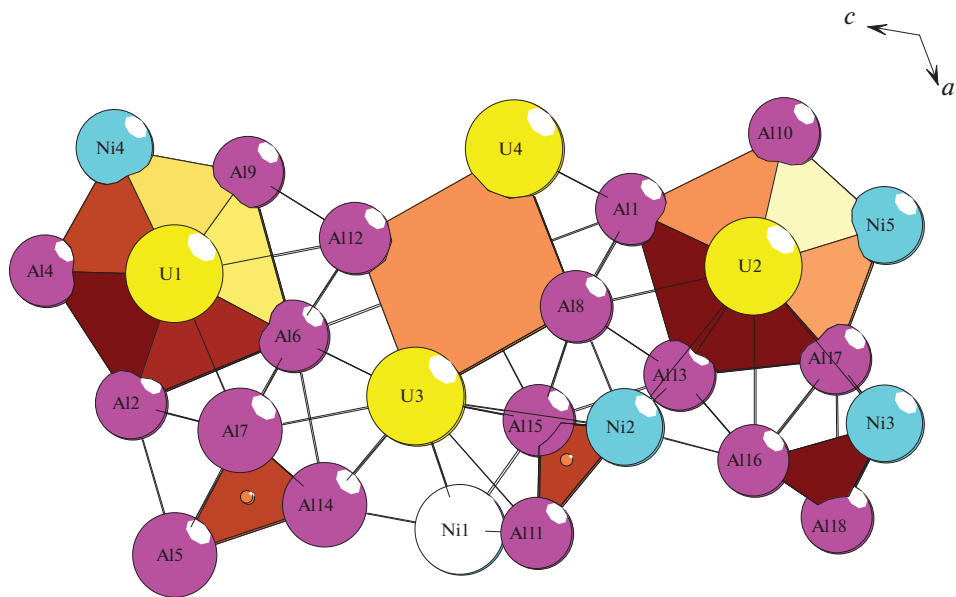


Рис. 2. $U_8Ni_{10}Al_{36}$ - $mC54$. Гексамер S_3^1 .

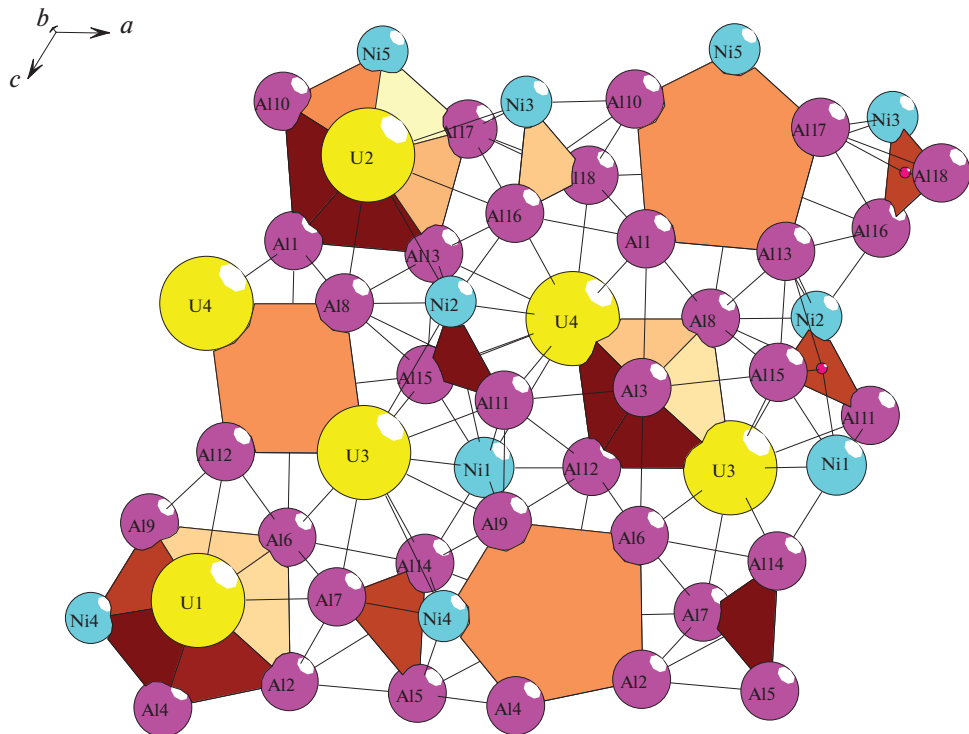


Рис. 3. $U_8Ni_{10}Al_{36}$ - $mC54$. Слой $S_3^2 = S_3^1 + S_3^1$.

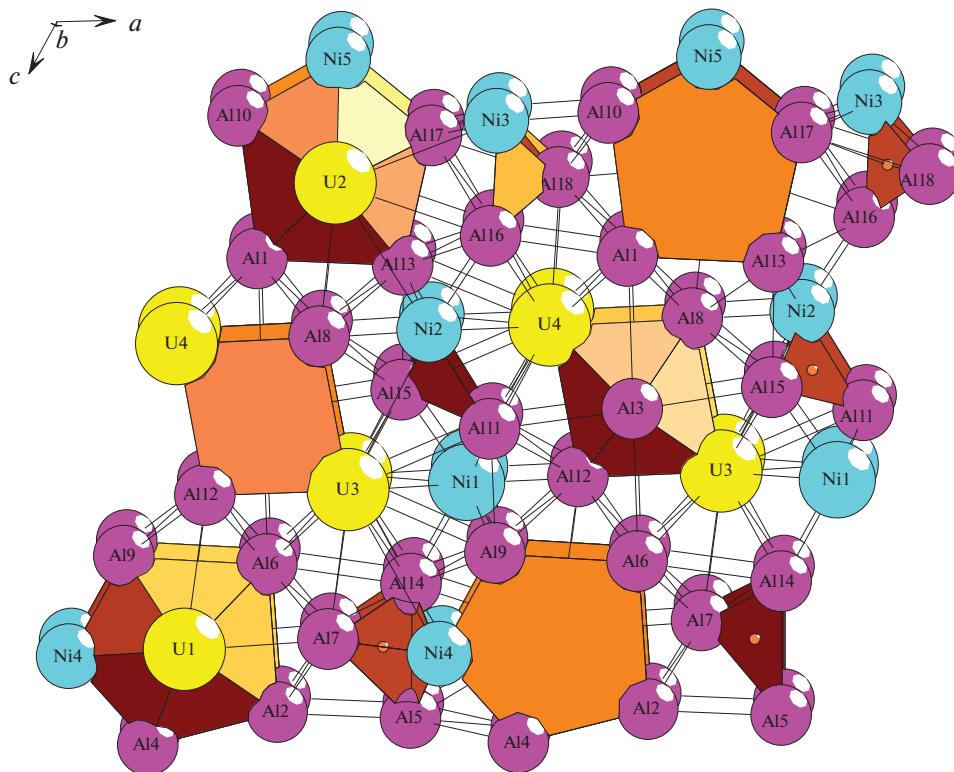


Рис. 4. $U_8Ni_{10}Al_{36}$ -mC54. Каркас $S_3^3 = S_3^2 + S_3^2$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Образование каркаса S_3^3 происходит при связывании слоя $S_3^2 + S_3^2$ в направлении оси Y (рис. 4).

Кристаллическая структура $U_{20}Ni_{26}$ -mC46

Параметры моноклинной ячейки: $a = 7.660 \text{ \AA}$, $b = 13.080 \text{ \AA}$, $c = 7.649 \text{ \AA}$, $\beta = 108.88^\circ$, $V = 725.26 \text{ \AA}^3$. Пространственная группа $C12/m1$ с симметрией частных позиций $2/m$ (2a, 2b, 2c, 2d), -1 (4e, 4f), 2 (4g, 4h), m (4i). Кратность позиции общего положения 8. Последовательность Вайкоффа $f^4 i^3 a$.

Атом Ni4 занимает позицию 2a с симметрией $2/m$, атомы Ni2, Ni5, U3 — позиции в плоскости m , Ni1, атомы Ni3, U1, U2 — в общем положении 8j.

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов U и Ni и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Установлены значения КЧ атомов Ni — 12 (2 атома) и 13 (3 атома) и атомов U — 14 (2 атома) и 13.

Определены структурные единицы в виде икосаэдра $K13(2a) = Ni@Ni_6U_6$ с центром в позиции 2a и симметрией $2/m$, и $K5(4i) = Ni(Ni_2U_2)$ с центральным атомом Ni5, общим для двух 3-х колец, лежащих в плоскости m (рис. 5).

Самосборка первичных цепей S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания кластеров $K13 + K13$ с участием кластеров $K5$ (рис. 6).

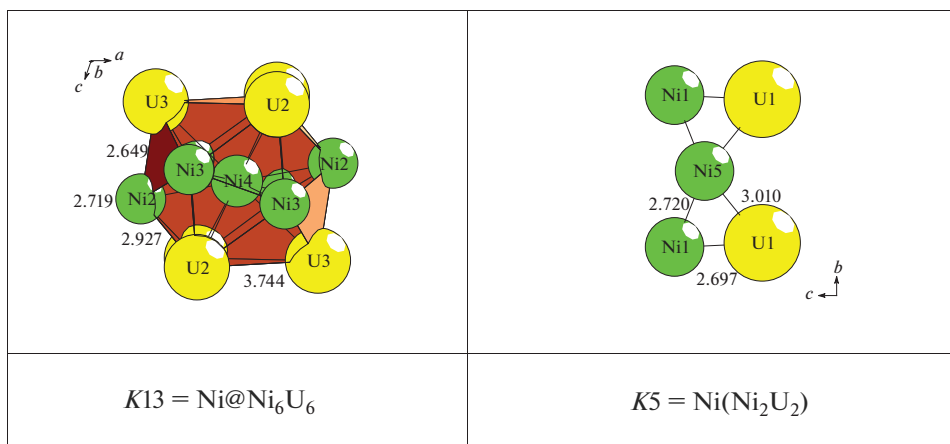


Рис. 5. $\text{U}_{20}\text{Ni}_{26}\text{-mC46}$. Кластер $K13$ (слева) и $K5$ (справа).

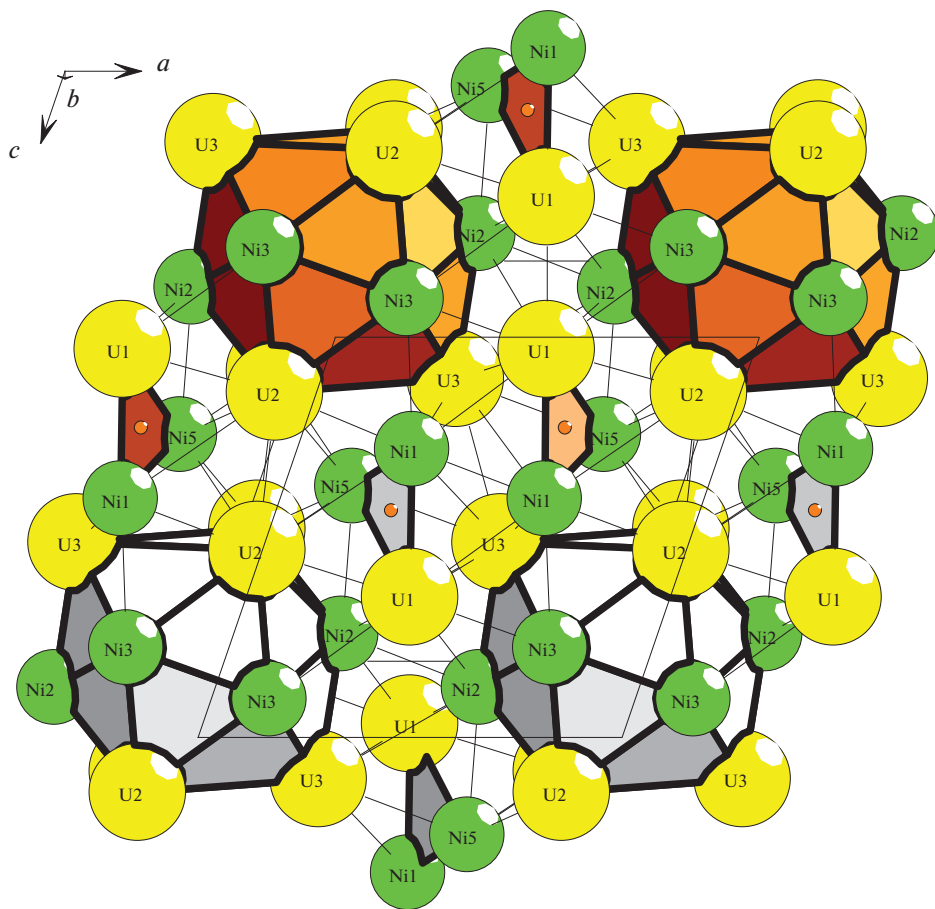


Рис. 6. $\text{U}_{20}\text{Ni}_{26}\text{-mC46}$. Слой $S_3^2 = S_3^1 + S_3^1$.

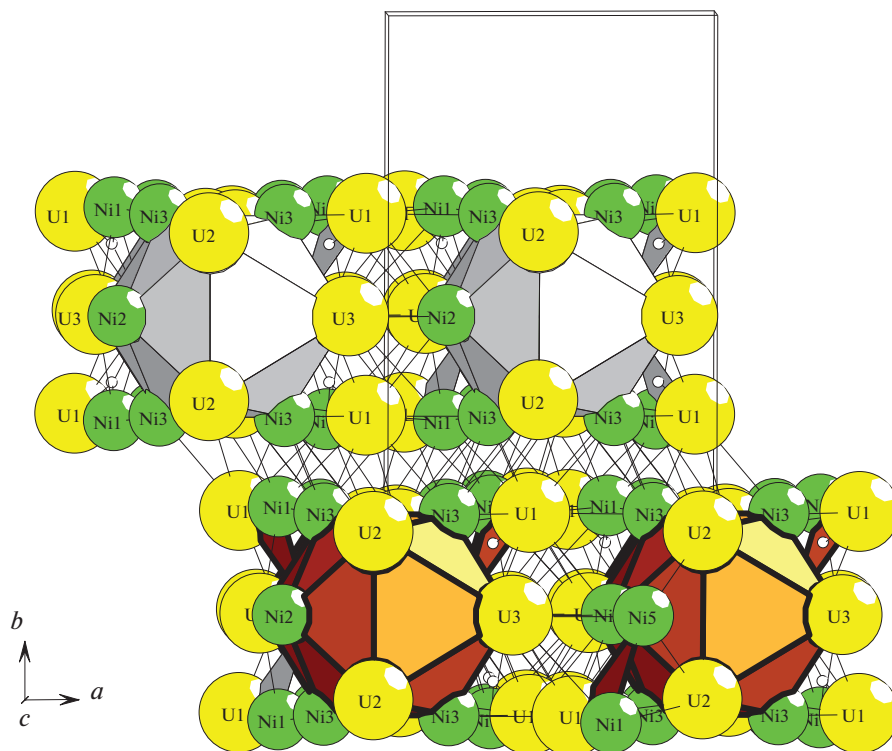


Рис. 7. $U_{20}Ni_{26-m}C_{46}$. Каркас $S_3^3 = S_3^2 + S_3^2$.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит при связывании цепей S_3^1 (рис. 6).

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев со сдвигом (рис. 7).

Кристаллическая структура $U_8Co_8 - cI16$

Пространственная группа $I 2_13$ (по. 199) с симметрией частных позиций 3 (8a), 2(12b), Кратность позиции общего положения 24.

Атомы U и Co занимают частные позиции 8a с симметрией 3.

В табл. 3 приведено локальное окружение атомов U и Ni и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Определены КЧ атома Ni — 11, атома U — 14.

Установлены структурные единицы в виде тетраэдров $K4 = 0@U_2Co_2$.

Самосборка первичных цепей S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания тетраэдров $K4$ с индексом связанности $Pc = 6$. Удвоенное расстояния между центрами тетраэдров $K4$ определяет значение вектора трансляции $a = 6.343 \text{ \AA}$ (рис. 8).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование слоя S_3^2 происходит за счет связывания цепей с индексом связанности $Pc = 9$ (рис. 8).

Самосборка каркаса S_3^3 . Каркас структуры S_3^3 формируется при упаковке слоев $S_3^2 + S_3^2$ (рис. 9).

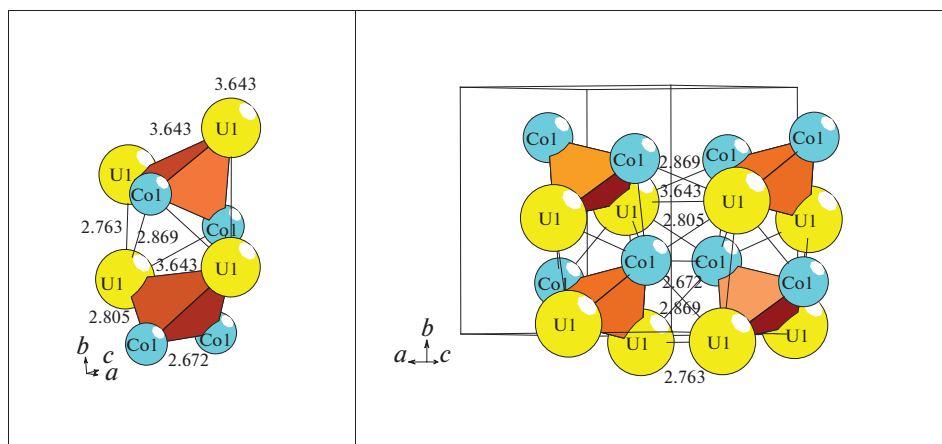


Рис. 8. $U_8Co_8-c/16$. Первичная цепь S_3^1 (слева) и слой S_3^2 (справа).

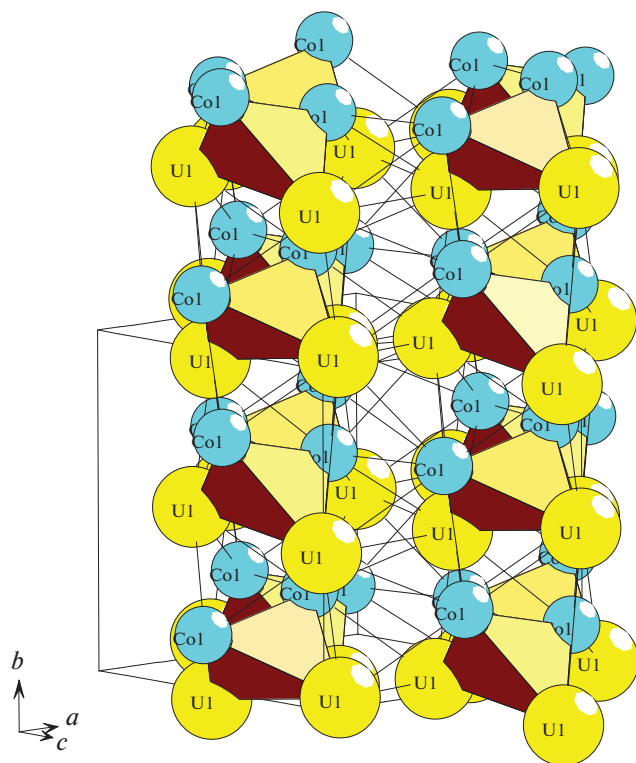


Рис. 9. $U_8Co_8-c/16$. Каркас $S_3^3 = S_3^2 + S_3^2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $U_8Ni_{10}Al_{36}-mC54$, $U_{20}Ni_{26}-mC46$, U_8Co_8-cI16 . Для кристаллической структуры $U_8Ni_{10}Al_{36}-mC54$ определены 6 структурных единиц в виде пирамиды $K5 = 0@Al(U_2Al_2)$, пирамиды $K6A = 0@U(NiAl_4)$, пирамиды $K6B = 0@U(NiAl_4)$, колец $K3A = 0@NiAl_2$, $K3B = 0@NiAl_2$, $K3C = 0@Al_3$. Для кристаллической структуры $U_{20}Ni_{26}-mC46$ определены структурные единицы $K5 = Ni(Ni_2U_2)$ и икосаэдры $K13 = Ni@Ni_6U_6$. Для кристаллической структуры U_8Co_8-cI16 определены структурные единицы – тетраэдры $K4 = U_2Co_2$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Анализ самосборки кристаллической структуры выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный 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. Perricone A., Noel H. Crystal structure refinements and magnetic behavior of U_6Ni , UNi_5 , UNi_2 and the substitution derivative $U_{Ni_{1.7}Si_{0.3}}$ // Chemistry of Metals and Alloys. 2008. V. 1. P. 54–57.
4. Perricone A., Noel H. Crystal structure and magnetic properties of the binary uranium-nickel alloy UNi_4 // Intermetallics 2002. V. 10. P. 519–521.
5. Perricone A., Noel H. Characterization of the new uranium–nickel alloy $U_{10}Ni_{13}$ // J. Nucl. Mater. 2001. V. 299. P. 260–263.
6. Perricone A., Potel M., Noel H. Crystal structure and magnetic properties of the binary uranium – nickel alloy $U_{11}Ni_{16}$ // J. Alloys Compd. 2002. V. 340. P. 39–42.
7. Grin Y.N., Rogl P., Akselrud L.G., Pertlik F. X-ray studies in the systems $ZrNi_5-xO_x$ and UNi_5-xAl_x // Zeitschrift fuer Kristallographie. 1989. V. 188. P. 271–277.
8. Dwight A.E. The unit-cell constants of some $PuNi_3$ -type compounds // Acta Crystallographica B. 1968. V. 24 P. 1395–1396.
9. Dommann A., Brandle H., Hulliger F., Fischer P. Crystal structure and magnetic order of UCo_5 // J. Less-Common Metals. 1990. V. 158. P. 287–294.
10. Baenziger N.C., Rundle R.E., Snow A.I., Wilson A.S. Compounds of Uranium with the Transition Metals of the First Long Period // Acta Crystallog. 1950. V. 3. P. 34–40.
11. Kimball C.W., Vaishnava P.P., Dwight A.E. Phonon anomalies and local atomic displacements in the exchange-enhanced superconductor U_6Fe // Physical Review, Serie 3. B – Condensed Matter. 1985. V. 32. P. 4419–4425.
12. Lebech B., Wulff M., Lander G.H., Rebizant J., Spirlet J.C., Delapalme A. Neutron diffraction studies of the crystalline and magnetic properties of UFe_2 // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. P. 10229–248.
13. Lawson A.C. Jr., Smith J.L., Willis J.O., O'Rourke J.A., Faber J., Hitterman R.L. Orthorhombic structure of UMn_2 at low temperatures // J. Less-Common Metals 1985. V. 107. P. 243–248.
14. Richter C.G., Jeitschko W., Kuennen B., Gerdes M.H. The ternary titanium transition metal bismuthides Ti_4TbBi_2 with $T = Cr, Mn, Fe, Co$ and Ni // J. Solid State Chem. 1997. V. 133. P. 400–406.
15. Bauer E.D., Sidorov V.A., Bobev S., Mixson D.J., Thompson J.D., Sarrao J.L., Hundley M.F. High-pressure investigation of the heavy-fermion antiferromagnet $U_3Ni_5Al_{19}$ // Physical Review, Serie 3. B – Condensed Matter. 2005. V. 71. P. 1–12.
16. Shevchenko V.Ya., Ilyushin G.D., Blatov V.A. Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Two-Layer Nanocluster-Precursor $K44 = 0@8(U_2Ni_6) @36(U_{12}Ni_{24})$ in the Crystal Structure $U_{66}Ni_{96}-hR162$ // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. P. 525–532.

17. *Ilyushin G.D.* Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // *Struct. Chem.* 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
18. *Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. P. 2015–2027
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = \text{Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
20. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = \text{K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
21. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МИКРОТВЕРДОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ СТЕКЛА НА ПРИМЕРЕ СЕЛЕНА

© 2023 г. Шунбо Ванг¹, Ю. С. Тверьянович², *

¹Школа механической и аэрокосмической техники, Цзилиньский университет, Лаборатория технологий и интеллектуального оборудования для тестирования производительности и интеллектуального оборудования, Чанчунь, 130025 Китай

²Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Кафедра лазерной химии и лазерного материаловедения, Университетский пр., 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: tys@bk.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 23.03.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Предложена модель, позволяющая рассчитать температурную зависимость микротвердости стекла во всем температурном интервале от температуры размягчения до абсолютного нуля. При расчете используются температурная зависимость энтальпии стекла и значение его микротвердости при температуре стеклования. Предложенная модель проверена на примере стеклообразного селена. Для этого была измерена температурная зависимость микротвердости селена от температуры размягчения до 100 К, что на 50 К ниже его температуры Дебая. Таким образом, устанавливается взаимосвязь между прочностными и термодинамическими свойствами стекла.

Ключевые слова: стекла, микротвердость, расчет микротвердости, селен, температурная зависимость микротвердости, связь микротвердости с теплоемкостью

DOI: 10.31857/S0132665123600012, **EDN:** SGSDUO

ВВЕДЕНИЕ

Микротвердость стекла является важным технологическим параметром. Методов ее расчета, исходя из других физико-химических свойств стекол не существует. Экспериментальное определение микротвердости не является тривиальной задачей хотя бы потому, что для этого используется несколько методов (метод Виккерса, Берковича, Бринелля, Роквелла и т.д.), соотнесение результатов которых неоднозначно. Для практического использования стекол важно знать не только их микротвердость, но и ее температурную зависимость. В литературе такие данные немногочисленны. Поэтому нахождение возможности расчета температурных зависимостей микротвердости стекла, исходя из других экспериментальных данных, весьма желательно. Особенно интересной является возможность расчета температурной зависимости микротвердости стекла из экспериментальных данных для строго определяемых параметров, к которым относятся, например, термодинамические свойства и в частности энтальпия.

В работах [1, 2] развивалось следующее представление о процессе индентирования при измерении микротвердости стекла. На начальной стадии индентирования индентор внедряется в объем стекла, которое при этом испытывает в значительной мере пластическую деформацию. Поведение стекла аналогично его поведению в размягченном состоянии. В процессе внедрения индентора происходит падение давления,

оказываемого им на стекло. При достижении давления, равного микротвердости, процесс останавливается. Стекло переходит из “размягченного” состояния в хрупкое, упругое состояние. Этот процесс можно рассмотреть по-другому. Индентор внедрен в образец, но нагрузка снята. Рост нагрузки будет увеличивать энергию упругих деформаций окружающего индентор объема стекла при постоянном положении последнего. При достижении критического значения плотности энергии упругой деформации стекло начнет деформироваться, перейдя в пластичное состояние, а индентор внедряться в его объем. Другим фактором, приводящим к переходу стекла в размягченное, пластическое состояние, как известно, является энергия тепловых колебаний сетки стекла.

Таким образом, можно говорить о том, что переход стекла в размягченное состояние при индентировании происходит в результате сообщения сетке стекла критической энергии в расчете на один атом (U), являющейся суммой тепловой энергии и энергии механического напряжения сдвига (согласно [3] “микротвердость H – это мера сопротивления сдвигу”). Соотношение между двумя этими вкладами зависит от температуры, а сумма их постоянна. В рамках приближения независимой от температуры теплоемкости, справедливого для температур ниже температуры размягчения (T_g), но выше температуры Дебая, энтальпия при понижении температуры линейно падает. Основываясь на этом, были предложены [1, 2] следующие уравнения:

$$H(T) = H_0 \frac{T_g - T}{T_g}, \quad (1)$$

$$U = \frac{\gamma A H_0}{2} = \frac{3}{2} k T_g, \quad (2)$$

где U – критическая величина энергии (тепловой или механической) сетки стекла в расчете на один атом по отношению к переходу в размягченное состояние; H – микротвердость; H_0 – микротвердость при абсолютном нуле; A – объем, занимаемый одним атомом; γ – степень деформации этого объема при приложении напряжения, равного H_0 ; k и T – константа Больцмана и температура; T_g – температура размягчения. Применимость уравнения (1) была проверена для двух вариантов [2]. Первый из них – вариант изменения температуры для стекла фиксированного состава. Для этого были использованы экспериментальные данные по температурной зависимости микротвердости селена, измеренной от температуры незначительно выше T_g (320 К) и до 290 К [4, 5]. Вторым вариантом, это построение зависимости микротвердости, измеренной при комнатной температуре, различных стекол от их температуры размягчения. В обоих случаях речь идет о линейных зависимостях, так как они построены для температур выше температуры Дебая.

Целью настоящей работы является развитие изложенных выше представлений, расширение их применимости на температуры ниже температуры Дебая и их апробация на примере измеренной температурной зависимости микротвердости стеклообразного селена от температуры размягчения до 100 К. Эта температура ниже температуры Дебая селена на 50 К [6].

МЕТОДИКА

Селеновый порошок помещали в кварцевую лодочку диаметром 35 мм и нагревали в вакууме со скоростью 10 К/мин до температуры 573 К, при которой выдерживали 10 мин. После нагрева кварцевую лодочку с селеном вынимали из трубчатой печи и естественным образом охлаждали на воздухе. Затем селен был разрезан на пластины толщиной ~5 мм с помощью машины для резки с алмазной проволокой. Полученный образец полировали до шероховатости порядка 1 мкм абразивной бумагой, а затем полировальной жидкостью на основе диоксида кремния. Низкотемпературное индентирование проводи-

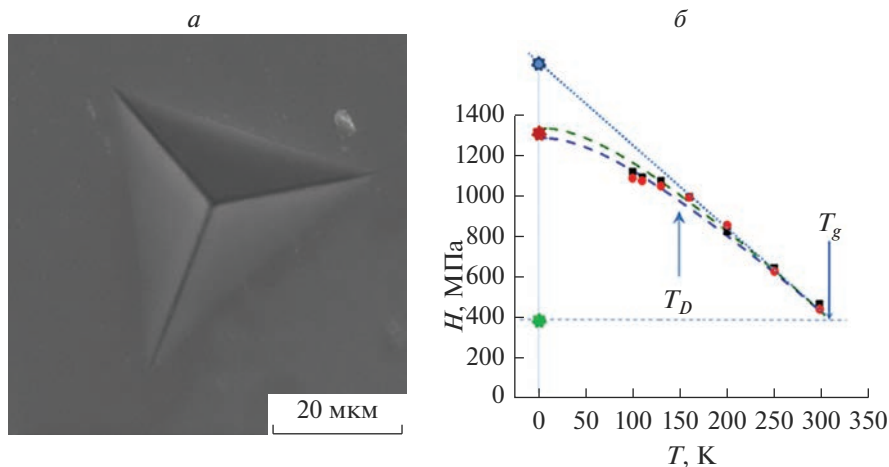


Рис. 1. Электронная фотография отпечатка индентора (*а*). Температурная зависимость микротвердости селена: (■) — результаты получены при нагрузке 400 мН; (●) — результаты получены при нагрузке 800 мН; (— — —) и (— — —) — результат расчета по уравнению (8) с использованием двух близких значений параметра ξ (0.72 и 0.68). Стрелками отмечены температуры Дебая и размягчения селена. Значки обозначают H_0^* , H_0 и H_g соответственно (*б*).

лись в вакууме с помощью специализированного устройства с криогенным модулем, охлаждаемым жидким азотом [7]. Использовался индентор Берковича (Synton-MDP). Образец подвергался индентированию при постоянной скорости изменения (увеличения и уменьшения) нагрузки 20 мН/с. Использовались два значения максимальной нагрузки: 400 и 800 мН. Температуры измерений менялись дискретно. Измерения отпечатков индентора сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились с использованием системы VEGA4 GMS (рис. 1*а*). Отсутствие трещин образцов вблизи отпечатков подтверждает оптимальность выбранных величин нагрузок. Площадь остаточных отпечатков была рассчитана по длине трех сторон треугольника, измеренной по снимкам SEM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измеренные температурные зависимости микротвердости селена представлены на рис. 1*б*. Результаты получены с использованием двух значений нагрузок, отличающихся в два раза. Тем не менее обе температурные зависимости достаточно хорошо совпадают друг с другом. Это можно расценивать, как свидетельство высокой надежности полученных результатов. На это же указывает и близость значений микротвердости селена вблизи температуры размягчения, измеренных в [4, 5], и полученных нами. Некоторое расхождение, по-видимому, связано с тем, что в работах [4, 5] использовался индентор Виккерса, в то время как наши результаты получены с помощью индентора Берковича. Следует отметить, что измеренные температурные зависимости микротвердости не являются линейными, и поэтому не могут быть описаны уравнениями, предложенными в работах [1, 2]. Собственно это обстоятельство и является предметом исследования в настоящей работе.

Во-первых, учтем, что γ в уравнении (2) зависит от напряжения H_0 , и эта зависимость определяется модулем сдвига G . Поэтому энергия упругой деформации, соот-

ветствующая переходу в размягченное состояние при температурах стремящихся к 0 К для объема, занимаемого одним атомом, будет стремиться к величине:

$$U = A \frac{(H_0)^2}{2G_0}, \quad (3)$$

где G_0 — модуль сдвига вблизи 0 К. Температурный интервал проведенных измерений включает область низких температур, в которой температурная зависимость теплоемкости описывается законом Дебая. Поэтому приближенное выражение для тепловой энергии одного атома при температуре размягчения $U = \frac{3}{2}kT_g$ следует заменить на

$\frac{\mathcal{H}_g}{N_A}$, где: $\mathcal{H}_g$ — энтальпия моля стекла при температуре размягчения, а N_A — число

Авогадро. При более низких температурах энтальпия $\mathcal{H}(T)$ будет определяться интегралом теплоемкости от 0 К до T . Тогда уравнение (2) с учетом (3) переписывается следующим образом:

$$A \frac{(H_0)^2}{2G_0} = \frac{\mathcal{H}_g}{N_A}. \quad (4)$$

Микротвердость и модуль сдвига характеризуют упруго-прочностные свойства стекла и поэтому их температурные зависимости подобны. Более того, как отмечено выше со ссылкой на работу [3] микротвердость является мерой сопротивления сдвигу. Основываясь на этом, приближенно будем считать, что их отношение (ξ) является величиной, не зависящей от температуры. Тогда для моля стекла можно написать следующую цепочку равенств:

$$U_m = V \frac{(H_0)^2}{2G_0} = \frac{V\xi H_0}{2} = \mathcal{H}_g = \mathcal{H}(T) + V \frac{(H(T))^2}{2G(T)} = \mathcal{H}(T) + \frac{V\xi}{2} H(T), \quad (5)$$

где V — мольный объем стекла, а

$$\xi = \frac{H(T)}{G(T)} = \text{const} \quad (6)$$

откуда

$$H(T) = H_0 \frac{\mathcal{H}_g - \mathcal{H}(T)}{\mathcal{H}_g}. \quad (7)$$

Для случая температур выше температуры Дебая стекла, но ниже T_g , теплоемкость не зависит от температуры, и теплосодержание является линейной функцией температуры. Поэтому будет справедливо ранее предложенное уравнение:

$$H(T) = H_0^* \frac{T_g - T}{T_g}.$$

При этом надо понимать, что H_0 является результатом экстраполяции зависимости $H(T)$ к 0 К с учетом нелинейного участка этой зависимости, находящегося ниже температуры Дебая. Величина же H_0^* является результатом экстраполяции зависимости $H(T)$ к 0 К с учетом только линейного участка этой зависимости, расположенного выше температуры Дебая.

Кроме того, уравнение (7) описывает ту часть микротвердости, которая при $T = T_g$ обращается в ноль. На самом деле при T_g микротвердость, в частности стеклообразно-

го селена, не обращается в ноль [4, 5], а имеет некоторую остаточную величину (H_g), которая практически скачком исчезает при переходе через T_g . Тогда будем иметь:

$$H(T) = H_0 \frac{\mathcal{H}_g - \mathcal{H}(T)}{\mathcal{H}_g} + H_g = \frac{2(\mathcal{H}_g - \mathcal{H}(T))}{V\xi} + H_g. \quad (8)$$

Обсудим значения параметров в уравнении (8). Величина H_g , согласно [4, 5], равна 0.30 ГПа (микротвердость по Виккерсу). Согласно нашим результатам эта величина равна 0.39 ГПа (микротвердость по Берковичу). Так как с помощью уравнения (8) будут описываться наши экспериментальные результаты, полученные для более широкого температурного интервала, чем в [4, 5], то в дальнейшем будет использовано последнее значение H_g . Данные по температурной зависимости энтальпии стеклообразного селена ($\mathcal{H}(T)$) взяты из [8]. Величина T_g меняется в достаточно узком температурном интервале и зависит, в частности, от температурного режима проведения измерений (впрочем, как и все остальные свойства стеклообразных материалов). Согласно [9] $T_g = 304$ К. В [10] указана величина $T_g = 309$ К. В монографии [11] указано следующее значение этого параметра 314 К.

ξ является свободным параметром предлагаемой модели. Используя уравнение (5) и введя поправочное слагаемое H_g согласно уравнению (8) выражение для расчета свободного параметра ξ запишется следующим образом:

$$\xi = \frac{2\mathcal{H}_g}{(H_0 - H_g)V}.$$

Подставив в это равенство энтальпию стеклообразного селена при температуре размягчения ($\mathcal{H}_g$) из [8], величины H_0 и H_g из графика на рис. 1б, получим, что для удовлетворительного описания экспериментальных данных (см. две пунктирные линии на рис. 1б) величина $\xi = \frac{H(T)}{G(T)}$ должна быть равна 0.7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование уравнения (8) для расчета температурной зависимости микротвердости стеклообразного селена дало удовлетворительные результаты во всем температурном интервале, включая температуры ниже температуры Дебая. Это подтверждает корректность подхода к описанию эффекта размягчения стекла, как результата накопления суммы тепловой и механической энергии. Такой подход позволяет рассчитывать температурную зависимость микротвердости стекла, исходя из температурной зависимости его энтальпии, во всем температурном интервале существования стеклообразного состояния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 20-03-00185 к 300-летию со дня основания Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tveryanovich Yu.S. On the Correlation of the Microhardness and Softening Temperature for Chalcogenide Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 48. № 1. P. 72–74.
2. Tveryanovich Yu.S. The Relationship between Microhardness and Glass Transition Temperature of Chalcogenide Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 48. № 4. P. 243–247.
3. Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974. 232 с.

4. *Kasap S.O., Yannacopoulos S., Gundappa P.* Mechanical properties of the semiconducting glass a-Se in the T_g region via thermomicrohardness measurements // *J. Non-Crystalline Solids*. 1989. V. 111. P. 82–90.
5. *Yannacopoulos S., Kasap S.O.* Scientific instrumentation for hot microhardness measurements on amorphous solids // *Rev. Sci. Instrum.* 1989. V. 60. P. 1321.
6. *Ho C.Y., Powell R.W., Liley P.E.* Thermal Conductivity of the Elements: A Comprehensive Review // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1974. V. 3. P. I-1–I-796.
7. *Wang S., Xu H., Wang Y., Kong L., Wang Z., Liu S., Zhang J., Zhao H.* Design and testing of a cryogenic indentation apparatus // *Rev. Sci. Instrum.* 2019. V. 90. 015117.
8. *Gaur U., Shu H., Mehta A., Wunderlich B.* Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. I. Selenium // *J. Physical and Chemical Reference Data*. 1981. V. 10. № 1. P. 89–118.
9. *Etienne S., Guenin G., Perez J.* Ultrasonic studies of the elastic coefficients of vitreous selenium about T_g // *J. Physics D: Applied Physics*, 1979. V. 12. № 12. P. 2189–2202.
10. *Kozhevnikov V.F., Payne W.B., Olson J.K., Allen A., Taylor P.C.* Sound velocity in liquid and glassy selenium // *J. Non-Cryst. Sol.* 2007. V. 353. P. 3254–3259.
11. *Borisova Z.* Glassy Semiconductors. Springer, Boston, MA. 1981. P. 505.

НАБОР САМОСОГЛАСОВАННЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛА ЛЕННАРД–ДЖОНСА ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2023 г. Г. И. Макаров¹, *, К. С. Шилкова¹, А. В. Шунайлов¹,
П. В. Павлов¹, Т. М. Макарова¹

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

*e-mail: makarovgi@susu.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 11.10.2022 г.

Принята к публикации 07.12.2022 г.

Разработана модель силового поля для высокопроизводительного молекулярно-динамического моделирования неорганических оксидных материалов, в том числе боросиликатных стекол, основанное на сочетании электростатических взаимодействий с потенциалами Леннард–Джонса вида 6–12. Параметры силового поля подбирались так, чтобы воспроизводить структуру и объемный модуль всестороннего сжатия бинарных оксидов широкого набора элементов. Предлагаемое силовое поле способно с высокой точностью воспроизводить структуры минералов, содержащих от двух до трех видов катионов, при их молекулярно-динамическом моделировании. Применение потенциала 6–12 обеспечивает совместимость разработанной модели силового поля с силовыми полями для органических соединений по типу дисперсионного взаимодействия, что позволяет использовать его при совместном моделировании органических и неорганических фаз, например, при моделировании композитных материалов с минеральными и стеклянными наполнителями.

Ключевые слова: молекулярная динамика, силовое поле, стекло, силикаты, оксиды, потенциал Леннард–Джонса

DOI: 10.31857/S0132665122600315, EDN: SGHZFG

ВВЕДЕНИЕ

Современную технологию невозможно представить без разнообразных оксидных неорганических систем — алюмосиликатов, ферритов, разнообразных стекол — применяемых в качестве конструкционных, оптических, магнитных, электродных материалов. Такие материалы интенсивно исследуются и разрабатываются, причем в настоящее время экспериментальный подбор новых материалов все в большей степени дополняется рациональным дизайном [1], когда экспериментальному получению материала с заданными свойствами предшествует создание его достоверной модели, позволяющей оценить его характеристики. Ключом к объяснению и предсказанию свойств материала является его структура; и если для бездефектных кристаллических материалов она может быть с полной достоверностью установлена дифракционными методами, то, например, структура стекол с трудом поддается экспериментальному исследованию в силу отсутствия в них дальнего порядка.

Однако подобные слабо упорядоченные или несущие множественные дефекты системы могут быть смоделированы. Одним из методов, позволяющим моделировать

структуру и свойства материалов, является метод классической молекулярной динамики (МД), симулирующий движение частиц атомно-молекулярной системы во времени, опираясь на принципы классической механики. Его применение требует задания потенциальной энергии системы с помощью совокупности уравнений потенциалов межатомных взаимодействий и их параметров — так называемых силовых полей или потенциальных наборов. К настоящему времени разработано несколько таких потенциальных наборов, успешно применяемых для моделирования стекол и кристаллических фаз алюмосиликатного состава. Во всех них межатомное взаимодействие представляется как комбинация электростатического взаимодействия и некоторого дисперсионного потенциала, задающего притяжение—отталкивание ионов. Таковы потенциалы Биста—Крамера—ван Сантена (BKS) [2], пересекающиеся между собой потенциалы Ху [3] и Гудмана [4], использующие потенциал Бэкингема в качестве дисперсионного потенциала, набор потенциалов Педоне [5], использующий в качестве дисперсионного потенциала комбинацию потенциала Морзе и отталкивающего потенциала $\frac{c}{r^{12}}$. Однако, применяющиеся в них дисперсионные потенциалы на основе потенциалов Морзе и Бэкингема обеспечивают не самую высокую производительность расчетов МД с их применением и затрудняют использование GPGPU-ускорителей.

Одной из задач, связанной с моделированием оксидных материалов, является задача моделирования широко применяемых композитных материалов [6], использующих их в качестве наполнителя — главным образом с целью изучения взаимодействия органического полимерного связующего с неорганической подложкой. Описанные выше потенциалы и их аналоги, также основанные на потенциалах Морзе, Бэкингема и потенциалах более сложного вида, несовместимы с силовыми полями для моделирования органических соединений, такими как GAFF [7], GROMOS [8] или CHARMM [9], которые используют более производительный потенциал Леннарда—Джонса 6—12. Кроме того, только для потенциала 6—12 решена задача обработки его дальнедействующей части с помощью метода сети частиц Эвальда [10].

Взаимодействие органических полимеров и низкомолекулярных соединений с неорганическими подложками может быть смоделировано с помощью Interface Force Field [11], полностью совместимого с силовыми полями для органических соединений. Однако это эффективное силовое поле основано на явном указании связей между атомами неорганического материала и охватывает только некоторые кристаллические тела, не позволяя моделировать *in silico* структуры стекол, что требует самопроизвольных структурных перестроек и перераспределения связей в моделируемой фазе.

Таким образом, создание потенциального набора, который, с одной стороны, успешно воспроизводит бы структуру и механические свойства оксидных материалов, подобно, например, потенциальному набору Педоне, и, с другой стороны, использовал бы в качестве дисперсионного потенциала потенциал Леннарда—Джонса 6—12, обеспечивая этим совместимость с силовыми полями для органических соединений и высокую производительность расчетов МД — было бы весьма полезным. В настоящей работе мы приступили к решению этой задачи, построив набор потенциалов, воспроизводящих структуру и объемный модуль всестороннего сжатия некоторых бинарных оксидов элементов, содержащихся в распространенных стеклах и некоторых других материалах, с помощью комбинации электростатического потенциала и потенциала Леннарда—Джонса 6—12. При этом, однако, мы не подбирали потенциалы Леннарда—Джонса, воспроизводящие взаимодействия органических соединений с оксидными материалами.

МЕТОДЫ

Подбор параметров потенциала

Потенциальная энергия моделируемых неорганических кристаллов задавалась как сумма попарных взаимодействий, каждое из которых представляло собой сумму потенциала Леннард–Джонса и кулоновского взаимодействия:

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + \epsilon_{ij} \left\{ \frac{\sigma_{ij}^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{r_{ij}^6} \right\}, \quad (1)$$

где z_i – заряд иона, а $e = 0.6$ – заряд однозарядного катиона, которому кратны заряды остальных ионов с учетом знака. Эта величина заряда однозарядного иона используется в других силовых полях такого рода и восходит к работе Цунеюки [12], в которой были рассчитаны заряды $-1.2e$ атомов кислорода и $2.4e$ атомов кремния для моделирования α -кварца. При этом считалось, что между катионами металлов, кремния, бора действует только кулоновское отталкивание, и соответствующий ϵ_{ij} принимается равным нулю; это решение основано на том, что в структурах кристаллов алюмосиликатов, оксидов и тому подобных фаз эти катионы связаны только кислородными мостиками.

Параметры σ_{ij} и ϵ_{ij} подбирались так, чтобы воспроизводить параметры элементарной ячейки, координаты и объемный модуль всестороннего сжатия (далее объемный модуль) соответствующего бинарного оксида (или силиката, в случае щелочных металлов). Источником кристаллических структур (табл. 1) служила Crystallography Open Database (COD) [13], значения объемного модуля для кристаллов извлекались из обзора [14], если не указано иное. Поиск параметров потенциала Леннард–Джонса выполнялся с помощью программы GULP [15] нижеследующим образом. Начальное приближение σ_{ij} рассчитывалось из соответствующего межатомного расстояния r_{ij} , найденного из соответствующей пространственной структуры кристалла,

$$\sigma_{ij} = \frac{r_{ij}}{\sqrt[6]{2}},$$

а начальное приближение ϵ_{ij} произвольно принималось равным 100 кДж/моль. Затем эти значения попеременно уточнялись с помощью программы GULP [15], начиная с ϵ_{ij} , до тех пор, пока изменения этих величин на очередном шаге не становились малыми. Полученные σ_{ij} и ϵ_{ij} затем последовательно совместно уточнялись до тех пор, пока не достигалось минимальное расхождение экспериментально измеренного и рассчитанного объемных модулей при сохранении не превышающего 1 процента расхождения геометрических параметров элементарной ячейки. Расчет геометрических характеристик и механических свойств кристалла при каждом рассматриваемых σ_{ij} и ϵ_{ij} выполнялся после минимизации свободной энергии Гиббса кристалла при температуре 298,15 К и давлении 100 кПа.

Необходимо также отметить, что построение набора параметров происходило в определенной последовательности. Сначала были найдены σ_{ij} и ϵ_{ij} для взаимодействий Si–O и O–O, воспроизводящих структуру, объемный модуль и модуль Юнга SiO_2 в форме α -кварца. Оксид кремния был выбран в качестве первоначальной точки потому, что силикатные кристаллы и стекла чрезвычайно распространены, так что разрабатываемый набор потенциалов должен хорошо воспроизводить структуру и механические свойства этих практически значимых материалов. Затем отыскивались σ_{ij} и ϵ_{ij} для взаимодействий X–O при неизменных параметрах взаимодействия O–O, где под

Таблица 1. Сравнение экспериментальных и расчетных структурных параметров и объемных модулей использованных при построении потенциального набора кристаллических фаз

Кристалл	COD ID	Пространственная группа		<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	α, град.	β, град.	γ, град.	<i>V</i> , Å ³	Объемный модуль, ГПа
SiO ₂ α-кварц	9000775	<i>P</i> 3 ₂ 21	Эксперимент	4.92	4.92	5.41	90.00	90.00	120.00	113.13	37.80
			Расчет	4.92	4.92	5.37	90.00	89.99	120.02	112.35	37.80
			Расхождение, %	0.00	0.01	−0.68	0.00	−0.01	0.02	−0.69	−0.00
GeO ₂ аргунит	9006849	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mm</i>	Эксперимент	4.40	4.40	2.86	90.00	90.00	90.00	55.33	257.60
			Расчет	4.41	4.41	2.79	89.83	89.83	90.14	54.23	263.07
			Расхождение, %	0.34	0.34	−2.65	−0.19	−0.19	0.16	−1.99	2.12
TiO ₂ рутил	9015662	<i>P</i> 4 ₂ / <i>mm</i>	Эксперимент	4.59	4.59	5.92	90.00	90.00	90.00	124.87	215.00
			Расчет	4.61	4.61	5.93	90.00	90.00	89.99	126.01	355.75
			Расхождение, %	0.36	0.36	0.19	−0.00	−0.00	−0.01	0.91	65.46
ZrO ₂ бадделейт	9007448	<i>P</i> 12 ₁ / <i>c</i> ₁	Эксперимент	5.15	5.21	5.32	90.00	99.23	90.00	140.88	159.00
			Расчет	5.25	5.31	5.34	90.00	98.21	90.00	147.38	159.81
			Расхождение, %	1.85	1.94	0.48	−0.00	−1.03	0.00	4.61	0.51
NaBSiO ₄ малинкоит	9004616	<i>P</i> 6 ₃	Эксперимент	13.90	13.90	7.70	90.00	90.00	120.00	1287.75	
			Расчет	14.01	14.01	7.82	90.01	89.99	120.02	1329.37	
			Расхождение, %	0.83	0.83	1.56	0.01	−0.01	0.02	3.23	
Al ₂ O ₃ корунд	2300375	<i>R</i> 3̄ <i>c</i>	Эксперимент	4.76	4.76	12.99	90.00	90.00	120.00	254.42	253.50
			Расчет	4.70	4.70	13.25	89.96	90.02	119.98	253.96	255.24
			Расхождение, %	−1.09	−1.09	2.02	−0.04	0.02	−0.02	−0.18	0.69

Таблица 1. Продолжение

Кристалл	COD ID	Пространственная группа	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, \text{град.}$	$\beta, \text{град.}$	$\gamma, \text{град.}$	$V, \text{\AA}^3$	Объемный модуль, ГПа
Ga_2O_3	2004987	$C2/m$	12.21	3.04	5.80	90.00	103.83	90.00	208.85	199.00
			12.12	3.00	5.93	89.97	104.78	90.01	208.70	223.94
			-0.76	-1.11	2.26	-0.04	0.91	0.01	-0.07	12.53
Cr_2O_3 эсколаит	9016327	$R\bar{3}c$	4.95	4.95	13.58	90.00	90.00	120.00	288.47	223.70
			4.95	4.95	13.66	90.00	90.00	120.00	289.89	293.36
			-0.06	-0.06	0.62	-0.00	0.00	0.00	0.49	31.14
Fe_2O_3 гематит	9000139	$R\bar{3}c$	5.04	5.04	13.77	90.00	90.00	120.00	302.72	206.60
			5.05	5.05	13.84	90.00	90.00	120.00	305.20	268.78
			0.16	0.16	0.50	-0.00	0.00	0.00	0.82	30.10
Sc_2O_3	4326667	$Ia\bar{3}$	9.85	9.85	9.85	90.00	90.00	90.00	956.98	174.50
			9.88	9.88	9.88	90.00	90.00	90.00	963.01	208.31
			0.21	0.21	0.21	-0.00	-0.00	-0.00	0.63	19.38
Y_2O_3	1537882	$Ia\bar{3}$	10.60	10.60	10.60	90.00	90.00	90.00	1191.35	149.50
			10.60	10.60	10.60	90.00	90.00	90.00	1191.68	155.89
			0.01	0.01	0.01	-0.00	-0.00	-0.00	0.03	4.28
MnO манганозит	1514105	$Fm\bar{3}m$	4.44	4.44	4.44	90.00	90.00	90.00	87.77	153.00
			4.45	4.45	4.45	89.95	89.95	89.95	88.29	162.34
			0.20	0.20	0.20	-0.06	-0.06	-0.06	0.59	6.10

Таблица 1. Продолжение

Кристалл	COD ID	Пространственная группа		a , Å	b , Å	c , Å	α , град.	β , град.	γ , град.	V , Å ³	Объемный модуль, ГПа
FeO вюстит	1011169	$Fm\bar{3}m$	Эксперимент	4.40	4.40	4.40	90.00	90.00	90.00	85.12	223.70
			Расчет	4.40	4.40	4.40	89.96	89.96	89.96	85.32	223.70
			Расхождение, %	0.08	0.08	0.08	-0.05	-0.05	-0.05	0.24	0.00
CoO	1533087	$Fm\bar{3}m$	Эксперимент	4.26	4.26	4.26	90.00	90.00	90.00	77.47	183.30
			Расчет	4.28	4.28	4.28	90.00	90.00	90.00	78.67	187.07
			Расхождение, %	0.51	0.51	0.51	0.00	0.00	0.00	1.54	2.06
NiO бунзенит	4320496	$Fm\bar{3}m$	Эксперимент	4.19	4.19	4.19	90.00	90.00	90.00	73.77	205.00
			Расчет	4.20	4.20	4.20	89.94	89.94	89.94	73.85	214.06
			Расхождение, %	0.04	0.04	0.04	-0.06	-0.06	-0.06	0.11	4.42
BeO бромеллит	9011659	$R\bar{6}_3mc$	Эксперимент	2.70	2.70	4.38	90.00	90.00	120.00	27.61	251.00
			Расчет	2.71	2.72	4.40	90.00	90.00	119.86	28.09	300.14
			Расхождение, %	0.33	0.76	0.49	0.00	0.00	-0.12	1.73	19.58
MgO периклаз	1011116	$Fm\bar{3}m$	Эксперимент	4.22	4.22	4.22	90.00	90.00	90.00	74.94	160.00
			Расчет	4.21	4.21	4.21	89.94	89.94	89.94	74.72	204.37
			Расхождение, %	-0.10	-0.10	-0.10	-0.07	-0.07	-0.07	-0.29	27.73
CaO известь	1011095	$Fm\bar{3}m$	Эксперимент	4.80	4.80	4.80	90.00	90.00	90.00	110.94	111.00
			Расчет	4.82	4.82	4.82	89.94	89.94	89.94	112.05	111.87
			Расхождение, %	0.33	0.33	0.33	-0.06	-0.06	-0.06	1.00	0.78

Таблица 1. Окончание

Кристалл	COD ID	Пространственная группа		$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	α , град.	β , град.	γ , град.	$V, \text{\AA}^3$	Объемный модуль, ГПа
SrO	7200689	$Fm\bar{3}m$	Эксперимент	5.16	5.16	5.16	90.00	90.00	90.00	137.49	87.30
			Расчет	5.16	5.16	5.16	89.95	89.95	89.95	137.52	87.27
			Расхождение, %	0.01	0.01	0.01	-0.06	-0.06	-0.06	0.02	-0.03
BaO	9008599	$Fm\bar{3}m$	Эксперимент	5.52	5.52	5.52	90.00	90.00	90.00	168.47	70.70
			Расчет	5.52	5.52	5.52	89.95	89.95	89.95	168.52	70.69
			Расхождение, %	0.01	0.01	0.01	-0.06	-0.06	-0.06	0.03	-0.02
Na ₂ SiO ₃	2310858	$Cmc2_1$	Эксперимент	10.63	6.16	4.88	90.00	90.00	90.00	319.16	62.00
			Расчет	10.81	6.11	4.83	90.04	89.99	90.03	319.14	61.81
			Расхождение, %	1.74	-0.79	-0.93	0.04	-0.01	0.04	-0.01	-0.30
KAlSiO ₄ кальсилит	9001818	$P31c$	Эксперимент	5.16	5.16	8.71	90.00	90.00	120.00	200.51	59.63
			Расчет	5.14	5.14	8.77	90.02	90.02	120.02	200.51	59.63
			Расхождение, %	-0.33	-0.33	0.70	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00
AlPO ₄ берлинит	9006404	$P3_221$	Эксперимент	4.94	4.94	10.95	90.00	90.00	120.00	231.77	29.30
			Расчет	4.96	4.96	10.86	89.94	90.00	120.04	231.22	27.90
			Расхождение, %	0.38	0.28	-0.85	-0.07	-0.00	0.04	-0.24	-4.78

[26]

[19]

[27]

X понимается соответствующий катион. При этом использовались структуры и экспериментально измеренные объемные модули таких оксидных фаз, которые были бы наиболее стабильны в нормальных условиях и содержали бы равнозначные контакты ионов X с ионами кислорода, так как потенциал Леннарда–Джонса для взаимодействия X–O зависит только от расстояния между ионами. В наибольшей степени этим требованиям удовлетворяли бинарные оксиды, такие, как MgO (периклаз) или Al_2O_3 (корунд). Однако в некоторых случаях приходилось опираться на оксидные фазы более сложного состава, содержащие рассматриваемый ион X, для которого требуется подобрать параметры взаимодействия X–O, и другие ионы, для которых уже найдены параметры их взаимодействия с ионами кислорода. В случае щелочных металлов параметры взаимодействия X–O отыскивались для других кристаллов: метасиликата Na_2SiO_3 для натрия и кальсилита CaSiO_4 при фиксированных параметрах взаимодействий Si–O, Al–O и O–O. Аналогичным способом параметры взаимодействия B–O искали, используя кристалл минерала малинкоита при неизменных взаимодействиях Na–O, Si–O и O–O, или параметры взаимодействия P–O, опираясь на структуру и свойства берлинита. Такой же прием применялся в работе [5].

Молекулярно–динамическое моделирование кристаллов

Молекулярно–динамические расчеты выполнялись в пакете GROMACS [16] версии 2019.4. Температура моделируемой системы управлялась термостатом масштабирования скоростей с добавочным стохастическим членом [17]. Постоянное давление было анизотропным и поддерживалось баростатом Берендсена [18] с периодом привязки 2 пс и изотермической сжимаемостью 4.65 ТПа^{-1} (что соответствует объемному модулю кальсилита 59.6 ГПа [19]) при периодических граничных условиях по всем трем направлениям. Для обработки электростатических и Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий применялся метод суммирования по Эвальду (PME) [20, 21].

Источником структур выбранных для моделирования кристаллов также служила Crystallography Open Database [13]. Для каждого из кристаллов (табл. 2) элементарная ячейка размножалась так, чтобы в полученной суперячейке a , b , c оказались примерно равны и в ней насчитывалось несколько тысяч атомов. Эта суперячейка последовательно подвергалась оптимизации потенциальной энергии методом Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно и молекулярной динамике при постоянных объеме и температуре 298.15 К продолжительностью 100 пс при шаге интегрирования 1 фс. Полученное состояние вовлекалось в расчет молекулярной динамики при постоянных температуре 298.15 К и постоянном анизотропном давлении 1 бар продолжительностью 10 нс при шаге интегрирования 2 фс, в котором релаксировались длины ребер суперячейки. Конечное состояние уравнивалось молекулярно–динамическим моделированием продолжительностью 6 нс при тех же шаге интегрирования и температуре, тогда как постоянное анизотропное давление в 1 бар, в отличие от предыдущего расчета, поддерживалось при ненулевых недиагональных элементах тензора сжимаемости, равных диагональным, что допускало изменения углов суперячейки. Для полученной таким способом траектории анализировались изменения параметров суперячейки a , b , c и ее объем V . Также рассчитывалась величина RMSD, понимаемая как среднее квадратичное смещение в данный момент времени t всех N атомов суперячейки:

$$\text{RMSD}(t) = \sqrt{\frac{\sum_i^N (r_i(t) - r_{i,\text{ref}})^2}{N}}. \quad (2)$$

Таблица 2. Сравнение экспериментальных структурных параметров пробных кристаллических фаз с расчетными, полученными при молекулярно-динамическом моделировании при постоянном давлении. Для МД расчетов показаны средние величины на участках с 4 по 10 нс траектории. Дана средняя величина RMSD на рассматриваемом участке траектории

Кристалл	COD ID	Симметрия	Суперячейка		a , нм	b , нм	c , нм	α	β	γ	V , нм ³	RMSD, нм
Fe_3O_4	7228110	$Fd\bar{3}m$	$3 \times 3 \times 3$	Эксперимент	2.5080	2.5080	2.5080	90.00	90.00	90.00	15.8	0.0272
				Расчет	2.5616	2.5393	2.5626	90.00	89.79	90.13	16.7	
Fe_2TiO_4	9005222	$Fd\bar{3}m$	$3 \times 3 \times 3$	Расхождение, %	2.14	1.25	2.18	0.00	-0.24	0.15	5.7	0.0256
				Эксперимент	2.5632	2.5632	2.5632	90.00	90.00	90.00	16.8	
MgCr_2O_4	9006181	$Fd\bar{3}m$	$3 \times 3 \times 3$	Расчет	2.6032	2.6032	2.6032	90.00	90.00	90.00	17.6	0.0096
				Расхождение, %	1.56	1.56	1.56	0.00	0.00	0.00	4.8	
$\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	9007149	$Ia\bar{3}d$	$3 \times 3 \times 3$	Эксперимент	2.5003	2.5003	2.5003	90.00	90.00	90.00	15.6	0.0139
				Расчет	2.5021	2.5021	2.5021	90.00	90.00	90.00	15.7	
$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1529480	$Ia\bar{3}d$	$3 \times 3 \times 3$	Расхождение, %	0.07	0.07	0.07	0.00	-0.00	0.00	0.2	0.0240
				Эксперимент	3.5991	3.5991	3.5991	90.00	90.00	90.00	46.6	
$\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	1530425	$Ia\bar{3}d$	$3 \times 3 \times 3$	Расчет	3.6184	3.6184	3.6184	90.00	90.00	90.00	47.4	0.0263
				Расхождение, %	0.54	0.54	0.54	0.00	0.00	0.00	1.6	
$\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	9010332	$Ia\bar{3}d$	$3 \times 3 \times 3$	Эксперимент	3.6768	3.6768	3.6768	90.00	90.00	90.00	49.7	0.0261
				Расчет	3.6351	3.6351	3.6351	90.00	90.00	90.00	48.0	
$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	9002692	$Ia\bar{3}d$	$3 \times 3 \times 3$	Расхождение, %	-1.14	-1.14	-1.14	0.00	0.00	0.00	-3.4	0.0132
				Эксперимент	3.7536	3.7536	3.7536	90.00	90.00	90.00	52.9	
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	1538398	$Ia\bar{3}d$	$3 \times 3 \times 3$	Расчет	3.7073	3.7073	3.7073	90.00	90.00	90.00	51.0	0.1924
				Расхождение, %	-1.23	-1.23	-1.23	0.00	0.00	0.00	-3.7	
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	4312142	$Ia\bar{3}d$	$3 \times 3 \times 3$	Эксперимент	3.4377	3.4377	3.4377	90.00	90.00	90.00	40.6	0.0258
				Расчет	3.4820	3.4820	3.4820	90.00	90.00	90.00	42.2	
				Расхождение, %	1.29	1.29	1.29	0.00	0.00	0.00	3.9	
				Эксперимент	3.4845	3.4845	3.4845	90.00	90.00	90.00	42.3	
				Расчет	3.4987	3.4987	3.4987	90.00	90.00	90.00	42.8	
				Расхождение, %	0.41	0.41	0.41	0.00	0.00	0.00	1.2	
				Эксперимент	3.6180	3.6180	3.6180	90.00	90.00	90.00	47.4	
				Расчет	3.9180	3.8646	3.8340	90.00	90.41	89.59	58.0	
				Расхождение, %	8.29	6.82	5.97	0.00	0.46	-0.46	22.6	
				Эксперимент	3.5970	3.5970	3.5970	90.00	90.00	90.00	46.5	
				Расчет	3.5495	3.5495	3.5495	90.00	90.00	90.00	44.7	
				Расхождение, %	-1.32	-1.32	-1.32	0.00	0.00	0.00	-3.9	

Таблица 2. Продолжение

Кристалл	COD ID	Симметрия	Суперячейка		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	α	β	γ	<i>V</i> , нм ³	RMSD, нм
K ₂ Ca ₃ Si ₃ O ₁₀	1561885	<i>P</i> $\bar{1}$	8 × 6 × 4	Эксперимент	4.5360	4.4250	4.7324	89.79	80.62	88.70	93.5	0.0467
CaNiSi ₂ O ₆	9001303	<i>C2/c</i>	4 × 5 × 8	Расчет	4.6140	4.4365	4.8426	89.63	80.10	87.82	97.4	0.0266
				Расхождение, %	1.72	0.26	2.33	-0.18	-0.64	-0.99	4.1	
				Эксперимент	3.8944	4.4465	4.1824	90.00	105.83	90.00	69.7	
				Расчет	3.9569	4.4638	4.2133	90.00	106.43	90.00	71.4	
CaZrSi ₂ O ₇	9004208	<i>C2</i>	6 × 6 × 6	Расхождение, %	1.60	0.39	0.74	-0.00	0.57	0.00	2.4	0.0343
				Эксперимент	4.1112	5.1954	2.8116	90.00	101.69	90.00	58.8	
				Расчет	4.1986	5.1607	2.8662	90.00	101.48	90.00	60.9	
				Расхождение, %	2.13	-0.67	1.94	0.00	-0.20	-0.00	3.5	
Be ₂ Y ₂ SiO ₇	1531636	<i>P</i> $\bar{4}2_1m$	6 × 6 × 10	Эксперимент	4.3686	4.3686	4.7550	90.00	90.00	90.00	90.7	0.0490
				Расчет	4.4603	4.4623	4.7522	90.00	90.03	90.05	94.6	
				Расхождение, %	2.10	2.15	-0.06	-0.00	0.03	0.05	4.2	
				Эксперимент	3.0942	3.0942	3.4824	90.00	90.00	120.00	28.9	
KAlSiO ₄	9001818	<i>P31c</i>	6 × 6 × 4	Расчет	3.0765	3.0758	3.4951	90.00	90.00	120.01	28.6	0.0186
				Расхождение, %	-0.57	-0.60	0.37	0.00	-0.00	0.01	-0.8	
				Эксперимент	5.5584	5.5584	4.6200	90.00	90.00	120.00	123.6	
				Расчет	5.5881	5.5881	4.7057	90.00	90.00	120.00	127.3	
NaBSiO ₄	9004616	<i>P6₃</i>	4 × 4 × 6	Расхождение, %	0.53	0.53	1.85	-0.00	0.00	0.00	2.9	0.0322
				Эксперимент	4.0644	4.0644	3.9688	90.00	90.00	120.00	56.8	
				Расчет	4.0944	4.0928	3.9824	90.21	90.60	87.19	57.8	
				Расхождение, %	0.74	0.70	0.34	0.23	0.67	-27.35	1.8	
K ₂ TiSi ₃ O ₉	1001111	<i>P6₃/m</i>	6 × 6 × 4	Эксперимент	3.7688	3.7688	4.1370	90.00	90.00	120.00	50.9	0.0215
				Расчет	3.7867	3.7867	4.1370	90.00	90.00	120.00	51.4	
				Расхождение, %	0.48	0.48	-0.00	-0.00	0.00	0.00	1.0	
				Эксперимент	3.8360	4.2648	3.9150	89.30	87.59	73.11	61.2	
Na ₃ YSi ₂ O ₇	1530410	<i>P6₃/m</i>	4 × 4 × 3	Расчет	3.8587	4.3534	3.9443	89.73	89.11	72.51	63.2	0.0421
				Расхождение, %	0.59	2.08	0.75	0.48	1.73	-0.81	3.2	
				Эксперимент	3.6275	3.2235	3.7285	90.00	90.00	90.00	43.6	
				Расчет	3.7335	3.2493	3.7405	90.00	90.00	90.00	45.4	
SrFe ₂ P ₄ O ₁₄	2003248	<i>P</i> $\bar{1}$	8 × 6 × 5	Расхождение, %	2.92	0.80	0.32	0.00	0.00	0.00	4.1	0.0352
				Эксперимент	4.3064	3.2428	3.7936	90.00	90.00	90.00	53.0	
				Расчет	4.2852	3.4386	3.8577	90.00	90.00	90.00	56.8	
				Расхождение, %	-0.49	6.04	1.69	0.00	0.00	0.00	7.3	
CoFePO ₅	1525963	<i>Pnma</i>	5 × 5 × 5	Расхождение, %	2.92	0.80	0.32	0.00	0.00	0.00	4.1	0.0652
				Эксперимент	4.3064	3.2428	3.7936	90.00	90.00	90.00	53.0	
				Расчет	4.2852	3.4386	3.8577	90.00	90.00	90.00	56.8	
				Расхождение, %	-0.49	6.04	1.69	0.00	0.00	0.00	7.3	
KNi ₄ P ₃ O ₁₂	1520998	<i>Pnnn</i>	7 × 2 × 4	Расхождение, %	2.92	0.80	0.32	0.00	0.00	0.00	4.1	0.0652
				Эксперимент	4.3064	3.2428	3.7936	90.00	90.00	90.00	53.0	
				Расчет	4.2852	3.4386	3.8577	90.00	90.00	90.00	56.8	
				Расхождение, %	-0.49	6.04	1.69	0.00	0.00	0.00	7.3	

Таблица 2. Окончание

Кристалл	COD ID	Симметрия	Суперячейка		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	α	β	γ	V , нм ³	RMSD, нм
NaFeP ₂ O ₇	1001846	$P2_1/c$	$5 \times 5 \times 4$	Эксперимент	3.6620	3.9520	3.8300	90.00	111.86	90.00	51.4	0.0271
				Расчет	3.7112	3.9206	3.8635	90.00	111.46	90.00	52.3	
				Расхождение, %	1.34	-0.79	0.87	-0.00	-0.36	0.00	1.7	
Cr ₃ BO ₆	7209462	Pnma	$3 \times 3 \times 6$	Эксперимент	2.9565	2.5203	2.6484	90.00	90.00	90.00	19.7	0.0233
				Расчет	2.9657	2.5458	2.6930	90.00	90.00	89.99	20.3	
				Расхождение, %	0.31	1.01	1.68	-0.00	-0.00	-0.01	3.0	
BaMnB ₂ O ₅	2v241822	$P2_1/c$	$5 \times 5 \times 6$	Эксперимент	4.1435	4.3285	3.9156	90.00	92.87	90.00	70.1	0.2724
				Расчет	4.3137	4.5108	3.4562	90.00	80.86	90.00	66.3	
				Расхождение, %	4.11	4.21	-11.73	0.00	-12.93	0.00	-5.5	
K ₃ Be ₆ B ₉ O ₂₁	4102584	$P2_1$	$6 \times 3 \times 5$	Эксперимент	4.4862	3.9810	4.6630	90.00	111.27	90.00	77.6	0.2072
				Расчет	4.4266	3.9787	4.6076	90.16	110.81	89.56	75.9	
				Расхождение, %	-1.33	-0.06	-1.19	0.17	-0.42	-0.49	-2.3	
BaAl ₂ Ge ₂ O ₈	2106270	$I2/c$	$5 \times 3 \times 3$	Эксперимент	4.3995	4.0113	4.4181	90.00	114.93	90.00	70.7	0.0519
				Расчет	4.2797	3.9805	4.3634	90.00	116.72	90.00	66.4	
				Расхождение, %	-2.72	-0.77	-1.24	-0.00	1.56	0.00	-6.1	
Na ₄ Zr ₂ Ge ₃ O ₁₂	1530786	$R\bar{3}$	$5 \times 5 \times 2$	Эксперимент	4.7145	4.7145	4.5058	90.00	90.00	120.00	86.7	0.0359
				Расчет	4.6725	4.6725	4.4546	90.00	90.00	120.00	84.2	
				Расхождение, %	-0.89	-0.89	-1.14	0.00	-0.00	0.00	-2.9	
Mg ₂ TiO ₄	9001694	$P4_122$	$4 \times 4 \times 3$	Эксперимент	2.3908	2.3908	2.5248	90.00	90.00	90.00	14.4	0.0172
				Расчет	2.4220	2.4220	2.5076	90.00	90.00	90.00	14.7	
				Расхождение, %	1.31	1.31	-0.68	0.00	0.00	0.00	1.9	
Ba ₂ YFe ₃ O ₈	4309913	$P4_1/mmm$	$10 \times 10 \times 3$	Эксперимент	3.9180	3.9180	3.5472	90.00	90.00	90.00	54.5	0.0626
				Расчет	3.9021	3.8900	3.7471	90.00	90.00	90.00	56.9	
				Расхождение, %	-0.41	-0.72	5.64	0.00	0.00	0.00	4.5	
BaCaGa ₄ O ₈	2008101	$Imm2$	$5 \times 4 \times 8$	Эксперимент	4.1270	3.6832	4.1288	90.00	90.00	90.00	62.8	0.0307
				Расчет	4.1369	3.7606	4.0828	90.00	90.00	90.00	63.5	
				Расхождение, %	0.24	2.10	-1.11	0.00	0.00	0.00	1.2	
FeScO ₃	4122825	$R3c$	$8 \times 8 \times 3$	Эксперимент	4.1576	4.1576	4.1808	90.00	90.00	120.00	62.6	0.0134
				Расчет	4.1371	4.1373	4.1911	90.00	90.00	120.00	62.1	
				Расхождение, %	-0.49	-0.49	0.25	-0.00	0.00	-0.00	-0.7	

Значения RMSD усреднялись с 4 по 10 нс траектории, в качестве опорных координат использовались исходные координаты атомов $r_{i,ref}$ в суперячейке. Средняя величина RMSD использовалась как мера смещения атомов от их исходных положений в суперячейке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы ставили своей целью найти параметры потенциалов Леннард–Джонса 6–12, позволяющих моделировать оксидные неорганические кристаллы и, главным образом, стекла того же состава совместно с органическими соединениями. При этом мы следовали широко используемому принципу построения таких потенциальных наборов, предполагающему, что в моделируемой системе катионы металлов, бора, кремния и т.п. элементов не взаимодействуют непосредственно, а только через посредство кислородных мостиков. При этом также предполагается, что анионы кислорода создают вокруг каждого из катионов координационную сферу, которая корректируется дисперсионным взаимодействием O–O. Эти соображения подкреплялись употребительными представлениями о структуре стекол, согласно которым стекла являются неупорядоченной пространственной сеткой, образованной атомами кислорода и кремния (или других элементов-стеклообразователей – бора или фосфора), причем связи между атомами кислорода и элемента-сеткообразователя имеют ковалентный характер. Внутри этой сетки по ионному механизму связываются ионы металлов, расположенные друг от друга на заметном, 0.3–0.5 нм, расстоянии и потому незначительно взаимодействующие друг с другом. Это косвенно подтверждается миграцией ионов из стекла в раствор, что является физической базой для создания ион-селективных электродов [22].

Исходя из этих соображений, был построен набор параметров потенциала 6–12, представленный в табл. 3. С подобранными параметрами выполняли минимизацию свободной энергии Гиббса для элементарных ячеек выбранных кристаллов. Расчеты показали, что построенный потенциальный набор вполне воспроизводит параметры элементарных ячеек (табл. 1), чьего воспроизведения в первую очередь добивались при построении набора параметров потенциала 6–12.

При построении потенциального набора также старались воспроизвести объемные модули кристаллов, используя эту величину как характеристику интенсивности межатомных взаимодействий. Выбор объемного модуля основывался также на том обстоятельстве, что именно эту величину чаще всего измеряли для любых неорганических кристаллов, тогда как модуль Юнга или упругие константы для многих рассмотренных кристаллов найти не представлялось возможным. Для некоторых кристаллов – оксидов скандия и иттрия, периклаза, рутила и гематита – не удалось одновременно воспроизвести параметры ячейки и объемный модуль. В таком случае воспроизведением объемного модуля жертвовали в пользу воспроизведения структуры (табл. 1).

Случай потенциала B–O требует частного обсуждения. В структуре тригонального оксида бора (α -B₂O₃), стабильного при нормальных условиях, взаимодействия бор–кислород неравны между собой: каждый атом бора окружен пятью атомами кислорода, расположенными в вершинах полярно растянутой тригональной бипирамиды, так что три экваториальных атома кислорода ковалентно связаны с бором и поэтому сближены с ним сильнее, чем два полярных атома кислорода (рис. 1). Поэтому оксид бора бессмысленно использовать для подгонки параметров потенциала Леннард–Джонса 6–12. Вместо этого использовался минерал малинкоит NaBSiO₄, в структуре которого атомы бора имеют тетраэдрическую координационную сферу с равноценными контактами бор–кислород. Исходя из тех же соображений минерал берлинит AlPO₄ ис-

Таблица 3. Разработанные параметры потенциалов Леннард–Джонса 6–12 для взаимодействий ионов в неорганических кристаллах. Используемые заряды ионов показаны верхними индексами

		σ , нм	ϵ , кДж/моль
O ^{-1, 2}	O ^{-1, 2}	0.286606	4.681993
P ^{3, 0}	O ^{-1, 2}	0.152660	2.744795×10^1
Si ^{2, 4}	O ^{-1, 2}	0.155210	7.015628×10^1
Ge ^{2, 4}	O ^{-1, 2}	0.199319	1.762161
Ti ^{2, 4}	O ^{-1, 2}	0.295934	7.548651×10^{-2}
Zr ^{2, 4}	O ^{-1, 2}	0.223406	1.269286×10^1
B ^{1, 8}	O ^{-1, 2}	0.124560	2.615126×10^2
Al ^{1, 8}	O ^{-1, 2}	0.173320	1.596995×10^1
Ga ^{1, 8}	O ^{-1, 2}	0.329149	1.314018×10^{-2}
Cr ^{1, 8}	O ^{-1, 2}	0.264629	2.067842×10^{-1}
Fe ^{1, 8}	O ^{-1, 2}	0.349606	9.729074×10^{-3}
Sc ^{1, 8}	O ^{-1, 2}	0.314746	7.227098×10^{-2}
Y ^{1, 8}	O ^{-1, 2}	0.303543	3.150214×10^{-1}
Mn ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.293912	2.004903×10^{-1}
Fe ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.226718	6.394907
Co ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.363822	8.450698×10^{-3}
Ni ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.276104	1.827676×10^{-1}
Be ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.205086	6.370660×10^{-2}
Mg ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.315128	3.730477×10^{-2}
Ca ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.326660	1.425480×10^{-1}
Sr ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.313530	5.449972×10^{-1}
Ba ^{1, 2}	O ^{-1, 2}	0.309053	1.544622
Na ^{0, 6}	O ^{-1, 2}	0.247361	2.657484
K ^{0, 6}	O ^{-1, 2}	0.285044	2.892574

пользовался для подбора параметров фосфор–кислород вместо оксида фосфора P₄O₁₀.

Чтобы убедиться в применимости построенного набора параметров потенциала 6–12 к молекулярно-динамическому моделированию разнообразных фаз, состоящих из входящих в него элементов, был собран тестовый набор кристаллических фаз. Выбранные фазы включали, помимо анионов кислорода, не менее двух разных типов катионов и не совпадали с фазами, использованными при подборе параметров потенциала. Исключение составляют кальсилит и малинкоит, впрочем, входящие в их состав катионы натрия, калия и бора также представлены в других членах тестового набора, составленного так, чтобы покрывать все многообразие содержащихся в потенциальном наборе катионов.

Выбранные кристаллические фазы были вовлечены в молекулярно-динамическое моделирование в пакете GROMACS при комнатной температуре и постоянном анизотропном давлении. В ходе расчетов длины ребер и объем моделируемой суперячейки стабилизировались между 1 и 4 нс траекторий, так что участок с 4 по 10 нс был выбран для расчета средних величин. Расхождение средних расчетных длин ребер суперячеек и соответствующих экспериментальных значений для большинства смоделированных фаз не превышает 3%, причем наилучший результат наблюдается для магнезиохроми-

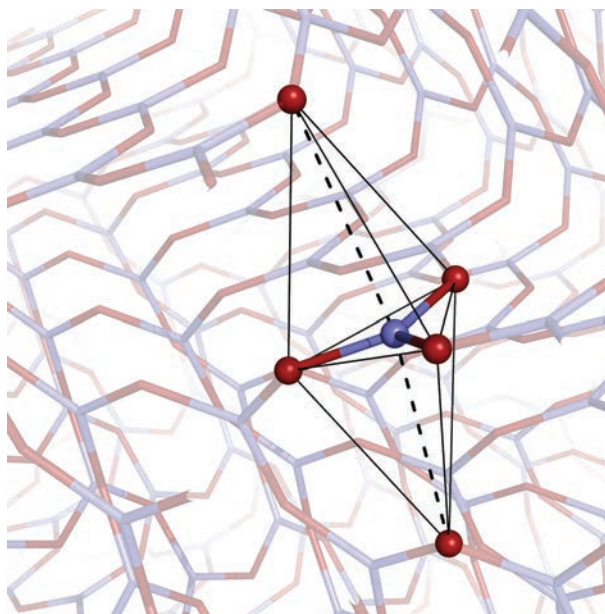


Рис. 1. Координационная сфера атома бора в его оксиде B_2O_3 (COD ID 1510796): бор показан синим, кислород — красным, грани воображаемой искаженной тригональной бипирамиды показаны черными линиями. Черным пунктиром показаны контакты между атомом бора и полярными атомами кислорода.

та $MgCr_2O_4$ (табл. 2). Чтобы охарактеризовать отклонение структуры кристаллической фазы в ходе расчета от экспериментально определенного ее состояния, рассчитывался средний RMSD на том же участке траектории. Среднее отклонение атомов в большинстве фаз не превосходит 0.06 нм, причем наименее искаженными оказались структуры магнезиохромита $MgCr_2O_4$, смешанного оксида железа(III) и скандия $FeScO_3$ и уваровита $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$. Однако структуры некоторых фаз оказывается ощутимо нарушаются в процессе расчета: для стронциевого граната $Sr_3Al_2Si_3O_{12}$, фосфата никеля-калия $KNi_4P_3O_{12}$, бората бария-марганца $BaMnB_2O_5$ и смешанного оксида бария, железа и иттрия $Ba_2YFe_3O_8$ расхождение средних длин ребер моделируемой ячейки с экспериментальными значениями весьма велико. Тем не менее, разработанный нами потенциальный набор успешно воспроизводит структурные параметры для большинства смоделированных весьма разнообразных кристаллических фаз сложного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе был построен набор параметров потенциала Леннард–Джонса 6–12, удовлетворительно воспроизводящий геометрические характеристики и объемные модули стабильных кристаллических соединений ряда химических элементов, составляющих употребительные неорганические материалы. Предлагаемый набор параметров потенциала 6–12 позволяет с высокой производительностью моделировать методами классической молекулярной динамики кристаллические и стекловидные материалы оксидного и алюмоборосиликатного характера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FENU 2020-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma M., Li H., Xiong Y., Dong F. Rational design, synthesis, and application of silica/graphene-based nanocomposite: A review // *Materials & Design*, 2021. V. 198. P. 109367.
2. van Beest B.W.H., Kramer G.J., van Santen R.A. Force fields for silicas and aluminophosphates based on *ab initio* calculations // *Physical Review Letters*. 1990. V. 64. P. 1955–1958.
3. Hu Y.-J., Zhao G., Zhang M., Bin B., Del Rose T., Zhao Q., Zu Q., Chen Y., Sun X., de Jong M., Qi L. Predicting densities and elastic moduli of SiO₂-based glasses by machine learning // *npj Computational Materials*, 2020. V. 6. P. 25.
4. Goodman B.J. A Study of Vitrified Nuclear Wasteforms by Molecular Dynamics, Electron Microscopy and Raman Spectroscopy. University of Kent, 2015. Master thesis. 143 p.
5. Pedone A., Malavasi G., Menziani M.C., Cormack A.N., Segre U. A new self-consistent empirical interatomic potential model for oxides, silicates, and silica-based glasses // *J. Physical Chemistry B*. 2006. V. 110. P. 11780–11795.
6. Mishnev M., Korolev A., Bartashevich E., Ulrikh D. Effect of long-term thermal relaxation of epoxy binder on thermoelasticity of fiberglass plastics: multiscale modeling and experiments // *Polymers*. V. 14. P. 1712.
7. Wang J., Wolf R.M., Caldwell J.W., Kollman P.A., Case D.A. Development and testing of a general amber force field // *J. Comput. Chem.* 2004. V. 25. P. 1157–1174.
8. Soares T.A., Hünenberger P.H., Kastenholz M.A., Kräutler V., Lenz T., Lins R.D., Oostenbrink C., van Gunsteren W.F. An improved nucleic acid parameter set for the GROMOS force field // *J. Comput. Chem.*, 2005. V. 26. P. 725–737.
9. Vanommeslaeghe K., Raman E.P., MacKerell A.D. Jr. Automation of the CHARMM General Force Field (CGenFF) II: Assignment of bonded parameters and partial atomic charges // *J. Chemical Information and Modeling*. 2012. V. 52. P. 3155–3168.
10. Wennberg C.L., Murtola T., Hess B., Lindahl E. Lennard–Jones lattice summation in bilayer simulations has critical effects on surface tension and lipid properties // *J. Chem. Theory Comput.* 2013. V. 9. P. 3527–3537.
11. Heinz H., Lin T.-J., Mishra R.K., Emami F.S. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: The INTERFACE force field // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 1754–1765.
12. Tsuneyuki S., Tsukada M., Aoki H., Matsui Y. First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics // *Physical Review Letters*, 1988. V. 61. P. 869–872.
13. Vaitkus A., Merkys A., Gražulis S. Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework // *J. Applied Crystallography*, 2021. V. 54. P. 661–672.
14. Smyth J.R., Jacobsen S.D., Hazen R.M. Comparative Crystal Chemistry of Dense Oxide Minerals // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2000. V. 41. P. 157–186.
15. Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (GULP) // *Molecular Simulation*, 2003. V. 29. P. 291–341.
16. Abraham M., Murtola T., Schulz R., Páll S., Smith J., Hess B., Lindahl E. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers // *SoftwareX*, 2015. V. 1–2. P. 19–25.
17. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 014101.
18. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3684–3690.

19. *Diego Gatta G., Angel R.J., Rotiroti N., Carpenter M.A.* High-pressure and low-temperature behaviour of trigonal kalsilite // *Geophysical Research Abstracts*, 2010. V. 12, EGU2010-12321.
20. *Darden T., York D., Pedersen L.* Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 10089–10092.
21. *Wennberg C.L., Murtola T., Hess B., Lindahl E.* Lennard–Jones Lattice Summation in Bilayer Simulations Has Critical Effects on Surface Tension and Lipid Properties // *J. Chem. Theory Comput.* 2013. V. 9. P. 3527–3537.
22. *Shelby J.E.* Introduction to Glass Science and Technology // *Royal Society of Chemistry*, 2 ed. 2007.
23. *Lipinska-Kalita K.E., Kalita P., Hemmers O., Hartmann T.* Equation of state of gallium oxide to 70 GPa: Comparison of quasihydrostatic and nonhydrostatic compression // *Physical Review B*. 2008. V. 77. P. 094123.
24. *Barzilai S., Halevy I., Yeheskel O.* Bulk modulus of Sc_2O_3 : Ab initio calculations and experimental results // *J. Applied Physics*, 2011. V. 110. P. 043532.
25. *Palko J.W., Waltraud W.M., Sinogeikin S.V., Bass J.D., Sayir A.* Elastic constants of yttria (Y_2O_3) monocrystals to high temperatures // *J. Applied Physics*, 2001. V. 89. P. 7791–7796.
26. *Materials Data on Na_2SiO_3 by Materials Project* // LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2020.
27. *Bass J.D.* Elasticity of Minerals, Glasses, and Melts // In: *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*. 1995. Eds. *Ahrens T. J. Washington*: American Geophysical Union. P. 45–63.

ВЛИЯНИЕ БЕСПОРЯДКА В СТРУКТУРЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА $x\text{PbSe} \cdot (1 - x)\text{PbSeO}_3$ НА РАЗМЫТОСТЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

© 2023 г. В. В. Томаев^{1, 2, *}, Д. П. Данилович¹, С. С. Прошкин^{3, **}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

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

³Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения,
ул. Большая Морская, д. 67, лит. А, Санкт-Петербург, 190000 Россия

*e-mail: tvaza@mail.ru

**e-mail: stach@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 27.02.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

В работе проведен анализ экспериментальных и теоретических исследований проблемы размытого фазового перехода в композитном материале $x\text{PbSe} \cdot (1 - x)\text{PbSeO}_3$, где x изменяется от 0 до 1. Уменьшение устойчивости селенида свинца (PbSe) достигнуто путем его окисления кислородом воздуха и образованием сегнетоэлектрической разупорядоченной моноклинной фазы селенита свинца (PbSeO_3). Механизм окисления селенида свинца кислородом воздуха изучен методами рентгеновской дифрактометрии, оптического отражения в инфракрасной области спектра, рентгеновского эмиссионного анализа (метод химического сдвига), ядерного магнитного резонанса, исследования проводимости на переменном и постоянном токах, дифференциальной сканирующей калориметрии, другими методами. Причина размытости фазового перехода в композите $x\text{PbSe} \cdot (1 - x)\text{PbSeO}_3$, проанализирована на основании полученных экспериментальных данных.

Ключевые слова: селенид свинца, селенит свинца, размытие фазового перехода, структурный беспорядок, сегнетоэлектрик, закон Кюри–Вейса, композитный материал, кубическая фаза, моноклинная фаза

DOI: 10.31857/S0132665122600273, EDN: SGHMRM

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день разработка новых материалов с управляемыми свойствами представляет актуальность для широкого круга приложений — от твердотельной [1–3] и плазменной электроники [4–6] до материаловедения и новых методов диагностики [7]. Решение таких задач требует разработки новых теорий, позволяющих описывать исследуемые явления на кинетическом уровне [1–7].

Особый интерес представляют активные диэлектрики, к числу которых принадлежат и сегнетоэлектрики со структурой перовскита, привлекают к себе повышенное внимание исследователей в качестве материалов для микроэлектроники благодаря наличию уникальных физико-химических свойств [8–10].

Управляя в таких материалах количеством собственных и примесных атомов, связанных с концентрацией дефектов и отклонением от стехиометрического состава, можно влиять на их электрические, оптические, механические и другие свойства [11–14].

Подтверждением этого являются работы, связанные с целенаправленным изменением состава, структуры и свойств сегнетоэлектрических материалов [15–19], результаты которых могут способствовать их более широкому внедрению в различные отрасли науки и техники.

Круг наиболее исследованных и предпочтительных сегнетоэлектриков давно известен [20, 21], поэтому, весьма перспективным направлением современной науки является поиск новых материалов, относящихся к сегнетоэлектрикам, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью, наличием выраженного фазового перехода, температурой Кюри [22–24].

Для глубокого понимания микроскопического происхождения явления сегнетоэлектричества в качестве предпочтительных моделей могут быть использованы материалы с простой структурой, которые также легко могут быть интегрированы в современные сегнетоэлектрические устройства.

Вместе с тем об отсутствии сегнетоэлектрических свойств в бинарных кристаллах, за исключением HCl и HBr, известно давно [25]. Однако, в 1959 г. была предложена теория динамики решетки для щелочно-галогенидных кристаллов таких, как NaCl, и продемонстрирована возможность управления сегнетоэлектрическими свойствами в этих материалах. С позиции этой теории, реальный щелочно-галогенидный кристалл не является сегнетоэлектриком, поскольку ближний восстанавливающий кулоновский вклад в общую электронейтральность примерно вдвое больше дальнедействующего вклада, как отмечено в работах [26–28]. Как показали дальнейшие исследования, баланс этих двух вкладов может быть изменен путем введения в кристаллы некоторых примесей, деформаций или дефектов.

Халькогениды свинца имеют структуру NaCl и проявляют сильно выраженные сегнетоэлектрические свойства, сопровождающиеся аномально большим значением высокочастотной диэлектрической проницаемости в кубической фазе [29].

Для того, чтобы перевести бинарные халькогениды свинца, которые относятся к классу соединений A^4B^6 , из виртуальных в реальные сегнетоэлектрики, необходимо уменьшить устойчивость кубической фазы [30–34].

Уменьшения устойчивости кубической фазы в бинарных халькогенидах свинца можно достичь увеличением концентрации нестехиометрических дефектов (вакансий, либо междоузлий металла или халькогена), легированием примесями других атомов, образованием тройных соединений из бинарных соединений и др. [35].

Отметим, что у материалов на основе соединений A^4B^6 температура фазового перехода, T_k , либо значительно ниже комнатных температур, либо существенно выше, что затрудняет практическое использование их необычных свойств при создании приборов.

Разработка технологических основ получения композитного наноматериала на основе селенида и селенита свинца, обладающего сегнетоэлектрическим фазовым переходом при температурах близких к комнатным ($\sim 87^\circ\text{C}$) может быть перспективным направлением при создании материалов для микроэлектроники.

Целью исследований являлось обнаружение сегнетоэлектрического фазового перехода и влияние беспорядка в структуре сегнетоэлектрического композитного материала $x\text{PbSe} \cdot (1-x)\text{PbSeO}_3$, где x изменяется от 0 до 1, на его размытость.

РАЗМЫТОСТЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Исследование фазовых переходов является одной из наиболее важных и в то же время наиболее трудных проблем термодинамики и статистики конденсированных систем [36–38].

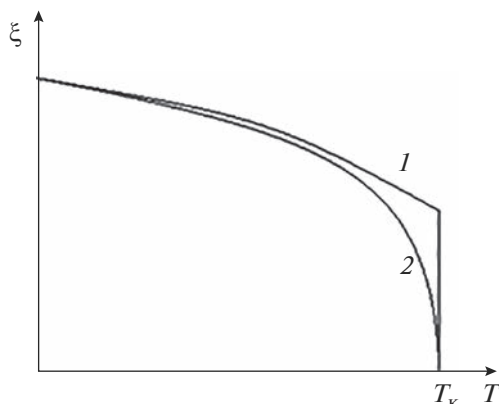


Рис. 1. Температурная зависимость параметра упорядочения ξ при фазовых переходах: 1 — фазовый переход первого рода; 2 — фазовый переход второго рода.

В конденсированных средах при изменении температуры или давления происходит множество фазовых переходов различного типа и характера, которые необходимо учитывать как в научных исследованиях, так и в практических применениях [39–41].

Простейшая теория таких переходов основывается на термодинамических соображениях [42]. Термодинамическая теория фазовых переходов, впервые изложенная в 1937 г. Ландау в двух работах [43, 44] показывает, что устойчивость существования той или другой фазы заканчивается в одной точке, соответствующей определенной совокупности переменных системы. Ввиду этого в термодинамической теории переходов, где не учитываются флуктуации, любой переход следует рассматривать как точечный. Если предположить, что низкотемпературную фазу можно описывать некоторым параметром упорядочения ξ , то эта величина в точке фазового перехода T_K обращается в ноль. Согласно схеме феноменологической теории Ландау [45, 46], параметр ξ может обращаться в ноль скачком (фазовый переход первого рода), или непрерывно (фазовый переход второго рода). В плоскости переменных ξ и T в этих случаях получаются различные графические изображения (рис. 1, (1) и (2)).

Можно, однако, выбрать такое представление, в котором получаются тождественные графики [47]. Это будет, например, в случаях изменения массы, объема, поляризации или других аддитивных величин старой или новой фазы с температурой. В качестве примера на рис. 2 показано изменение массы m старой фазы в зависимости от температуры. Как в случае фазового перехода первого рода, так и в случае фазового перехода второго рода получается скачкообразное изменение массы старой фазы вещества при температуре T_K , соответствующей точке перехода. В этом случае ясно виден точечный характер фазового перехода, так как процесс перехода, т.е. смена фаз, происходят при одной, в рамках термодинамической теории строго определенной температуре.

Накопленные экспериментальные исследования [48] убедительно свидетельствуют о том, что предположение о точечном характере фазовых переходов является весьма упрощенным и во многих случаях фазовый переход происходит не при одной температуре, а простирается на определенный интервал температур или других переменных (давлений, концентраций и т.д.).

Подобные переходы достаточно распространены и объединяются под общим названием размытых фазовых переходов [49]. Можно предположить, что точечные пере-

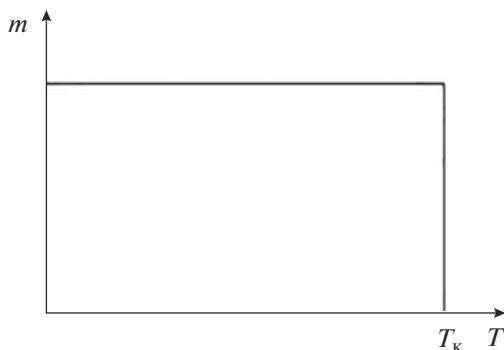


Рис. 2. Температурная зависимость изменения массы m старой фазы при фазовых переходах первого и второго родов.

ходы являются абстракциями, которые соответствуют переходам в бесконечных, идеальных, бездефектных системах.

Тогда для реальных систем должно наблюдаться определенное размытие фазовых переходов. Вопрос в том, в каком интервале простирается размытие перехода. В некоторых случаях, из-за особенностей структуры, размытие столь слабо выражено, что приближенно можно говорить о точечном фазовом переходе. Для других случаев фазовый переход может быть так сильно размыт, что трудно установить сам факт существования перехода.

В случае размытого фазового перехода, который может проявлять себя как результат размытия фазовых переходов первого и второго родов, для температурного изменения параметра упорядочения и объема старой фазы имеем графики, показанные на рис. 3, 4.

Как видно, для размытых фазовых переходов исчезает резкая граница между фазовыми переходами первого и второго родов.

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках, о которых мы сообщаем в настоящем исследовании, интерпретируются на основании теории Ландау—Гинзбурга—Девоншира [50].

В работе [51] Гинзбург и Ландау для объяснения фазового перехода в сверхпроводящих материалах дали симметричное описание. В качестве параметра порядка они ввели комплексную волновую функцию сверхпроводящего конденсата. Эта работа внесла значительный вклад не только в разработку теории сверхпроводимости, но и значительно повлияла на многие области физики и математики. В частности, теория Гинзбурга—Ландау и ее применение к описанию вихревого состояния сверхпроводников послужила основанием для присуждения Нобелевской премии в 2003 г. Абрикосову и Гинзбургу.

Исследование общих закономерностей размытых фазовых переходов представляет интерес не только как логическое обобщение классического понятия фазового перехода, но и как перспектива создания материалов с заданными физическими свойствами и правильной интерпретации имеющихся экспериментальных данных.

Первые теоретические исследования размытых фазовых переходов начаты в 1963 г. на кафедре Теоретической физики Латвийского государственного университета им. П. Стучки, а первыми объектами изучения были сегнетоэлектрические твердые растворы [52–54].

Для объяснения основных закономерностей сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом в этих работах было дано математическое описание так называемой модели областей Кенцига. Согласно этой модели, сегнетоэлектрический кристалл

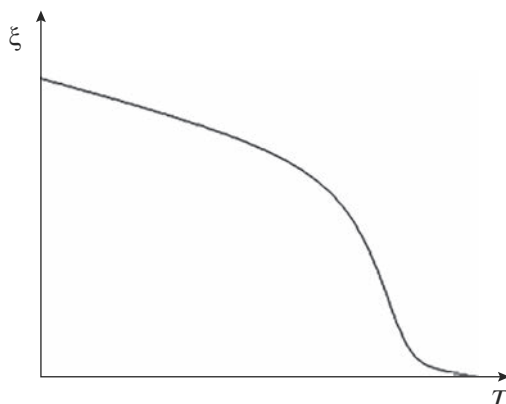


Рис. 3. Температурная зависимость изменения параметра упорядочения ξ при размытых фазовых переходах.

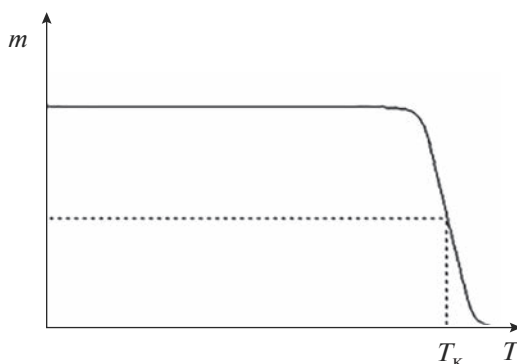


Рис. 4. Температурная зависимость изменения массы m старой фазы при размытом фазовом переходе.

вблизи точки фазового перехода расщепляется на ряд областей (области Кенцига), в которых наблюдаются интенсивные флуктуации поляризации.

Модель областей Кенцига была сначала применена для объяснения характера поведения теплоемкости и спонтанной поляризации. В более поздних работах эта модель была использована в основном для качественного, а в ряде случаев и количественного анализа поведения целого ряда физических величин: теплоемкости, спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости, коэффициента термического расширения, коэффициента теплопроводности, характеристик Мессбауера, смещения точки Кюри в сегнетоэлектриках под действием внешнего электрического поля, процесса релаксации и др.

Таким образом влияние беспорядка в структуре кристаллов на сегнетоэлектрический фазовый переход может проявляться как в изменении температуры перехода, так и в его размытии [46, 47, 53]. В отличие от нормальных сегнетоэлектрических фазовых переходов, при которых резкое изменение структуры и свойств кристалла происходит в определенной температурной точке (или при определенном значении других внеш-

них параметров), в случае размытых фазовых переходов такую точку определить проблематично.

Аномалии физических характеристик вещества, связанные с размытыми фазовыми переходами, можно наблюдать в широком температурном интервале, составляющем десятки, а иногда и сотни градусов [54].

При этом вклад в размытие сегнетоэлектрического фазового перехода в реальных образцах могут вносить неоднородности химического состава и распределения дефектов, размерные эффекты (например, в тонких пленках и мелкозернистой керамике), неоднородные внутренние и внешние напряжения. В макроскопически однородных образцах сегнетоэлектрические фазовые переходы могут размываться точечными дефектами, если их концентрация достаточно высока [55]. Все перечисленные факторы непосредственно связаны с технологией получения и обработки реальных образцов, и их роль может быть сведена к минимуму технологическим путем.

Практический и научный интерес к проблеме размытости фазового перехода вытекает из свойств полиморфизма и связан со скачкообразным изменением многих физических свойств вещества, таких как: кристаллическая структура, тепловые, электрические, сегнетоэлектрические, магнитные, оптические и др. свойства [56].

Скачкообразное изменение физических свойств веществ при фазовых переходах служит основой для создания различного рода преобразователей. Для стабильной работы таких преобразователей необходимы достоверные данные о величине и закономерности изменения исследуемых эффектов в области фазовых переходов, о значении температурного интервала перехода, о влиянии примесей, отклонении от стехиометрии, влиянии давления, электрического и магнитного полей, а также других внешних воздействий. Совокупность таких данных позволяет выявить пути повышения чувствительности, стабилизации и управления явлениями при фазовых переходах. Несмотря на множество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию фазовых переходов в твердых телах, остается все еще много невыясненных вопросов. В частности, возникает много вопросов относительно классификации фазовых переходов. Поэтому только более подробные исследования и интерпретация полученных результатов дают возможность выявлять характерные изменения физических свойств при фазовых переходах, устанавливать закономерности изменения сосуществующих фаз в области перехода, управлять свойствами петли гистерезиса и анализировать влияние на все это внешних воздействий.

Исследования в этой области все время продолжают и многие, ранее существовавшие представления, претерпевают эволюционные изменения [57–59].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использованы образцы PbSe в виде измельченных порошков, спрессованных таблеток, поликристаллических пленок, ограниченных кристаллов, которые получены из шихты, отвечающей стехиометрии PbSe, термической обработкой в вакууме по методике, описанной в работе [60]. Методика позволяла исключить присутствие включений второй фазы и сводила к минимуму концентрацию собственных дефектов.

Исходные образцы PbSe помещались сначала в керамический тигель, а затем в программируемую муфельную печь сопротивления, которую предварительно нагревали до температуры 500°C, и выдерживали в течение 0.5–4 ч в атмосфере кислорода с целью осуществления химической реакции.

Полномасштабный анализ механизмов окисления кислородом воздуха полупроводниковых образцов PbSe с различной степенью закристаллизованности и различными геометрическими формами проведен методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, Оже-электронного микроанализа, температурных иссле-

дований проводимости на постоянном токе, импедансной спектроскопии, химического сдвига, эллипсометрического контроля, инфракрасной спектроскопии, другими методами [19, 55, 60].

Необходимо отметить, что большая часть исследуемых образцов на основе селенида и селенита свинца имеет поликристаллическое строение, состоящее из агрегатов хаотически ориентированных мелких кристаллов разного размера и произвольной формы, называемых кристаллитами или кристаллическими зернами, что должно способствовать размытию фазовых переходов.

Кроме того, известно [35], что в селениде свинца концентрация собственных дефектов достаточно высока, а это тоже должно способствовать размытию фазовых переходов.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав. *Рентгенофазовый анализ (РФА).* Фазовый состав продуктов реакции при окислении селенида свинца в атмосфере сухого воздуха, анализировался методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α -излучения в непрерывном режиме при напряжении 25 кВ и силе тока 20 мА. Точность оценки угла при этом составляла 0.001° . Для идентификации фаз использовали базы данных ASTM.

Обнаружено, что на рентгеновских спектрах образцов окисленных в течение 0.5 ч присутствуют преимущественно рефлексы кубической фазы PbSe , а на рентгеновских спектрах образцов, окисленных в течение 4 ч — рефлексы моноклинной фазы PbSeO_3 . Для всех остальных образцов PbSe окисленных кислородом воздуха при температурах 500°C и находящихся внутри временного диапазона 0.5–4 ч, на рентгеновских спектрах наблюдается одновременное присутствие рентгеновских рефлексов обеих фаз, с тенденцией увеличения фазы PbSeO_3 по мере увеличения времени окисления [19, 55, 60].

Структура. *Структурный анализ (СА).* Проводился методами: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Carl Zeiss SUPRA-40VP [19, 55, 60]; ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Perkin-Elmer 1760X (США) [19, 55, 60]; рентгеновского эмиссионного анализа (метод химического сдвига (ХС)) на спектрометре типа Кошуа [19, 55, 60], ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на спектрометре Bruker Avance III 400 WB на ядрах ^{77}Se [19, 55, 60].

Методом СЭМ установлено [19, 55, 60], что структура поверхности пленок PbSe состоит из отдельных кубических кристаллов ориентированных вдоль направления (111) с размером 150–200 нм, а структура поверхности окисленных при 500°C , 60 мин пленок имеет другую структуру (моноклинную, PbSeO_3) со средним размером отдельных кристаллов 250–400 нм.

Подтверждено наличие селенит-групп у окисленных порошков $(1-x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$, $x = 0-1$ по данным ИК спектров отражения в диапазоне $400-900\text{ см}^{-1}$ [19, 55, 60] и их полным отсутствием у исходного порошка PbSe . Свободный SeO_3^{2-} ион обладает фундаментальными колебаниями с частотами $\nu_1(\text{A}_1) - 788\text{ см}^{-1}$, $\nu_2(\text{A}_1) - 450\text{ см}^{-1}$, $\nu_3(\text{E}) - 740\text{ см}^{-1}$ и $\nu_4(\text{E}) - 395\text{ см}^{-1}$, которые активны как в ИК спектрах, так и в комбинационном рассеянии.

При окислении порошкообразного селенида свинца в атмосфере сухого воздуха при температуре, не превышающей 500°C , рентгеновский эмиссионный анализ (метод химического сдвига (ХС)) на спектрометре типа Кошуа позволил сделать следующие выводы [19, 55, 60]: внутри образца PbSe встречается только фаза селенида свинца; внешняя оболочка зерен PbSe формируется начиная с комнатной температуры и содержит фазу PbSeO_3 ; при повышении температуры объем фазы PbSeO_3 на поверхности

PbSe увеличивается пропорционально уменьшению содержания фазы PbSe; других фаз, кроме PbSe и PbSeO₃ не обнаружено в исследуемых образцах при нагревании.

При окислении порошкообразного селенида свинца в атмосфере сухого воздуха при температуре, не превышающей 500°C, наблюдается образование поверхностного слоя PbSeO₃ толщиной ~300–700 нм [19, 55, 60]. При этом химический сдвиг ядер ⁷⁷Se на спектрах ЯМР образцов при 500°C практически не меняется от времени отжига, что свидетельствует о замедлении или завершении процессов изменения локального окружения атомов селена, связанных с диффузией кислорода и релаксацией дефектов в объеме образца уже после 15 мин отжига, в то время как кристаллическая структура поверхностной пленки PbSeO₃ продолжает формироваться в течение нескольких часов. Таким образом, при помощи твердотельной спектроскопии ЯМР можно наблюдать изменение локального окружения атомов селена при малых временах термического окисления селенида свинца по изменению химического сдвига сигнала от ядер ⁷⁷Se.

Свойства. *Анализ фазового перехода (АФП).* Проводился методами: импедансной спектроскопии; измерения проводимости на постоянном токе; дифференциальной сканирующей калориметрии.

Исследованы изменения сопротивления поликристаллических пленок и спрессованных таблеток в интервале температур 298–498 К в атмосфере сухого воздуха [19, 55, 60] на постоянном токе. Исследовались образцы двух видов – пленки толщиной 1 мкм и площадью 1 × 2 мм и прессованные таблетки диаметром 8 и высотой 6 мм. Следует отметить, что оба вида образцов имеют зернистую структуру, причем пленки сформированы вакуумным испарением, и размер зерен по результатам электронной микроскопии составляет 1–3 мкм, а таблетки изготовлены методом холодного прессования из порошка с размером гранул 3–5 мкм. На рис. 5 представлены температурные зависимости электрического сопротивления пленки и спрессованной таблетки селенида свинца в атмосфере сухого воздуха.

Выявлено аномальное изменение электрического сопротивления на начальном этапе окисления как для пленок, так и для компактированного материала, а дальнейшее окисление способствует капсулированию зерен PbSe диэлектрической оболочкой PbSeO₃ и плавному возрастанию сопротивления материала по мере окисления.

Вблизи температуры $77 \pm 15^\circ\text{C}$ у обоих образцов (пленки и таблетки) появился аномальный скачок сопротивления, который, очевидно связан с наличием фазового перехода. Разный характер скачка сопротивления и разная размытость перехода указывают на различную дисперсность и морфологию исследуемых образцов.

С целью уточнения предположения о существовании фазового перехода в двухфазном материале $(1 - x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$ и изучения температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ на рис. 6 приведены соответствующие графики при постоянных частотах 1, 10 и 100 кГц методом импедансной спектроскопии [19, 55, 60].

Порошок PbSe подвергался термической обработке в атмосфере кислорода при температуре 550°C в течение 2 ч. Температурная зависимость на частоте 1 кГц характеризуется наличием аномального изменения диэлектрической проницаемости в интервале температур 25–125°C и его слабой зависимостью при более высоких частотах (10 и 100 кГц).

Такое изменение диэлектрической проницаемости на низких частотах может быть связано с фазовым переходом в PbSeO₃ при температуре $T_c \approx 77 \pm 15^\circ\text{C}$. При более высоких частотах влияние высокоомной части PbSeO₃ материала становится существенно меньше, и мы фактически наблюдаем диэлектрическую проницаемость фазы PbSe.

Согласно теории Ландау [42–44], в точке сегнетоэлектрического фазового перехода зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ должна иметь особенность (раз-

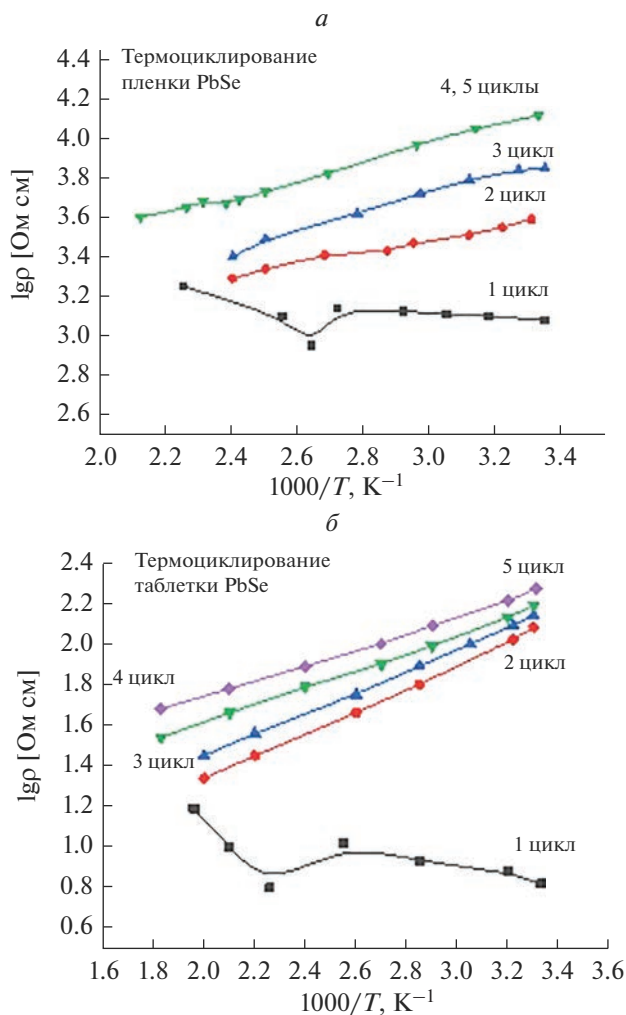


Рис. 5. Удельное сопротивление пленки (а), удельное сопротивление таблетки (б).

рыв или расхожимость), что мы и наблюдаем на низких частотах (1 кГц) в диапазоне температур 77–127°C.

Для изучения структурных и фазовых изменений на начальных этапах окисления в атмосфере сухого воздуха ($\sim 10^5$ Па) проведены исследования температурной зависимости сопротивления поликристаллических образцов селенида свинца в форме пленки и таблетки на постоянном токе.

На рис. 7 представлены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ селенида свинца в атмосфере сухого воздуха в виде прессованной таблетки (а) и в виде пленки (б). На обоих графиках обнаруживается резкий пик, связанный с образованием новой фазы и наличием фазового перехода при температуре $T_c \approx 77 \pm 15^\circ\text{C}$.

На рис. 8 представлен график зависимости обратной величины действительной части ϵ' диэлектрической проницаемости вещества от температуры при частоте 1 кГц.

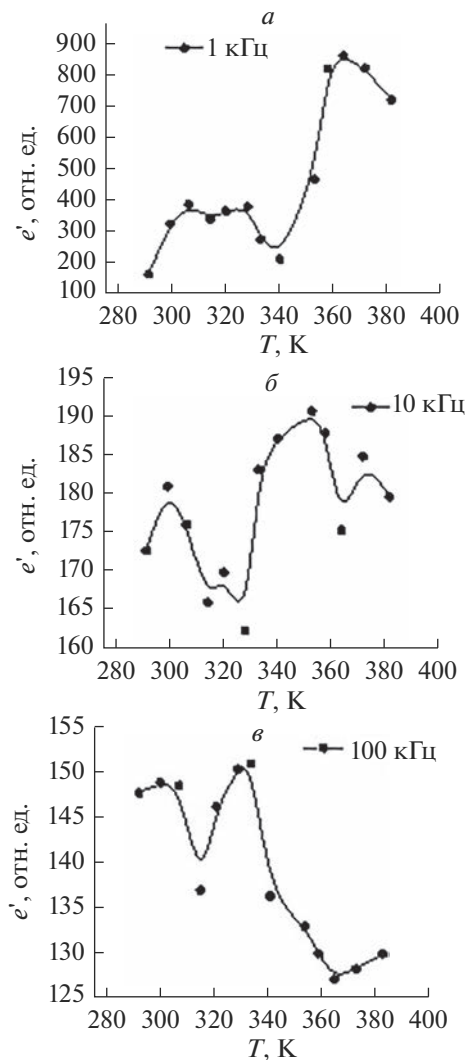


Рис. 6. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$ материала $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ при частотах 1 (*a*), 10 (*б*) и 100 кГц (*в*).

Известно, что постоянная Кюри–Вейсса составляет $\sim 10^5$ К для переходов типа смещения и $\sim 10^3$ К для перехода типа порядок–беспорядок.

Из экспериментальных данных, представленных на рис. 8 определена величина константы Кюри для композита $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$, которая оказалась равной $\sim 1.5 \times 10^6$ К. Из этого же графика можно определить величину χ_+/χ_- , которая выражает отношение наклонов $d(1/\epsilon')/dT$ ниже и выше температуры Кюри (T_C). Здесь χ_+ и χ_- – диэлектрические восприимчивости для областей $T < T_C$ и $T > T_C$.

Для нашего случая эта величина оказалась равна

$$\frac{\chi_+}{\chi_-} = -1.85 \approx -2.$$

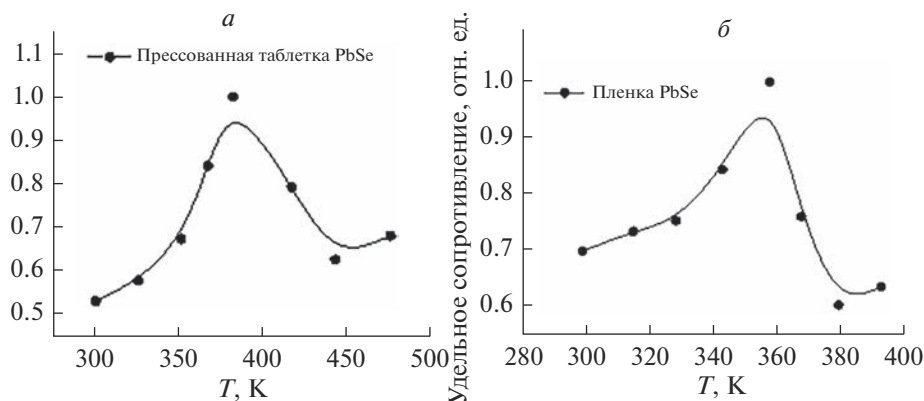


Рис. 7. Температурные зависимости удельного сопротивления PbSe в атмосфере сухого воздуха ($\sim 10^5$ Па) в форме прессованной таблетки (а) и в виде пленки (б).

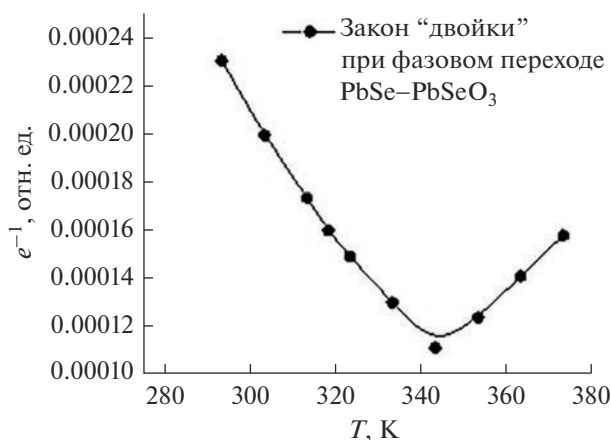


Рис. 8. Зависимость $1/\epsilon'$ от температуры для композита $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ при частоте 1 кГц.

Из исследований следует, что температура Кюри в композите $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ равна $T_C = 77 \pm 15^\circ\text{C}$.

Таким образом, в двухфазном материале $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ наблюдается удовлетворительное соответствие температурной зависимости ϵ' закону Кюри–Вейсса.

Высокие значения постоянной Кюри ($\sim 1.5 \times 10^6$ К) могут быть объяснены переходами типа смещения.

То, что отношение χ_+/χ_- с некоторым приближением равно -2 , свидетельствует о наличии в исследуемых образцах фазового перехода второго рода, типа металл–диэлектрик.

Таким образом, исследование электрических свойств двухфазного композитного материала $(1-x)\text{PbSe}:x\text{PbSeO}_3$ методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур $20\text{--}120^\circ\text{C}$ подтвердило результаты, полученные ранее методами рентгенофазового анализа, химического сдвига, температурных измерений проводимости на

постоянном токе, связанные с наличием в исследуемых образцах только двух фаз PbSe и PbSeO₃.

Результаты работы, изложенные в настоящей статье, находят поддержку и процитированы в публикациях коллег, проводящих исследования по окислению селенида свинца как фундаментального, так и прикладного характера [61–74].

В настоящей работе сегнетоэлектрический фазовый переход в структуре композитного материала $x\text{PbSe} \cdot (1-x)\text{PbSeO}_3$, где x изменяется от 0 до 1 был обнаружен на основании анализа диэлектрической проницаемости от температуры. С другой стороны, в работе [75] проведен сравнительный анализ двух графиков, теплоемкости и диэлектрической проницаемости титаната бария от температуры и было обнаружено, что оба графика имеют резкие температурные максимумы вблизи 80°C. Это позволяет предположить, что дальнейшие исследования теплоемкости от температуры в структуре композитного материала $x\text{PbSe} \cdot (1-x)\text{PbSeO}_3$, где x изменяется от 0 до 1 по методикам [76, 77] позволят обнаружить температурные максимумы, как и для зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Поэтому исследования в этом направлении будут продолжены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения композита $(1-x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$, где $x = 0-1$, путем окисления кислородом воздуха полупроводниковых образцов PbSe в форме порошка, пленки или компактированного материала.

Впервые для структуры PbSeO₃ оценен фактор устойчивости по Гольдшмидту $t_{\text{PbSeO}_3} \approx 0.83$, и показано, что структура может быть отнесена к перовскитоподобной и обладать сегнетоэлектрическими свойствами.

В композите $(1-x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$ обнаружен сегнетоэлектрический фазовый переход, соответствующий закону Кюри–Вейсса, определена температура Кюри $T_c \approx 77 \pm 15^\circ\text{C}$, а также зарегистрированы аномально-высокие значения диэлектрической проницаемости на низких частотах $\epsilon_{\text{н.ч.}} \approx 380-15000$ отн. ед. (при частотах от 1 кГц и ниже).

Рассчитана постоянная Кюри–Вейсса для фазового перехода $\text{PbSe} \rightarrow \text{PbSeO}_3$ ($C = \sim 1.5 \times 10^6$ °C) и по ее величине согласно теории Девоншира оценен тип фазового перехода, который отнесен к переходам смещения.

Показана принципиальная возможность формирования мельчайших (вплоть до нанометровых) зерен PbSe в диэлектрической матрице PbSeO₃.

Обнаружение в исследуемом композите $(1-x)\text{PbSe} \cdot x\text{PbSeO}_3$ позисторного эффекта, наличие слоя аморфного биселенита $\text{Pb}(\text{HSeO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на поверхности, а также низкотемпературного сегнетоэлектрического фазового перехода predisполагают к изготовлению на его основе чувствительных сенсорных элементов.

Размытость фазового перехода в структуре сегнетоэлектрического композитного материала $x\text{PbSe} \cdot (1-x)\text{PbSeO}_3$, проявляющаяся как в изменении температуры перехода, так и в его размытии и объясняется на основании поликристаллического строения большинства исследуемых образцов, состоящих из агрегатов хаотически ориентированных мелких кристаллов разного размера и произвольной формы, а также высокой концентрации собственных дефектов типичных для рассматриваемых соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, S. High entropy design: a new pathway to promote the piezoelectricity and dielectric energy storage in perovskite oxides // *Microstructures*. 2023. V. 3. P. 2023003.
2. Ding, W., Lu J., Tang X., Kou L., Liu L. Ferroelectric Materials and Their Applications in Activation of Small Molecules // *ACS Omega*. 2023. V. 8. № 7. P. 6164–6174.

3. Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H., Park M.H., Fichtner S., Lomenzo P.D., Hoffmann M., Schroeder U. Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. № 11. P. 100901.
4. Mustafaev A.S., Yarygin V.I., Soukhomlinov V.S., Tsyganov A.B., Kaganovich I.D. Nano-size effects in graphite/graphene structure exposed to cesium vapor // *J. Applied Physics*. 2018. V. 124. № 12. P. 1–10.
5. Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S., Koubaji H., Timofeev N.A., Murillo O. Kinetic theory of instability in the interaction of an electron beam and plasma with an arbitrary anisotropic electron velocity distribution function // *New J. Physics*. 2021. V. 23. № 12. P. 1–23.
6. Sukhomlinov V.S., Mustafaev A.S., Zaitsev A., Timofeev V.A. Influence of Beam and Plasma Noise on the Instability of the “Fast Electron Beam–Confined Collisional Plasma” System. Kinetic Consideration // *J. Physical Society of Japan*. 2022. V. 2. № 91. P. 1–16.
7. Egorova A.Yu., Lomakina E.S., Popova A.N. Determination of the composition of chalcogenid glasses $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ by the method of X-ray fluorescent analysis // *J. Physics: Conference Series*. 2019. V. 1384. 012009 IOP Publishing
8. Kuroiwa Y., Kim S., Fujii I., Ueno S., Nakahira Y., Moriyoshi C., Sato Y., Wada S. Piezoelectricity in perovskite-type pseudo-cubic ferroelectrics by partial ordering of off-centered cations // *Communications Materials*. 2020. V. 1. № 71. P. 1–8.
9. Ivanov S.A., Stash A.I., Riekehr L., Chen Y.S., Ye Z.G. Structure of $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ single crystals with partial cation order // *Scientific Reports*. 2020. V. 10. № 1. P. 1–15.
10. Hou Y., Wu C., Yang D., Ye T., Honavar V.G., van Duin A.C.T., Wang K., Priya S. Two-dimensional hybrid organic–inorganic perovskites as emergent ferroelectric materials // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 128. № 6. P. 1–17.
11. Celano U., Gomez A., Piedimonte P., Neumayer S., Collins L., Popovici M., Florent K., McMitchell S.R.C., Favia P., Drijbooms Ch., Bender H., Paredis K., Di Piazza L., Jesse S., Houdt J.V., van der Heide P. Ferroelectricity in Si-Doped Hafnia: Probing Challenges in Absence of Screening Charges // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 8. P. 1–15.
12. Kyatkovskii O.E. Point Defects in Ferroelectrics with Perovskite Structure // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2010. V. 74. № 9. P. 1190–1197.
13. Tyunina M. Oxygen Vacancies in Perovskite Oxide Piezoelectrics // *Materials*. 2020. V. 13. № 24. P. 1–11.
14. Xu L., Wang Z., Su B., Wang C., Yang X., Su R., Long X., He C. Origin of Structural Change Driven by A-Site Lanthanide Doping in ABO_3 -Type Perovskite Ferroelectrics // *Crystals*. 2020. V. 10. № 6. 434. P. 1–12.
15. Setter N., Damjanovic D., Eng L., Fox G., Gevorgian S., Hong S., Kingon A., Kohlstedt H., Park N.Y., Stephenson G.B., Stolichnov I., Taganstev A.K., Taylor D.V., Yamada T., Streiffer S. Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. № 5. P. 1–46.
16. Smidt T.E., Mack S.A., Reyes-Lillo S.E., Jain A., Neaton J.B. An automatically curated first-principles database of ferroelectrics // *Sci. Data*. 2020. V. 7. № 1. P. 1–22.
17. Mozeți M. Surface Modification to Improve Properties of Materials // *Materials*. 2019. V. 12. № 3. P. 1–8.
18. Acharya M., Mack S., Fernandez A., Kim J., Wang H., Eriguchi K., Meyers D., Gopalan V., Neaton J., Martin L.W. Searching for New Ferroelectric Materials Using High-Throughput Databases: An Experimental Perspective on BiAlO_3 and BiInO_3 // *Chem. Mater.* 2020. V. 32. P. 7274–7283.
19. Tomaev V.V. Ferroelectric Phase Transition in the $\text{PbSe} + \text{PbSeO}_3$ Composite // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 6. P. 660–667.
20. Si M., Saha A.K., Gao S., Qiu G., Qin J., Duan Y., Jian J., Niu C., Wang H., Wu W., Gupta S.K., Ye P.D. A ferroelectric semiconductor field-effect transistor // *Nat. Electron.* 2019. V. 2. P. 580–586.
21. Damjanovic D., Murat P., Setter N. Ferroelectric Sensors // *IEEE Sensors J.* 2001. V. 1. № 3. P. 191–206.
22. Kim J.Y., Choi M.-J., Jang H.W. Ferroelectric field effect transistors: Progress and perspective // *APL Mater.* 2021. V. 9. № 2. P. 1–19.
23. Mikolajick T., Slesazek S., Mulaosmanovic H., Park M.H., Fichtner S., Lomenzo P.D., Hoffmann M., Schroeder U. Next generation ferroelectric materials for semiconductor process integration and their applications // *J. Appl. Phys.* 2021. V. 129. № 10. P. 1–22.
24. Jiang Y., Zhou M., Shen Z., Zhang X., Pan H., Lin Y.-H. Ferroelectric polymers and their nanocomposites for dielectric energy storage applications // *APL Mater.* 2021. V. 9. № 2. P. 1–12.
25. Hoshino S., Shimaoka S., Nimura K. Ferroelectricity in Solid Hydrogen Halides // *Phys. Rev. Lett.* 1967. V. 19. P. 1286–1288.
26. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity // *Phys. Rev. Lett.* 1959. V. 3. P. 412.
27. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity // *Adv. Phys.* 1960. V. 9. P. 387.
28. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity part II. Piezoelectric crystals // *Adv. Phys.* 1961. V. 10. P. 401.

29. 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.
30. Kyatkovskii O.E. Microscopic theory of lattice instability in displacive type ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1994. V. 153. P. 201–206.
31. Kyatkovskii O.E. On Local-Field Effects in Semiconductors and Dielectrics // *Fizika Tverdogo Tela*. 1985. V. 27. № 9. P. 2673–2682.
32. Kyatkovskii O.E. Dipole-Dipole Interactions in Crystals and Ferroelectric Properties of A^4B^6 Compounds // *Fizika Tverdogo Tela*. 1986. V. 28. № 4. P. 983–990.
33. Volkov B.A., Pankratov O.A. Crystal structures and symmetry of the electron spectrum of IV–VI semiconductors // *JETP*. 1978. V. 48. № 4. P. 687–696.
34. Volkov B.A., Pankratov O.A. Electronic structure of point defects in A^4B^6 semiconductors // *JETP*. 1984. V. 88. № 1. P. 280–293.
35. Kalyuzhnaya G.A., Kiseleva K.V. The problem of the institute of stoichiometry in semiconductors of variable composition, such as A^2B^6 and A^4B^6 // *Proceedings of the Lebedev Physics Institute Academy of Sciences of the USSR Series (Stoichiometry in Crystal Compounds and Its Influence on their Physical Properties)*. Editor N.G. Basov. 1987. V. 177. P. 5–84.
36. Mnyukh Y. On the Phase Transitions that cannot Materialize // *American J. Condensed Matter Physics*. 2014. V. 4. № 1. P. 1–12.
37. Mnyukh Y., Vodyanoy V.J. Superconducting State and Phase Transitions // *American J. Condensed Matter Physics*. 2017. V. 7. № 1. P. 17–32.
38. Mnyukh Y. Searching for a Critical Phenomenon // *American J. Condensed Matter Physics*. 2020. V. 10. № 1. P. 1–13.
39. Roy A., Jahani S., Langrock C., Fejer M., Marandi A. Spectral phase transitions in optical parametric Oscillators // *Nat. Commun.* 2021. V. 12. № 1. P. 1–9.
40. Li Z., Wu Q., Wu C. Surface/Interface Chemistry Engineering of Correlated-Electron Materials: From Conducting Solids, Phase Transitions to External-Field Response // *Adv. Sci.* 2021. V. 8. № 4. P. 1–14.
41. Li X., Dreon D., Zupancic P., Baumgärtner A., Morales A., Zheng W., Cooper N.R., Donner T., Esslinger T. First order phase transition between two centro-symmetric superradiant crystals // *Phys. Rev.* 2021. V. 3. № 1. P. 1–6.
42. Pokrovsky V.L. Landau and modern physics // *Usp. Fiz. Nauk*. 2009. V. 52. № 11. P. 1169–1176.
43. Landau L.D. Theory of phase transformations. I // *Phys. Z. Sowjetunion*. 1937. V. 11. P. 26.
44. Landau L.D. Theory of phase transformations. II // *Phys. Z. Sowjetunion*. 1937. V. 11. P. 545.
45. Mnyukh Yu. Fundamentals of Solid-State Phase Transitions, Ferromagnetism and Ferroelectricity. — 2nd ed. Princeton: Architectural Press. 2009. 335 p.
46. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. № 1. P. 241–267.
47. Bokov A.A., Ye Z.-G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure // *J. Materials Science*. 2006. V. 41. P. 31–52.
48. Levanyuk A.P. Anomalies in Dielectric Properties in Phase Transitions / A.P. Levanyuk, D.G. Sannikov // *Soviet Physics JETP*. 1969. V. 28. № 1. P. 134–139.
49. Ginzburg V.L., Landau L.D. On the Theory of Superconductivity // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1950. V. 20. P. 1064. English translation in: L.D. Landau, *Collected papers* (Oxford: Pergamon Press, 1965) P. 546.
50. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. О некоторых факторах, определяющих характер сегнетоэлектрического фазового перехода // *Изв. АН СССР. сер. физ.* 1964. Т. 28. С. 649.
51. Ролов Б.Н. Влияние флуктуаций состава на размытие сегнетоэлектрических фазовых переходов // *ФТТ*. 1964. Т. 6. С. 2128.
52. Фрицберг В.Я., Ролов Б.Н. Некоторые закономерности размытия фазовых переходов в сегнетоэлектрических твердых растворах // *Изв. АН СССР. сер. физ.* 1965. Т. 29. С. 1019.
53. Боков А.А. Закономерности влияния беспорядка в кристаллической структуре на сегнетоэлектрические фазовые переходы // *ЖЭТФ*. 1997. Т. 111. Вып. 5. С. 1817–1832.
54. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
55. Томаев В.В., Макаров Л.Л., Солонеников А.А., Тихонов Р.А. Oxidation Kinetics of Lead Selenide // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. V. 30. № 4. P. 349–355.
56. Алиев С.А. Размытие фазовых переходов в полупроводниках и высокотемпературных сверхпроводниках. Монография. Баку: Элм. 2007. 286 с.
57. Mnyukh Y., Vodyanoy V.J. Superconducting State and Phase Transitions // *American J. Condensed Matter Physics*. 2017. V. 7. № 1. P. 17–32.
58. Nuzhnyy D., Kamba S., Kužel P., Veljko S., Bovtun V., Savinov M., Petzelt J., Amorín H., Costa M.E.V., Kholkin A.L., Boullay Ph., Adamczyk M. Dynamics of the phase transitions in Bi-layered ferroelectrics with Aurivillius structure: Dielectric response in the terahertz spectral range // *Physical Review B* 74. 2006. 134105. P. 1–7.

59. *Rosas B.Y., Instan A.A., Mishra K.K., Achary S.N., Katiyar R.S.* Studies of Optical, Dielectric, Ferroelectric, and Structural Phase Transitions in $0.9[\text{KNbO}_3]-0.1[\text{BaNi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_{3-\delta}]$ // *Crystals*. 2022. V. 35. № 12. P. 1–19.
60. *Tomaev V.V., Syrkov A.G.* Structure-Properties Correlation of Lead Selenide-Lead Selenite Composite // *Key Engineering Materials*. 2020. Zurich. V. 854. (Jul): P. 39–44.
61. *Ueda S.T., Kwak I., Abelson A., Wolf S., Qian C., Law M., Kummel A.C.* Electronic passivation of PbSe quantum dot solids by trimethylaluminum vapor dosing // *Applied Surface Science*. 2020. V. 513. P. 1–8.
62. *Zhao F., Mukherjee S., Ma J., Li D., Elizondo S.L., Shi Z.* Influence of oxygen passivation on optical properties of PbSe thin films // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. № 21. P. 1–4.
63. *Peters J.L., van der Bok J.C., Hofmann J.P., Vanmaekelbergh D.* Hybrid Oleate–Iodide Ligand Shell for Air-Stable PbSe Nanocrystals and Superstructures // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 5808–5815.
64. *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. P. 61–64.
65. *Zhao F., Ma J., Li D., Mukherjee S., Bi G., Shi Z.* Influence of Oxygen Post-Growth Annealing on Optical and Electrical Properties of PbSe Thin Films // *J. Electronic Materials*. 2009. V. 38. № 8. P. 1661–1665.
66. *Thanikaikarasan S., Mahalingam T., Kathalingam A., Rhee J.-K.* Growth and characterization of lead selenide thin films // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2012. V. 23. P. 1562–1568.
67. *Raju G.S.R., Pavitra E., Nagaraju G., Guan X.-Y., Yu J.S.* UV-A and UV-B excitation region broadened novel green color-emitting $\text{CaGd}_2\text{ZnO}_5:\text{Tb}^{3+}$ nanophosphors // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 28. P. 22217–2223.
68. *Zarubina N.V., Zarubin I.V., Maskaeva L.N., Markov V.F.* Composition, Structure, Morphology of thin Films Produced by Hydrochemical Deposition in PbSe–CdSe System // *European Reviews of Chemical Research*. 2015. V. 3. № 1. P. 290–293.
69. *Li Y., He B., Heremans J.P., Zhao J.-C.* High-temperature oxidation behavior of thermoelectric SnSe // *J. Alloys and Compounds*. 2016. V. 669. P. 224–231.
70. *Razina A.G.* Thermochromism of the semiconductor film system Pb–Se // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series*. 2019. V. 1189. № 1. P. 1–3.
71. *Peng X., Abelson A., Wang Y., Qian C., Shangguan J., Zhang Q., Yu L., Yin Z.-W., Zheng W., Bustillo K.C., Guo X., Liao H.-G., Sun S.-G., Law M., Zheng H.* In Situ TEM Study of the Degradation of PbSe Nanocrystals in Air // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. P. 190–199.
72. *McDowell L.L., Qiu J., Weng B., Shi Z.* Growth Study of New Complex Oxide $\text{PbO}_x\text{Se}_{1-x}$ Thin Films by Oxygen Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy // *Cryst. Growth Des.* 2019. V. 19. P. 2253–2258.
73. *Goodfellow B.W., Patel R.N., Panthani M.G., Smilgies D.-M., Korgel B.A.* Melting and Sintering of a Body-Centered Cubic Superlattice of PbSe Nanocrystals Followed by Small Angle X-ray Scattering // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. № 14. P. 6397–6404.
74. *Tretyakova N.A.* IR Sensitization of PbSnSe Films by Heat Treatment in Air // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. № 10. P. 1005–1008.
75. *Ржанов А.В.* Титанат бария – новый сегнетоэлектрик // *Успехи физических наук*. 1949. Т. 38. № 4. С. 461–489.
76. *Proshkin S.* Multipurpose calorimetr to measure thermophysical properties // *ARPN J. Engineering and Applied Sciences*. 2018. V. 13. № 5. P. 1–6.
77. *Proshkin S.* Multifunctional Device for Measuring Thermal Properties Under Phase Transitions // *IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series*. 2019. V. 1172. P. 1–6.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТА $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ © 2023 г. Я. П. Бирюков¹, Р. С. Бубнова¹, *¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimma_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

В настоящей работе борат $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$, полученный твердофазным синтезом, впервые исследован методом порошковой терморентгенографии в интервале температур от 25 до 900°C. При комнатной температуре соединение расширяется слабо анизотропно ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 1.2$), при повышении температуры – степень анизотропии значительно возрастает ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 6.9$ при 900°C). Максимальное расширение наблюдается вдоль кристаллографической оси c ($\alpha_c = 10.45 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 25°C, $36.34 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 900°C), перпендикулярно которой располагаются борокислородные треугольники $[\text{BO}_3]$, минимальное – в плоскости нахождения треугольников.

Ключевые слова: борат, редкоземельные элементы, термическое расширение, терморентгенография, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132665123600048, **EDN:** SGYEIM

ВВЕДЕНИЕ

В системе $\text{BaO}-\text{Lu}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ на настоящий момент известно пять тройных соединений: $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ [1], $\text{Ba}_3\text{LuB}_9\text{O}_{18}$ [2], $\text{Ba}_3\text{Lu}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ [3], $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ [4] и $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ [5], последние два из которых были впервые получены и охарактеризованы авторами работы. Перечисленные соединения, активированные редкоземельными ионами, такими как Ce^{3+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} , проявляют хорошие люминесцентные свойства, используются как красные, зеленые, синие (RGB) люминофоры в светодиодах белого свечения (wLED), более того, в некоторых случаях на их основе уже разработаны коммерческие люминофоры [3, 6–11]. Известно, что $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Ba}_3\text{LuB}_9\text{O}_{18}$ также обладают хорошими сцинтилляционными характеристиками для использования в детекторах рентгеновского и гамма-излучения [2]. С позиций материаловедения как для матриц люминофоров, так и для сцинтилляторов немаловажной характеристикой являются рассчитанные в широком интервале температур коэффициенты линейного и объемного термического расширения. Ранее нами было исследовано термическое поведение трех боратов указанной системы, а именно – $\text{Ba}_3\text{LuB}_9\text{O}_{18}$ [12], $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$ [4] и $\text{Ba}_6\text{Lu}_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ [5, 13], для каждого из которых был выявлен вклад как катионных, так и анионных структурных группировок в проявляемую анизотропию термического расширения.

Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ была уточнена в работах [1, 14]. Соединение кристаллизуется в гексагональной сингонии, пр. гр. $R\bar{6}_3cm$, $a = b = 9.382$, $c = 17.421$ Å, $V = 1327.99$ Å³, $Z = 6$. Атомы лутетия занимают две независимые кристаллографические

позиции и находятся в окружении шести атомов кислорода, атомы бора координированы тремя атомами кислорода, образуя изолированные друг от друга треугольники $[\text{BO}_3]$. Четыре независимых атома бария окружены девятью атомами кислорода, образуя искаженные полиэдры $[\text{BaO}_9]$.

В настоящей работе борат $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ был получен методом твердофазного синтеза, а также впервые был исследован методом порошковой терморентгенографии в широком интервале температур (25–900°C) с целью обнаружения и описания возможных фазовых переходов, расчета коэффициентов линейного α и объемного α_V термического расширения, а также выявления его обусловленности особенностями кристаллического строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Твердофазный синтез. Синтез $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ осуществлялся из реактивов Lu_2O_3 (Киргизский ГМК, чистота 99.93%), BaCO_3 (Реахим, чистота 99.99%) и H_3BO_3 (Невареактив, чистота 99.90%), рассчитанных в соответствующих стехиометрических соотношениях. Изначально Lu_2O_3 и BaCO_3 прокаливались в печи LOIP LF 7/13-G1 в течение 1 и 3 ч при температурах 900 и 600°C соответственно. Смесь компонентов помещалась в платиновый тигель и подвергалась предварительной термообработке в печи Nabertherm серии НТС при 500°C в течение 25 ч с целью декарбонизации, после чего осуществлялось перетирание порошка в агатовой ступке вручную с помощью агатового пестика и последующее прессование таблеток с помощью пресса LabTools при давлении 30 кг/см². Термообработка полученных таблеток проводилась при 900°C в течение 25 ч. В ходе синтеза также проводился промежуточный рентгенофазовый контроль.

Методы исследования. Исследования порошковой рентгеновской дифракции для определения фазового состава образца (РФА) производились на дифрактометре Rigaku MiniFlex II (CuK_α , геометрия на отражение, диапазон углов 2θ от 5° до 80°, шаг 0.02°, скорость 2 град/мин). Для закрепления на кювете проба была приготовлена с использованием гексановой суспензии. Для определения фазового состава использовался программный комплекс PDXL [15] и база данных PDF-2016 (ICDD).

Терморентгеновский эксперимент выполнялся с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с использованием термоприставки для работы на воздухе со следующими параметрами: CuK_α , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур 25–900°C, шаг 20°C, $2\theta = 5^\circ\text{--}90^\circ$. Обработка экспериментальных данных, уточнение параметров элементарной ячейки, их аппроксимация в функции от температуры и определение коэффициентов и фигур коэффициентов термического расширения выполнялись с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [16].

Кристаллическая структура была визуализирована с использованием программы VESTA [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ (РФА). По результатам рентгенофазового анализа и последующей обработки рентгенограмм методом Ритвельда, образец содержал в своем фазовом составе только искомую $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ (#39744-ICSD), т.е. являлся гомогенным (рис. 1).

Терморентгенография (25–900°C). Как видно из рис. 2, во всем интервале температур исследования соединение не претерпевает каких-либо фазовых переходов, то есть остается стабильным. Следует отметить, что, анализируя данные терморентгеногра-

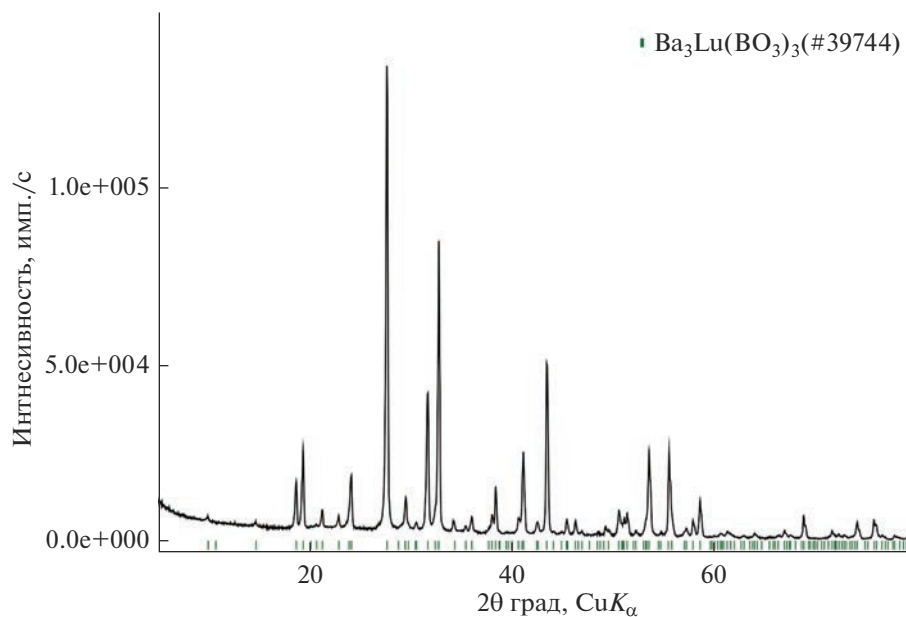


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного образца $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ (зелеными вертикальными линиями показаны характеристические линии $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$).

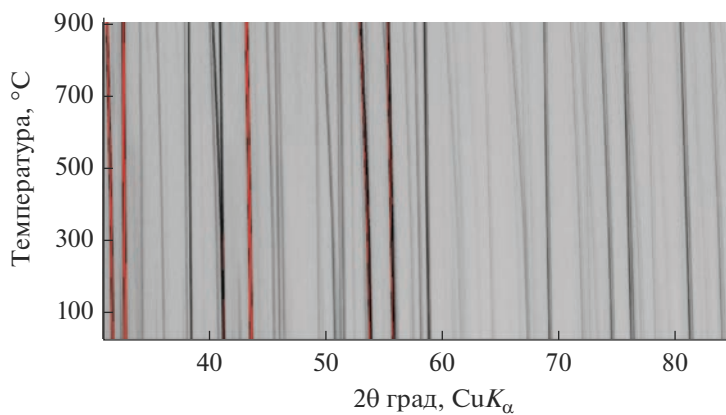


Рис. 2. Фрагмент 2D-изображения рентгенограмм $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$.

фии, можно увидеть смещение пиков с разными индексами hkl в сторону меньших углов с разной скоростью (рис. 2), что говорит о резко анизотропном характере термического расширения.

На графике зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 3) можно наблюдать резкое изменение параметра c и слабое изменение параметра a , т.е. структура действительно расширяется резко анизотропно. Из рисунка видно, что вблизи температуры 300°C на зависимости параметра c имеется незначительный пере-

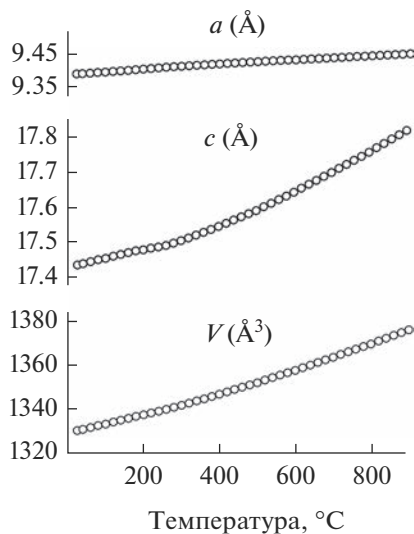


Рис. 3. Изменение параметров гексагональной ячейки $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ с температурой.

гиб. Такое поведение может быть связано либо с изменением угла наклона треугольников $[\text{BO}_3]$, о чем будет сообщено далее, либо с переходом к сверхструктуре, однако, на полученных экспериментальных дифрактограммах появление новых рефлексов во всем интервале температур не обнаруживается.

Линейные параметры ячейки $a = b$ и c , как и объем ячейки V , были аппроксимированы полиномами второй степени в интервале температур 25–900°C (табл. 1). Коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 1.

Термическое расширение. Структура $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ состоит из треугольников $[\text{BO}_3]$, октаэдров $[\text{LuO}_6]$ и искаженных девятивершинников $[\text{BaO}_9]$. Общий мотив структуры может быть охарактеризован как слоистый — в элементарной ячейке выделяется последовательное чередование слоя из октаэдров $[\text{LuO}_6]$ с двумя слоями из полиэдров $[\text{BaO}_9]$, при этом “сшивающие” борокислородные треугольники располагаются между каждым слоем (рис. 4).

Термическое расширение стандартное для боратов с треугольными радикалами [18] и во всем интервале температур максимально вдоль направления, перпендикулярного плоскости расположения боратных треугольников ($\alpha_c = 10.45 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 25°C, $36.34 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 900°C), и минимально — в плоскости нахождения треугольников, что обусловлено прочностью существенно ковалентных химических связей В—О, обуславливающих термические колебания атомов бора и кислорода, предпочтительно перпендикулярно этих связей. Атомы бора и кислорода колеблются максимально вдоль нормали к плоскости треугольников, и минимально — в самой плоскости, обуславливая максимальное и минимальное расширение вдоль данных направлений. Интересным представляется тот факт, что расширение в плоскости ab , вдоль которой также располагаются слои из катионных полиэдров, имеет затухающий с температурой характер ($\alpha_a = \alpha_b = 9.07 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 25°C, $5.24 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ при 900°C), что, в свою очередь, не оказывает влияния на увеличение объемного коэффициента расширения α_V (табл. 1). Как было показано нами в ряде работ, посвященных изучению термического расширения Ва—Лу боратов [4, 5, 12, 13], химические связи В—О и Lu—O

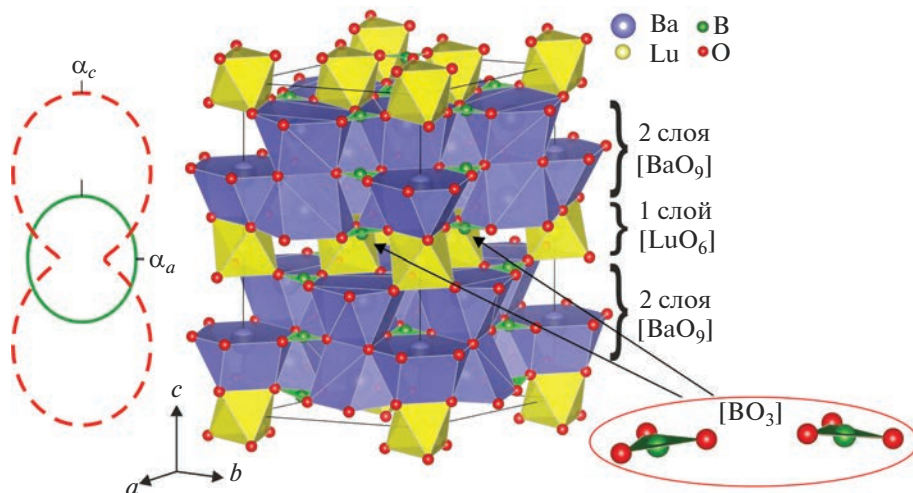


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ в проекции на плоскость ac и фигуры коэффициентов термического расширения (25°C — сплошная зеленая линия, 900°C — штриховая красная линия).

достаточно прочные и с температурой практически не претерпевают изменений. В свою очередь, связи Ва–О — более слабые, формируют большие искаженные полиэдры и могут претерпевать существенные изменения с температурой. Как видно из рис. 4, боро-кислородные треугольники связаны с октаэдрами через общие атомы кислорода по вершинам, а с полиэдрами бария — посредством трех общих ребер. В структуре можно выделить слои В1, В2 и В3, сложенные треугольными радикалами, центральными атомами которых являются В1, В2 и В3 соответственно (рис. 5). “Сшивающие” между собой слои из барий-кислородных полиэдров треугольники $[\text{B}_2\text{O}_3]$ практически параллельны плоскости ab . В свою очередь, треугольники $[\text{B}_1\text{O}_3]$ и $[\text{B}_3\text{O}_3]$ отклонены от плоскости ab на 7.18° . Как было показано, например, в работе [19], с температурой треугольные радикалы $[\text{BO}_3]$ могут изменять свой наклон, становясь менее или более параллельными по отношению к плоскости ab . Можно предположить, что в $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ треугольники $[\text{B}_1\text{O}_3]$ и $[\text{B}_3\text{O}_3]$ меняют свой наклон, становясь более параллельными по отношению к плоскости ab . За счет протекания данного процесса и собственно термического расширения длин связей Ва–О (их удлинения вдоль оси c), большие барий-кислородные полиэдры могут претерпевать искажения — одновременно расширяться вдоль направления c и сжиматься в плоскости ab , что приводит к слабому затуханию термического расширения по параметрам $a = b$.

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ при некоторых температурах

α ($10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура, $^\circ\text{C}$			
	25	300	600	900
$\alpha_a = \alpha_b$	9.07(1)	7.73(4)	6.26(4)	5.24(8)
α_c	10.45(4)	19.56(2)	29.52(2)	36.34(3)
α_V	28.6(2)	35.1(8)	42.1(8)	46.8(2)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	1.2	2.5	4.7	6.9

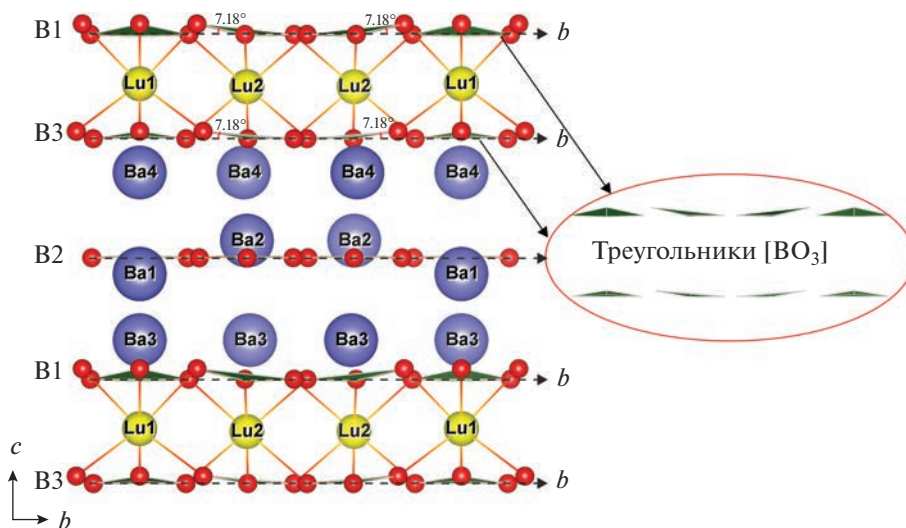


Рис. 5. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$ в проекции на плоскость bc с выделенными слоями В из треугольников $[\text{BO}_3]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения настоящей работы был выявлен резко анизотропный характер термического расширения $\text{Ba}_3\text{Lu}(\text{BO}_3)_3$, обусловленный особенностями кристаллического строения. Максимальное расширение наблюдается вдоль оси c ($\alpha_c = 10.45(4) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 25°C), т.е. перпендикулярно плоскости нахождения боро-кислородных треугольников, минимальное – в плоскости ab ($\alpha_a = \alpha_b = 9.07(1) \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 25°C). Анизотропия расширения возрастает с увеличением температуры ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 1.2$ при 25°C , $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 6.9$ при 900°C). Выявлен затухающий с температурой характер расширения в плоскости ab , что может быть связано с изменением угла наклона треугольников $[\text{BO}_3]$.

Работа в части синтеза, интерпретации рентгеновских данных, обобщения полученных результатов поддержана Стипендией Президента РФ № СП-408.2022.3 (Я.П. Бирюков), в части термообработки образцов, проведения рентгеновских экспериментов – выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0081-2022-0002, ИХС РАН). Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Илюхин А.Б., Джурунский Б.Ф. Кристаллические структуры двойных оксоборатов $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$) и $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ // Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38. № 6. С. 917–921.
2. Duan C., Li W., Yuan J., Zhao J. Synthesis, crystal structure and X-ray excited luminescent properties of $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 458. P. 536–541.
3. Hermus M., Phan P.C., Duke A.C., Brgoch J. Tunable optical properties and increased thermal quenching in the blue-emitting phosphor series: $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0-1$) // Chemistry of Materials. 2017. V. 29. P. 5267–5275.

4. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K. Structure refinement and thermal properties of novel cubic borate $\text{Lu}_2\text{Ba}_3\text{B}_6\text{O}_{15}$ // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 229. P. 355–361.
5. Filatov S.K., Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Shablinskii A.P. The novel borate $\text{Lu}_5\text{Ba}_6\text{B}_9\text{O}_{27}$ with a new structure type: synthesis, disordered crystal structure and negative linear thermal expansion // *Acta Crystallographica*. 2019. B75. P. 697–703.
6. Höppe H.A. Recent developments in the field of inorganic phosphors // *Angewandte Chemie. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 3572–3582.
7. Pimputkar S., Speck J.S., DenBaars S.P., Nakamura S. Prospects for LED lighting // *Nature Photonics*. 2009. V. 3. P. 180–182.
8. Mikami M., Kijima N., Bertrand B., Stankovski M., Gonze X. Theoretical Approach for White-LED Phosphors: from Crystal Structures to Optical Properties // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2011. V. 18. P. 102001.
9. Duke A.C., Hariyani S., Brgoch J. $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{B}_6\text{O}_{15}:\text{Ce}^{3+}$ – a high symmetry, narrowemitting blue phosphor for wide-gamut white lighting // *Chemistry of Materials*. 2018. V. 30. № 8. P. 2668–2675.
10. Kolesnikov I.E., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Povolotckaia A.V., Shorets O.Yu., Filatov S.K. Europium-activated phosphor $\text{Ba}_3\text{Lu}_2\text{B}_6\text{O}_{15}$: influence of isomorphous substitution on photoluminescence properties // *Ceramics International*. 2021. V. 47. № 6. P. 8030–8034.
11. Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Biryukov Y.P., Kolesnikov I.E., Volkov S.N., Filatov S.K. Cation sites occupation and luminescence of novel red-emitting phosphors $\text{Ba}_6(\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x)_5\text{B}_9\text{O}_{27}$ ($x = 0.02\text{--}0.2$) // *Ceramics International*. 2022. V. 48. № 11. P. 15966–15974.
12. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K., Ugolkov V.L. Thermal expansion anisotropy of $\text{LuBa}_3\text{B}_9\text{O}_{18}$ borate composed of isolated rigid B_3O_6 groups // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 219. P. 233–241.
13. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K. Synthesis, crystal structures and thermal expansion of novel lutetium-barium borates // *Acta Crystallographica*. 2019. A75. e267.
14. Cox James R., Keszler Douglas A., Huang J. The Layered Borates $\text{Ba}_3\text{M}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{and Sc}$) // *Chemistry of Materials*. 1994. V. 6. № 11. P. 2008–2013.
15. Sasaki A., Himeda A., Konaka H., Muroyama N. Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL // *Rigaku J.* 2010. V. 26. P. 10–14.
16. 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 Physics and Chemistry*. 2018. V. 44. P. 33–40.
17. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Applied Crystallography*. 2011. V. 44. P. 1272–1276.
18. Bubnova R.S., Filatov S.K. High-Temperature borate crystal chemistry // *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*. 2013. V. 228. P. 395–428.
19. Smirnova E.S., Alekseeva O.A., Dudka A.P., Khmelinin D.N., Frolov K.V., Lyubutina M.V., Gudim I.A., Lyubutin I.S. Crystal structure and structural phase transition in $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 11–500 K // *Acta Crystallographica*. 2019. V. B75. P. 954–968.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СИНТЕЗА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА

© 2023 г. Л. П. Мезенцева¹, *, А. В. Осипов¹, В. Л. Уголков¹,
Л. А. Коптелова¹, Т. В. Хамова¹

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

*e-mail: la_mez@mail.ru

Поступила в редакцию 21.02.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Рассмотрены два подхода к синтезу наноразмерных порошков-прекурсоров $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ для получения керамических композитов $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$. В первом случае золь-гель синтез компонентов ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ или $\text{Y}(\text{OH})_3$) проводили отдельно обратным осаждением. Во втором случае использовали обратное осаждение, но без отдельного получения золь-гелей компонентов. Проведено сравнение результатов синтеза методом РФА, сравнение термического поведения порошков-прекурсоров методом ДСК/ТГ, а также величин микротвердости керамических композитов $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: золь-гель синтез, керамические композиты $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, РФА, удельная поверхность, ДСК/ТГ, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0132665123600140, EDN: SHANQC

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты на основе моноклинного ортофосфата лантана (LaPO_4) могут быть использованы для изготовления конструктивных элементов в энергетических установках, в частности в качестве тепловых экранов в высокотемпературных микротурбогенераторных установках для малой энергетики, а также в качестве матриц для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) ядерной энергетики [1–5].

В большинстве работ, посвященных синтезу компонентов композитов, авторы применяют золь-гель метод с использованием нитрата лантана и ортофосфорной кислоты для получения порошка-прекурсора гексагонального $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и готовые реактивы ZrO_2 и Y_2O_3 .

Так, например, для получения керамических композитов на основе системы $\text{LaPO}_4 - \text{ZrO}_2$ [6] ортофосфат лантана $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в качестве компонента синтезирован методом осаждения из водного раствора LaCl_3 путем приливания к водному раствору ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) и последующего добавления водного раствора аммиака. Полученный осадок ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, тип рабдофанита), промытый и высушенный, подвергали затем обработке в шаровой мельнице в течение 14 дней при комнатной температуре, в результате чего образовался безводный ортофосфат лантана (LaPO_4) типа монацита. Композиты состава $x\text{LaPO}_4 - (1 - x)\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0 - 1.0$, были получены путем сме-

шения безводного ортофосфата лантана и готового реактива ZrO_2 , стабилизированного ~5 мас. % оксида иттрия (Y_2O_3), взятых в соответствующих пропорциях, и спеченных на воздухе в интервале температур 1500–1600°C от 1 до 5 ч. Особенностью описанного способа является использование стабилизированного оксида циркония, делающего систему трехкомпонентной $LaPO_4-ZrO_2(Y_2O_3)$ [6].

Известна только одна работа, где в качестве второго компонента для получения композитов $LaPO_4-ZrO_2$ использован нестабилизированный оксид циркония [7]. Авторы этой работы синтезировали композиции $LaPO_4-ZrO_2$ (с содержанием ZrO_2 5–20 мас. %) с применением раствора оксихлорида циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), добавленного к коллоидному раствору ортофосфата лантана, полученному из смеси водных растворов нитрата лантана ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) и H_3PO_4 . Осадок $LaPO_4 \cdot nH_2O$ типа рабдофанита образуется после добавления водного раствора аммиака. Особенностью этой методики является пептизация осадка, для чего добавляли 20% азотную кислоту (HNO_3), а далее к образованному золю $LaPO_4 \cdot nH_2O$ приливали раствор оксихлорида циркония (5–20 мас. %) и водный раствор аммиака. Полученный гель промывали, высушивали и прокаливали на воздухе при 800°C 3 ч для обезвоживания продуктов синтеза. Композиты $LaPO_4-ZrO_2$ получали спеканием порошков после помола в шаровой мельнице в интервале температур 1400–1600°C на воздухе в течение 2 ч. В результате получали смесь фаз из моноклинного $LaPO_4$ типа монацита и тетрагонального ZrO_2 . Образование тетрагональной формы оксида циркония авторы связывают с наличием частичного взаимодействия между компонентами $LaPO_4$ и ZrO_2 , в результате чего ионы лантана стабилизируют тетрагональную форму ZrO_2 , т.е. образуется композит не на основе моноклинной формы ZrO_2 , а на основе тетрагональной [6, 7].

Получение композита $LaPO_4-20$ мас. % Y_2O_3 описано в работе [8]. Ортофосфат лантана синтезирован из смеси $LaCl_3$ и H_3PO_4 с последующим добавлением водного раствора аммиака для полного выпадения в осадок ортофосфата лантана. Для пептизации промытого осадка добавляли 20% раствор HNO_3 при энергичном перемешивании около 5 ч, после чего к образованному золю $LaPO_4 \cdot nH_2O$ добавляли водный раствор нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) при постоянном перемешивании. Для выпадения смеси в осадок добавляли 25%-ный водный раствор аммиака. Промытый осадок (гель) высушивали, подвергали помолу и термообработке при 600°C с целью получения конечного продукта – композита $LaPO_4-20$ мас. % Y_2O_3 , который далее спекали при 1300°C для образования плотной керамики. Недостатком этого способа является, на наш взгляд, низкая температура первичной термообработки (600°C) для удаления воды и разложения продуктов синтеза – $LaPO_4 \cdot nH_2O$ и $Y(OH)_3$ – до $LaPO_4$ и Y_2O_3 .

Аналогичный по составу композит $LaPO_4-20$ мас. % Y_2O_3 получали в работе [9]. В смесь водных растворов $LaCl_3$ и H_3PO_4 добавляли азотную кислоту (HNO_3 , 20% об.) при непрерывном перемешивании. Этот процесс преобразует хлопьевидный $LaPO_4$ в золь. Рассчитанное количество готового реактива $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяли в воде и добавляли к золю. При добавлении водного раствора аммиака композиционная смесь выпадает в осадок. Осадок (гель) тщательно перемешивали, высушивали, измельчали в шаровой мельнице в течение 8 ч и прокаливали при температуре 1400°C 2 ч. К сожалению, при спекании отмечается появление новых фаз (LaP_2 и La_2O_3). Авторы объясняют их появление тем, что при повышенной температуре спекания химическое сродство между кислородом и фосфатными элементами увеличивается, что и приводит к образованию этих фаз.

В ряде наших предыдущих работ был использован разработанный специально для синтеза порошков-прекурсоров способ, позволяющий затем получать керамические

композиты на основе ортофосфата лантана в широком диапазоне концентраций [10–12].

Способ заключался в использовании золь-гель методики, включающей раздельное приготовление коллоидных растворов (золей) ортофосфата лантана ($\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и гидроксидов циркония, иттрия или алюминия обратным осаждением и последующее смешение коллоидных растворов с добавлением раствора аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей $((1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Al}(\text{OH})_3$). Подробно способ описан в [10] на примере получения композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$, где $x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 1.0$, а также в [13] для композиций во всем диапазоне концентраций.

Вместо широко используемой ортофосфорной кислоты в качестве агента, содержащего фосфат-ионы, был взят $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, чтобы избежать возможного образования побочного продукта $\text{La}(\text{PO}_3)_3$, отмеченного в работе [14].

Полученные гели-прекурсоры промывали, фильтровали, сушили при 110°C и измельчали в вибрационной мельнице (агатовая ступка) для получения высокодисперсных порошков состава $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Далее высокодисперсные порошки обжигали при 850°C (2 ч) для удаления воды и разложения гидроксидов иттрия и циркония и снова размалывали в вибромельнице [10–13].

Для получения керамических композитов соответствующие порошки $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ последовательно спекали в интервале температур $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ по 24 ч на каждом этапе.

Нами была поставлена задача сравнить вышеописанный способ синтеза с более простым, не предполагающим раздельное осаждение (т.н. смешение), на примере композиций $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ и оценить влияние способа синтеза на свойства керамических образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза порошков-прекурсоров $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ использовали следующие реагенты: La_2O_3 (Ла-1, ТУ 48-194-81, 99.99%), Y_2O_3 (ИтО-Люм, ТУ 48-4-191-72, 99.99%), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (марки “х. ч.”, 99.0%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (марки “х. ч.”, 99.5%), азотная кислота (марки “х. ч.”, 70%), водный раствор аммиака (марки “х. ч.”, 25%) и дистиллированная вода.

Для синтеза порошка-прекурсора $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ (схема на рис. 1а) осуществляли растворение оксидов лантана и иттрия в разбавленной азотной кислоте (1 : 1) при нагревании ~ до 90°C и постоянном перемешивании. Нитрат лантана медленно приливали к осадителю — раствору однозамещенного фосфата аммония — с добавлением водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 7$ для образования коллоидного раствора $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Раствор нитрата иттрия приливали к коллоидному раствору $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и добавляли водный раствор аммиака до достижения $\text{pH} \approx 9$. Эти процессы проходили при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Образованный гель композиции $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ оставляли вызревать в течение суток.

Золь-гель синтез порошка-прекурсора $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ осуществляли по схеме, представленной на рис. 1б. Растворение оксида лантана в разбавленной азотной кислоте (1 : 1) проводили при нагревании ~ до 90°C и постоянном перемешивании. Нитрат лантана, как и в первом случае, медленно приливали к осадителю — раствору однозамещенного фосфата аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) — с добавлением водного раствора аммиака до $\text{pH} \approx 7$ для образования коллоидного раствора $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ок-

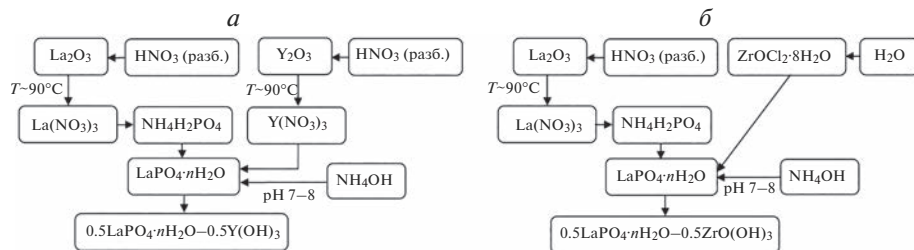


Рис. 1. Схема получения композиций $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ (а) и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (б) простым смешением компонентов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и NH_4OH .

сихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) растворяли в воде при комнатной температуре и приливали к коллоидному раствору $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с последующим добавлением водного раствора аммиака до достижения pH ~ 9 . Затем образованный гель композиции $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ оставляли вызревать в течение суток.

Полученные осадки промывали дистиллированной водой декантацией, затем фильтровали и сушили в сушильном шкафу при 110°C с конвекцией воздуха в течение 6 ч.

Высушенные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ и в то же время для сохранения высокой дисперсности образующих композиций $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$.

После измельчения в вибромельнице порошки прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последовательного спекания в интервале температур $1000 - 1300^\circ\text{C}$ на воздухе для получения керамических композитов $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$ и $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$.

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 град/мин.

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

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

Таблица 1. Величины удельной поверхности порошков, полученных золь-гель синтезом (обратное осаждение и смешение) и дальнейшим прокаливанием при 850°C (2 ч)

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	
	раздельное осаждение	смешение
0.5LaPO ₄ ·nH ₂ O–0.5Y(OH) ₃	142 ± 3.0	100 ± 2.0
0.5LaPO ₄ –0.5Y ₂ O ₃ , 850°C	20.2 ± 0.2	33.4 ± 0.7
0.5LaPO ₄ ·nH ₂ O–0.5ZrO(OH) ₂	130 ± 2.6	162 ± 3.0
0.5LaPO ₄ –0.5ZrO ₂ , 850°C	8.9 ± 0.1	48 ± 1.0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков приведены на рис. 2а, б. На этом же рисунке представлены для сравнения рентгеновские дифрактограммы порошков, синтезированных с помощью раздельного осаждения.

Сравнение рентгеновских дифрактограмм продуктов синтеза (рис. 2а, б, дифрактограммы (1)) показал полную идентичность рентгеновских дифрактограмм 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5Y(OH)₃ и 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5ZrO(OH)₂, полученных обоими методами. Однако термообработка порошков при 850°C приводит к различиям в дифракционных картинах. Так, в случае образцов состава 0.5LaPO₄–0.5ZrO₂ синтез со смешением компонентов приводит к продукту с более высокой дисперсностью (рис. 2в) (высокий фон и уширенные рефлексы). Это подтверждается и высокой величиной удельной поверхности (табл. 1; 48 и 20 м²/г).

Для образцов 0.5LaPO₄–0.5Y₂O₃ (рис. 2в) в обоих случаях характерно образование моноклинного LaPO₄, кубического Y₂O₃ и твердого раствора на основе YPO₄, отмеченного еще в работе [11].

Термическое поведение синтезированных порошков различается в зависимости от способа синтеза (рис. 3а, б).

Так, порошок 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5Y(OH)₃, полученный раздельным осаждением, теряет воду вплоть до высоких температур (~1000°C, рис. 3а, кривая 1'), в то время как порошок, полученный смешением, теряет воду примерно до 450–500°C, далее демонстрируя слабые экзоэффекты (рис. 3а, кривая 2), относящиеся, по-видимому, к кристаллизации наноразмерных частиц Y₂O₃ и твердого раствора на основе YPO₄ (рис. 2в). В первом случае эти эффекты перекрываются более интенсивным эндоэффектом, связанным с потерей воды (рис. 3а, кривая 1).

Порошок 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5ZrO(OH)₂, синтезированный раздельным осаждением, содержит меньше воды, чем образец, полученный смешением, и теряет воду примерно до 400°C (рис. 3б, кривая 1'). На кривой ДСК наблюдаются два экзоэффекта (рис. 3б, кривая 1), связанные, по нашему мнению, с кристаллизацией моноклинного ZrO₂ и примесной фазы Zr(PO₃)₄ (рис. 4б). При нагревании порошка 0.5LaPO₄·nH₂O–0.5ZrO(OH)₂, полученного смешением, удаляется больше воды (рис. 3б, кривая 2') и при более высокой температуре (~1000°C). При этом на кривой ДСК (рис. 3б, кривая 2) появляется один интенсивный экзоэффект, отвечающий, по-видимому, за кристаллизацию примесной фазы Zr(PO₃)₄ (рис. 4б). В этом случае кристаллизация моноклинного ZrO₂ практически не проявилась.

Спекание запрессованных в таблетки порошков привело к следующему результату. При 1300°C (24 ч) образцы 0.5LaPO₄–0.5Y₂O₃ демонстрируют идентичные дифракционные картины (рис. 4а), на которых представлены следующие фазы – моноклинный

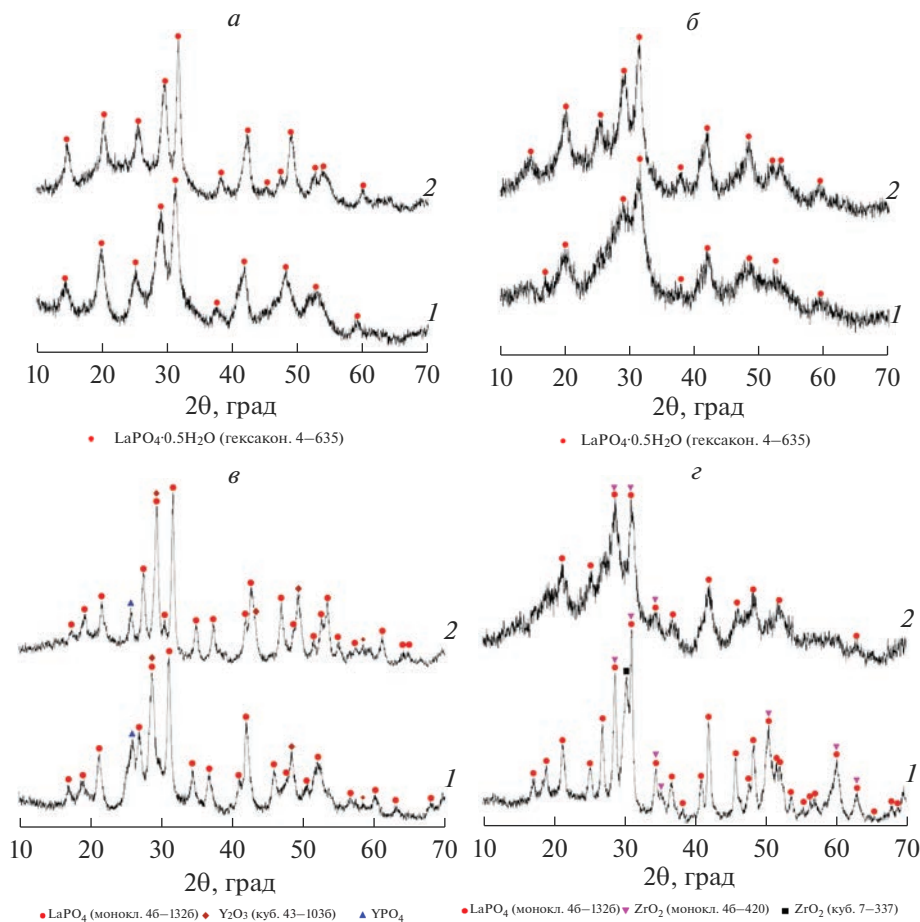


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков: (а) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Y}(\text{OH})_3$, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2); (б) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.5\text{Zr}(\text{OH})_2$, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2); (в) $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$ после обжига при 850°C 2 ч, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2); (г) $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$ после обжига при 850°C 2 ч, синтезированного раздельным осаждением (1) и смешением (2).

LaPO_4 , кубический Y_2O_3 и твердый раствор на основе YPO_4 , обозначенный как YPO_4 (тетрагон., Card 11–254 из базы данных ICDD-PDF2023).

Образцы $0.5\text{LaPO}_4 - 0.5\text{ZrO}_2$, в свою очередь, представляют собой смесь моноклинных LaPO_4 и ZrO_2 , а также вновь образованной примесной фазы $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ (рис. 4б). При этом интенсивность рефлексов ромбического метафосфата $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$ ниже в случае синтеза раздельным осаждением (рис. 4б, кривая 1). С помощью программного комплекса PDWin рассчитаны интегральные интенсивности рефлексов метафосфата циркония. Расчеты показали, что содержание этой фазы в случае синтеза раздельным осаждением составляет 3.2% (рис. 4б, кривая 1), а при смешении – 4.5% (рис. 4б, кривая 2), т.е. смешение компонентов в большей степени благоприятствует образованию $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$. Образование этого соединения описано в работе [15], а кристаллогра-

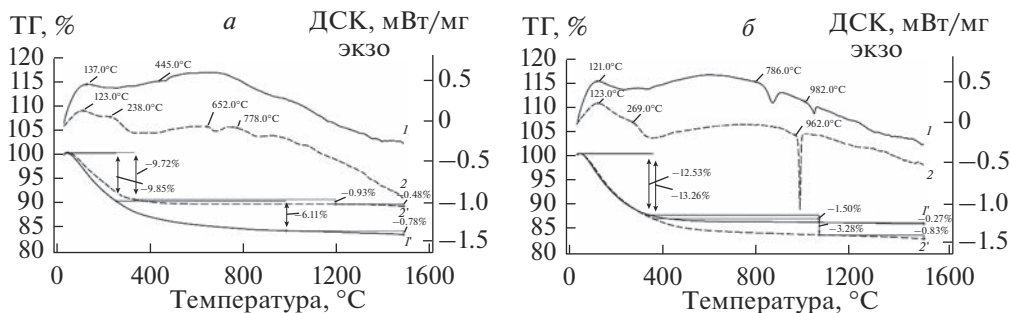


Рис. 3. Кривые ДСК порошков: (а) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$; (б) $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$; и соответствующие им кривые ТГ (1, 2); 1 – полученные разделным осаждением, 2 – смешением.

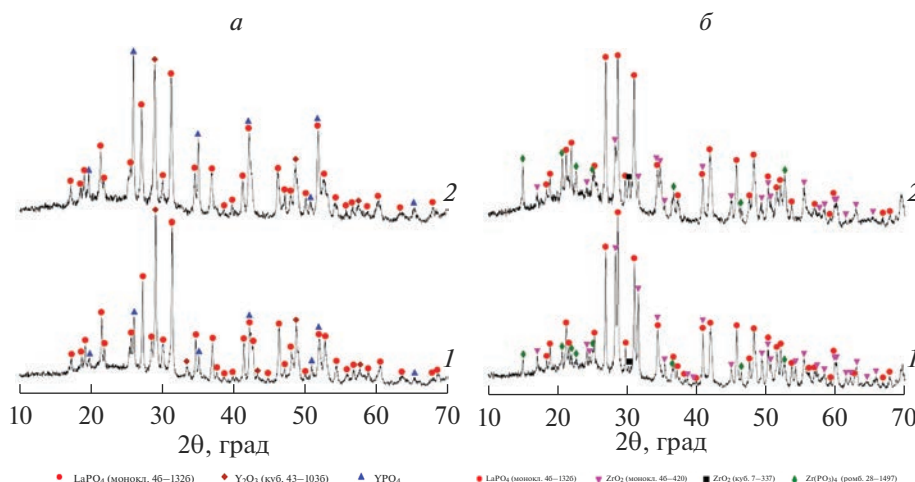


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов после спекания порошков при 1300°C 24 ч: (а) $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, синтезированных обратным осаждением (1) и смешением (2); (б) $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, синтезированных обратным осаждением (1) и смешением (2).

фические данные вошли в базу данных ICDD-PDF (Card 28-1497). В нашем случае появление метафосфата циркония связано, по-видимому, с частичным взаимодействием ортофосфата лантана с оксидом циркония при высоких температурах.

Керамические образцы, полученные после спекания в интервале температур $1000-1300^\circ\text{C}$, демонстрируют высокие значения микротвердости по Виккерсу (табл. 2), которые превышают немногочисленные данные, имеющиеся в литературе. Например, для композита 20 мас. % $\text{Y}_2\text{O}_3/80$ мас. % LaPO_4 , полученного спеканием при 1400°C (2 ч), эта величина составила ~ 5.2 ГПа [16], и 8.5 ГПа для композита YSZ/30 об. % LaPO_4 , где ZrO_2 стабилизирован оксидом иттрия (YSZ), полученного спеканием при 1550°C (2 ч) [17].

Из таблицы видно, что величины микротвердости керамических образцов, спеченных из порошков с разной предысторией, практически одинаковы в пределах ошибки измерения.

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$ и $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ после спекания в интервале температур 1000–1300 °С (по 24 ч)

Образец	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			
	Температура спекания, °С			
	1000	1100	1200	1300
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, раздельное осаждение	9.4	12.8	18.7	22.8
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, смешение	9.3	12.6	18.9	22.5
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, раздельное осаждение	7.5	13.6	15.6	19.2
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, смешение	7.7	13.3	15.9	19.4

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты РФА порошков-прекурсоров $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ показали, что их термообработка при 850 °С приводит к различиям в дифракционных картинах. Так, синтез со смешением компонентов приводит к получению порошка $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ с их более высокой дисперсностью, что подтверждается высокой величиной удельной поверхности, а также к появлению в соответствующем керамическом образце $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ большего количества примесной фазы $\text{Zr}(\text{PO}_3)_4$.

Дифракционные картины порошков-прекурсоров $0.5\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-0.5\text{Y}(\text{OH})_3$ и керамических образцов $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$, полученных разными методами, показали полную идентичность не смотря на разницу в термическом поведении.

Полную идентичность в величинах микротвердости по Виккерсу продемонстрировали все образцы с разной предысторией. Таким образом, упрощенный подход к синтезу не ухудшает микротвердости керамических образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по бюджетной программе Института химии силикатов РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (№ 0081-2022-0008).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к. х. н., ведущего научного сотрудника ИХС РАН О.Ю. Синельщикова за идею проведения экспериментов по синтезу порошков-прекурсоров без раздельного получения золь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Levi C.G.* Emerging materials and processes for thermal barrier systems // *Curr. Opin. Solid St. M.* 2004. V. 8. № 1. P. 77–91.
2. *Sujith S.S., Arun Kumar S.L., Mahesh K.V., Mohamed A.P., Ananthakumar S.* Sintering and thermal shock resistance properties of LaPO_4 based composite refractories // *Trans. Indian Ceram. Soc.* 2014. V. 73. № 2. P. 161–164.
3. *Wang Y., Liu H.-T., Cheng H.-F., Wang J.* Research progress on oxide/oxide ceramic matrix composites // *J. Inorg. Chem.* 2014. V. 29. № 7. P. 673–680.
4. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials*. 2019. V. 12. № 16. Article number 2638 (45 p.)
5. *Ojovan M.I., Lee W.E.* New immobilising hosts and technologies. // In: *An introduction to nuclear waste immobilisation* (Second Edition). Elsevier Ltd., 2014. Chapter 18. P. 283–305.
6. *Min W., Daimon K., Matsubara T., Hikichi Y.* Thermal and mechanical properties of sintered machineable $\text{LaPO}_4-\text{ZrO}_2$ composites // *Mater. Res. Bull.* 2002. V. 37. № 6. P. 1107–1115.

7. Shijina K., Sankar S., Midhun M., Firozkhan M., Nair B.N., Warriar K.G., Hareesh U.N.S. Very low thermal conductivity in lanthanum phosphate–zirconia ceramic nanocomposites processed using a precipitation–peptization synthetic approach // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 6. P. 5333–5337.
8. Sankar S., Raj A.N., Jyothi C.K., Warriar K.G.K., Padmanabhan P.V.A. Room temperature synthesis of high temperature stable lanthanum phosphate–yttria nano composite // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 7. P. 1835–1837.
9. Deepthi T., Balamurugan K. Effect of yttrium (20%) doping on mechanical properties of rare earth nano lanthanum phosphate (LaPO_4) synthesized by aqueous sol-gel process // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 15. P. 18229–18235.
10. 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.
11. Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Криворучко Ю.А., Ловцова О.Ю., Коптелова Л.А. Керамические композиты на основе наноразмерного ортофосфата лантана и их свойства // *Физ. хим. стекла.* 2021. Т. 47. № 6. С. 678–688.
12. Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Уголков В.Л., Кручинина И.Ю., Иванова П.И., Хамова Т.В., Любимцев А.С. Керамические композиты на основе ортофосфата лантана и оксида алюминия: Получение и свойства // *Физ. хим. стекла.* 2022. Т. 48. № 3. С. 307–324.
13. Патент РФ на изобретение № 2791913 “Способ получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана”, заявка № 2022108547, приоритет изобретения 29.03.2022 г., зарегистрировано в Гос. реестре изобретений РФ 14 марта 2023 г., патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, авторы Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Масленникова Т.П., Кручинина И.Ю., Любимцев А.С., Акатов А.А.
14. Bregiroux D., Lucas S., Champion E., Audubert F., Bernache-Assollant D. Sintering and microstructure of rare earth phosphate ceramics REPO_4 with $\text{RE} = \text{La, Ce or Y}$ // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. № 3. P. 279–287.
15. Лавров А.В., Гусева Л.С., Федоров П.М., Тананаев И.В. Образование метафосфатов циркония и гафния в расплавах фосфорных кислот // *Неорг. матер.* 1974. Т. 10. № 5. С. 851–856.
16. Balamurugan K. Preparation and machining studies of $\text{LaPO}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ ceramic matrix composite // PhD Thesis. 2017. Department of Mechanical Engineering. Kalasalingam University. (Kalasalingam Academy of Research and Education) Anand Nagar: Krishnankoil. 170 p.
17. Li Z., Liu J., Li S., Du H. Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of $\text{ZrO}_2\text{--LaPO}_4$ composite // *J. Alloys Comps.* 2009. V. 480. № 2. P. 863–866.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ФЕДОТОВИТА $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ И ПИЙПИТА $K_4Cu_4O(SO_4)_4 \cdot (Na, Cu)Cl$

© 2023 г. А. П. Шаблинский^{1, 2, *}, С. К. Филатов³, Я. П. Бирюков¹,
А. А. Юрьев^{1, 3}, Л. П. Вергасова⁴

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

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, ИНоЗ, каф. кристаллографии,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН,
буль. Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

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

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 04.04.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

В работе представлены результаты исследования термического поведения минералов федотовита $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ и пийпита $K_4Cu_4O(SO_4)_4 \cdot (Na, Cu)Cl$ в широком интервале температур. Проведено уточнение кристаллической структуры голотипного образца пийпита при комнатной температуре. Описаны механизмы термического расширения минералов в зависимости от кристаллического строения.

Ключевые слова: сульфаты, пийпит, федотовит, термическое расширение, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0132665123600206, **EDN:** OAXWEZ

ВВЕДЕНИЕ

Один из наиболее результативных методов для поиска и создания материалов основан на использовании подхода “от минералов к материалам” [1–4], который показал свою высокую эффективность и результативность для различных классов соединений. Использование в качестве архетипов новых материалов природных аналогов, образующихся в широком спектре геохимических обстановок, позволяет избежать применения дорогостоящего и весьма затратного по времени метода проб и ошибок при поиске новых соединений. Одной из таких “природных лабораторий” по созданию широкого спектра минералов, синтетические аналоги которых обладают рядом перспективных физических свойств, являются фумаролы вулкана Толбачик (п-ов Камчатка) [5, 6].

В эксгальационных отложениях вулкана Толбачик часто обнаруживаются новые минеральные виды, среди которых преобладают сульфаты. В частности, нашей научной группой установлены следующие новые природные сульфаты: ивсит $Na_3H(SO_4)_2$ [7], беломаринаит $KNaSO_4$ [8], петровит $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$ [9] и добровольскийит $Na_4Ca(SO_4)_3$ [10]. Наиболее полный список новых минеральных видов, открытых на вулкане Толбачик, приведен в работе [6].

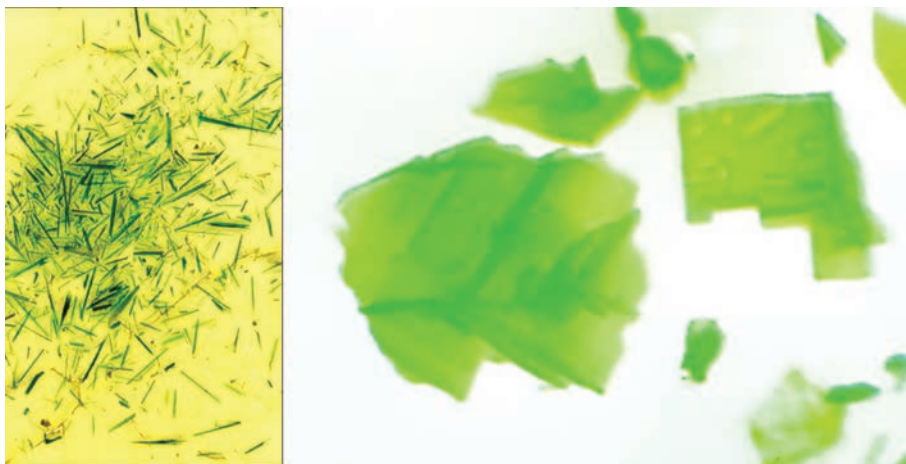


Рис. 1. Фотографии пийпита (слева) и федотовита (справа).

В настоящей работе было исследовано термическое поведение минералов федотовита и пийпита на голотипных образцах [11, 12]. Химический состав голотипных образцов изучался ранее [11, 12]. Эмпирическая формула федотовита — $(K_{1.65}Na_{0.28})_{1.93}(Cu_{2.85}Zn_{0.02}Pb_{0.11})_{2.88}S_{3.05}O_{13}$. Эмпирическая формула пийпита с голотипного образца ранее была уточнена некорректно, поскольку кристаллическая структура минерала не была решена. В настоящей работе формула пийпита впервые была рассчитана корректно по имеющимся данным химического анализа, приведенным в [11], как $K_{4.03}(Cu_{3.92}Zn_{0.07}Pb_{0.01})_{4.00}S_{4.05}O_{18} \cdot (Na_{0.34}Cu_{0.22})_{0.56}(Cl_{0.80}F_{0.30})_{1.10}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Минералы были впервые обнаружены на Втором шлаковом конусе Северного прорыва Большого трещинного Толбачинского извержения. Отбор гомогенных проб проводился вручную под бинокляром МБС-9. Пийпит представляет собой щетковидные скопления несовершенных кристаллов длиннопризматического и игольчатого габитуса. Цвет изменяется от изумрудно-зеленого до темно-зеленого и даже черного (рис. 1). Кристаллы могут достигать в длину до 3 см, а в поперечном сечении до 1 мм. Федотовит представляет собой пластинчатые до слюдоподобных кристаллы зеленого цвета с размером сечения до 5 мм (рис. 1).

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku Miniflex II с монохроматизированным излучением CuK_{α} ($2\theta = 5^{\circ}–60^{\circ}$, шаг 0.02° , скорость 2 град/мин).

Порошковая терморентгенография проводилась в атмосфере воздуха на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK_{α} -излучение, шаг 0.02° , интервал углов по 2θ составлял $10^{\circ}–100^{\circ}$ для съемки пийпита и $10^{\circ}–60^{\circ}$ для съемки федотовита). Температурный интервал составлял $25–600^{\circ}C$ с шагом $10^{\circ}C$ для федотовита и $25–600^{\circ}C$ с шагом $30^{\circ}C$ для пийпита. Параметры элементарной ячейки при каждой температуре были рассчитаны в программе Toras. Фигуры коэффициентов термического расширения построены с помощью программы Theta To Tensor [13].

Рентгеноструктурный анализ монокристалла пийпита выполнен на дифрактометре Bruker Smart APEX, оснащенном CCD (ПЗС) детектором с использованием монохроматического MoK_{α} -излучения; шаг по ω составлял 0.5 , экспозиция 60 с. Данные были обработаны в программных комплексах APEX и SADABS, введены поправки на фак-

Таблица 1. Кристаллографические данные и условия эксперимента для пийпита

Химическая формула	$K_4Cu_4O_4(SO_4)_4 \cdot NaCl$
M_r	221.31
Сингония, пространственная группа	Тетрагональная, $I4$
Температура, К	293
$a, c, \text{\AA}$	13.626(2), 4.9592(15)
$V, \text{\AA}^3$	920.8(3)
Z	8
Излучение	MoK_{α}
μ, mm^{-1}	6.59
Размер кристалла, мм	$0.05 \times 0.02 \times 0.01$
Дифрактометр	Bruker Smart APEX
Измеренные, независимые и наблюдаемые [$I > 3\sigma(I)$] рефлексы	5282, 2613, 2400
R_{int}	0.018
$(\sin \theta / \lambda)_{max} (\text{\AA}^{-1})$	0.918
$R[F > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.042, 0.068, 3.33
Число рефлексов	2613
Число параметров	75

Таблица 2. Координаты атомов, эквивалентные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) в пийпите

	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0.40800(3)	0.05626(3)	0.20747(17)	0.01318(9)
K1	0.80943(7)	0.12796(7)	0.2495(2)	0.0253(2)
S1	0.73475(6)	-0.05770(6)	-0.2686(2)	0.01411(17)
Na1	0.5	0.5	0.2634(5)	0.0138(5)
Cl1	0	0	0.2620(8)	0.0446(9)
O1	0.5	0	0.4600(8)	0.0136(10)
O2	0.7163(2)	0.0462(2)	-0.2087(7)	0.0254(8)
O3	0.8369(2)	-0.0840(3)	-0.2285(8)	0.0288(9)
O4	0.6714(3)	-0.1203(2)	-0.0969(7)	0.0264(9)
O5	0.7108(3)	-0.0781(3)	-0.5570(6)	0.0259(9)

тор Лоренца, поляризацию, поглощение и фоновое излучение. Кристаллографические данные и условия эксперимента, координаты атомов и эквивалентные параметры атомных смещений, анизотропные параметры атомных смещений и избранные длины связей приведены в табл. 1–4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллическая структура федотовита расшифрована и уточнена в работе [14]. Она состоит из слоев $Cu_3(SO_4)_3$, между которыми расположены катионы калия. Атомы меди в слое имеют квадратичную CuO_4 и пентагональную CuO_5 координации, связанные между собой по вершине так, что три полиэдра меди сходятся в одной вершине. Связываясь по ребрам с SO_4 тетраэдрами, они образуют слои $Cu_3(SO_4)_3$. Наличие

Таблица 3. Анизотропные параметры атомных смещений ($\text{\AA}^2$) пийпита

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cu1	0.01477(17)	0.01525(17)	0.00952(15)	0.00118(12)	−0.00071(17)	0.00010(17)
K1	0.0190(3)	0.0291(4)	0.0278(4)	−0.0015(3)	0.0013(3)	−0.0041(4)
S1	0.0125(3)	0.0181(3)	0.0117(3)	0.0020(2)	−0.0011(3)	0.0013(3)
Na1	0.0203(7)	0.0203(7)	0.0009(9)	0	0	0
Cl1	0.0240(5)	0.0240(5)	0.086(3)	0	0	0
O1	0.017(2)	0.015(2)	0.0092(11)	0.0009(19)	0	0
O2	0.0225(13)	0.0152(11)	0.0386(17)	0.0006(10)	−0.0039(13)	0.0000(12)
O3	0.0206(13)	0.0339(16)	0.0319(16)	0.0112(11)	−0.0057(12)	0.0005(14)
O4	0.0406(19)	0.0178(13)	0.0209(12)	−0.0025(13)	0.0137(13)	−0.0019(11)
O5	0.0222(14)	0.0423(19)	0.0132(11)	0.0107(14)	0.0006(11)	0.0007(12)

Таблица 4. Избранные длины связей ($\text{\AA}$) и баланс валентности для пийпита

Связь	Длина, $\text{\AA}$	BV	Связь	Длина, $\text{\AA}$	BV
Cu1—O1 ⁱⁱⁱ	1.911(4)	0.534	Na1—O3 ^{xi}	2.493(5)	0.155
Cu1—O1	1.934(4)	0.502	Na1—O3 ^{xii}	2.493(5)	0.155
Cu1—O5 ^{iv}	2.033(6)	0.384	Na1—O3 ⁱⁱ	2.493(5)	0.155
Cu1—O4 ⁱ	2.055(5)	0.362	Na1—O3 ^{xiii}	2.493(5)	0.155
Cu1—O2 ⁱⁱ	2.312(5)	0.181	Na1—Cl1 ^x	2.460(7)	0.421
$\langle Cu1—O \rangle_5$	2.05	1.96	Na1—Cl1 ^{ix}	2.500(7)	0.421
K1—O4 ⁱⁱ	2.752(6)	0.187	$\langle Na1—\phi \rangle_6$	2.49	1.46
K1—O2	2.815(5)	0.158	S1—O3	1.460(5)	1.558
K1—O3 ^{vii}	2.824(6)	0.154	S1—O4	1.473(6)	1.504
K1—O5 ^{viii}	2.836(6)	0.149	S1—O2	1.475(5)	1.496
K1—O3 ^{viii}	2.999(6)	0.096	S1—O5	1.487(6)	1.448
K1—O2 ^{vi}	3.182(5)	0.059	$\langle S1—O \rangle_4$	1.47	6.01
K1—Cl1 ^v	3.132(2)	0.191			
$\langle K1—\phi \rangle_7$	2.93	0.99			

Коды симметрии: (i) $-x+1, -y, z$; (ii) $-y+1/2, x-1/2, z+1/2$; (iii) $-y+1/2, x-1/2, z-1/2$; (iv) $-x+1, -y, z+1$; (v) $x+1, y, z$; (vi) $x, y, z+1$; (vii) $y+1, -x+1, z$; (viii) $y+1, -x+1, z+1$; (ix) $x+1/2, y+1/2, z-1/2$; (x) $x+1/2, y+1/2, z+1/2$; (xi) $x-1/2, y+1/2, z+1/2$; (xii) $-x+3/2, -y+1/2, z+1/2$; (xiii) $y+1/2, -x+3/2, z+1/2$; (xiv) $y+1/2, -x+1/2, z+1/2$.

“дополнительных” атомов кислорода, т.е. не связанных с серой, в кристаллической структуре федотовита позволяет описать структуру в терминах оксоцентрированных полиэдров. В этом случае структура также состоит из слоев, основными структурными единицами которых наряду с тетраэдрами SO_4 являются димеры O_2Cu_6 , вытянутые вдоль оси b , состоящие из связанных по ребрам тетраэдров OSu_4 (рис. 2).

Термическое расширение федотовита. До 200°C термическое расширение федотовита подобно термическому расширению изоструктурных соединений, соответствующих минералам пуниниту $Na_2Cu_3O(SO_4)_3$ [15] и эвхлорину $NaKCu_3O(SO_4)_3$ [16]. Термическое расширение монотонно возрастает по всем трем направлениям, при этом оно максимально вдоль оси a , так как в плоскости cb расположены слои $Cu_3(SO_4)_3$, между которыми находятся катионы калия (рис. 3). В температурном интервале $200-$

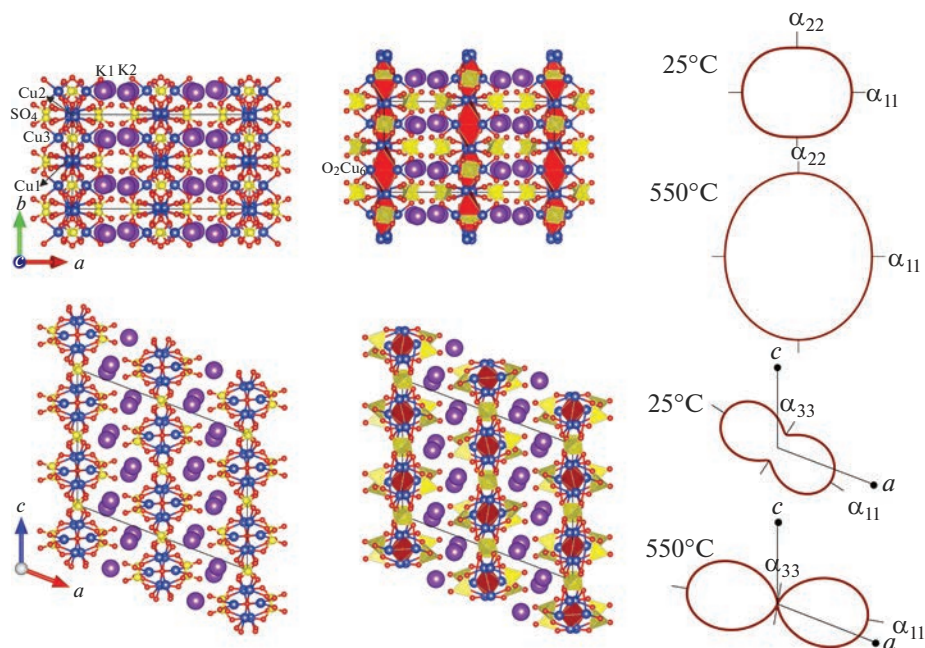


Рис. 2. Кристаллическая структура федотовита в проекциях ab и ac в катионоцентрированных и оксоцентрированных полиэдрах в сопоставлении с сечениями тензора термического расширения.

$250^\circ C$ происходит резкое уменьшение параметра a , и зависимость объема от температуры ведет себя точно так же. После температуры $250^\circ C$ параметр a снова резко возрастает. Параметр b монотонно возрастает и наблюдается лишь незначительный перегиб при температуре $220^\circ C$. Параметр c же незначительно возрастает до температуры $200^\circ C$ после чего уменьшается. Угол β возрастает во всем температурном интервале, но при температуре $\sim 200^\circ C$ происходит сильный перегиб.

Традиционно такие перегибы связывают с процессами порядок–беспорядок [17], но в данном случае они могут свидетельствовать о переходе федотовита в суперионное состояние за счет миграции ионов калия в межслоевом пространстве. Расчет возможности миграции ионов калия в кристаллической структуре методом перколяции с помощью построения карт валентных усилий в программе BondStr [18], показывает возможность миграции ионов калия при довольно высокой разности потенциалов 4.04 eV. При повышении температуры миграция ионов в федотовите может происходить за счет увеличения теплового движения атомов, а значение энергии активации также снижается за счет увеличения межслоевого расстояния (увеличение параметра a). Сходные перегибы наблюдаются также и для изоструктурных с федотовитом пунинита и эвхлорина [15, 16]. Однако для этих минералов резкого перегиба на зависимости параметра a от температуры не наблюдается, по всей видимости из-за присутствия в кристаллической структуре значительного количества ионов натрия, изоморфно замещающих калий. Натрий намного меньше по ионному радиусу и атомной массе, чем калий, что безусловно приводит к снижению энергии активации миграции ионов натрия относительно миграции ионов калия, но из-за этого же может не так ярко проявляться на зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки и ко-

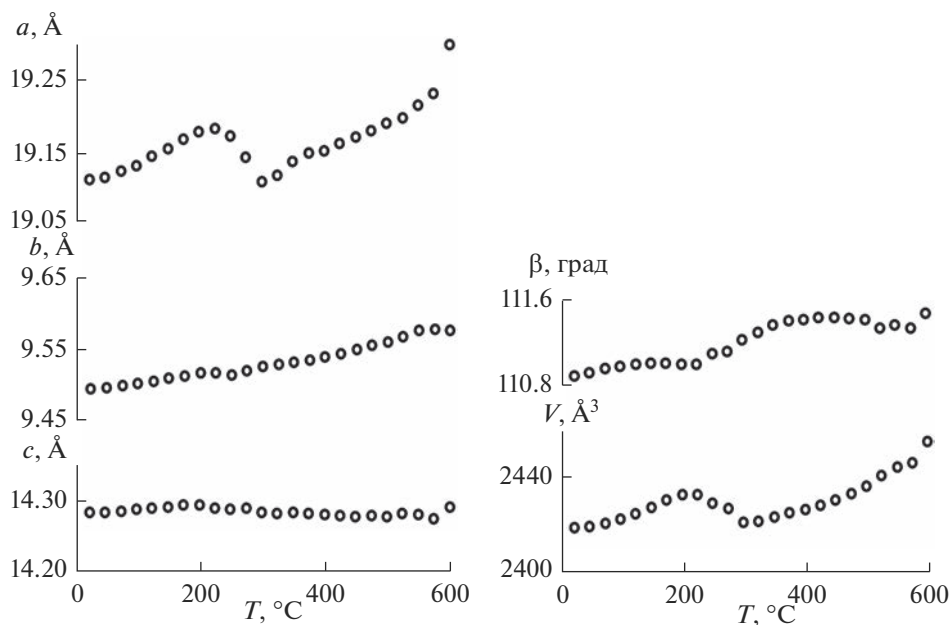


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки федотовита от температуры.

эфициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 5, 6.

Кристаллическая структура пийпита была впервые уточнена на образце, обнаруженном на вулкане Везувий [19], а нами она была уточнена на голотипном образце. Она состоит из вытянутых вдоль оси c цепочек $Cu_2O(SO_4)_2$, состоящих из связанных по ребрам и вершинам полиэдров CuO_5 , которые соединены также тетраэдрами SO_4 (рис. 4). Эту цепочку удобнее описывать в терминах оксоцентрированных полиэдров,

Таблица 5. Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки федотовита и пийпита

Соединение	Уравнение $l(t) = l_0 + l_1t + l_2t^2$				
	$a(t)$ (Å)	$b(t)$ (Å)	$c(t)$ (Å)	$\beta(t)$ (град)	$V(t)$ (Å ³)
Интервал	25–200 °C				
Федотовит	$19.098(3) + 0.00019(5)t + 0.0000009(2)t^2$	$9.491(1) + 0.00006(2)t + 0.0000003(1)t^2$	$14.278(1) + 0.00006(2)t - 0.0000005(1)t^2$	$110.899(2) - 0.0006(1)t$	$2418.58(6) + 0.018(1)t - 0.00031(5)t^2$
Интервал	325–575 °C				
	$19.040(5) + 0.000151(2)t + 0.00000029(2)t^2$	$9.509(1) - 0.000042(7)t + 0.00000028(1)t^2$	$14.297(2) - 0.000071(1)t + 0.00000005(1)t^2$	$111.408(8) - 0.00004(1)t$	$2433.71(7) - 0.112(3)t + 0.00024(4)t^2$
Интервал	30–450				
Пийпит	$13.568(6) + 0.00063(6)t + 0.0000005(1)t^2$		$4.954(4) + 0.00013(4)t - 0.00000007(7)t^2$		$912.0(1) + 0.11(1)t + 0.0006(3)t^2$

Таблица 6. Главные значения тензора термического расширения федотовита при некоторых температурах

α ($10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Температура, $^\circ\text{C}$					
	25	125	225	325	425	575
α_{11}^*	17.91(6)	20.61(2)	23.71(5)	18.49(4)	21.53(8)	26.11(2)
$\alpha_b = \alpha_{22}$	12.21(4)	12.71(9)	13.22(3)	15.01(4)	20.92(8)	29.72(2)
α_{33}^*	4.51(2)	0.33(2)	−4.26(9)	−2.91(7)	−2.24(9)	−1.25(8)
$\mu_{c3} = \angle(\alpha_{33}, c) (^\circ)$	33.1	24.5	20.5	9.6	9.7	9.8
α_β	4.61(1)	4.61(1)	4.61(1)	−0.39(2)	−0.39(2)	−0.39(2)
α_ν	34.6(9)	33.6(3)	32.6(9)	30.6(4)	40.2(1)	54.5(4)

* α_{11} и α_{33} — наибольший и наименьший коэффициенты термического расширения в моноклинных кристаллах.

что допустимо из-за наличия не связанных с серой атомов кислорода в кристаллической структуре. В соответствии с [20], это цепочка OSu_2 , состоящая из тетраэдров OSu_4 , соединенных последовательно таким образом, что поделенные ребра находятся в *транс*-положении, т.е. не имеют общих вершин. Подобные цепочки часто встречаются в минералах вулканических эксгаляций, таких как копарсит, ключевскит и алюмоключевскит. Между цепочками располагаются щелочные металлы (K и Na), а также ионы хлора, которые формируют полиэдры NaO_4Cl_2 и KO_6Cl с длинами связей 2.46–2.50 и 2.75–3.18 Å соответственно.

Термическое расширение пийпита изучалось ранее [21]. Коэффициенты термического расширения были аппроксимированы полиномами второй степени: $\alpha_a = 47.2 \times 10^{-6} + 53.0 \times 10^{-9}t$, $\alpha_c = 16.3 \times 10^{-6}$, $\alpha_\nu = 105.2 \times 10^{-6} + 129 \times 10^{-9}t$. По описанию, термическое расширение вдоль оси *c* приблизительно в три раза меньше, чем в плоскости *ab*, что объяснялось расположением цепочек $\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ вдоль оси *c*.

Новые данные подтвердили полученные ранее результаты (рис. 5). Поскольку в структуре есть атомы кислорода не связанные с серой, то ее можно описать в терминах оксоцентрированных полиэдров. Как говорилось выше, в кристаллической структуре пийпита можно выделить оксоцентрированные цепочки OSu_2 , состоящие из связанных по ребру полиэдров OSu_4 , вытянутые вдоль оси *c*. Наличие таких прочных цепочек, связанных по ребрам, безусловно также объясняет, почему термическое расширение вдоль главного направления (оси *c*) в три раза меньше, чем перпендикулярно к нему. Таким образом, оксоцентрированный подход к описанию кристаллической структуры пийпита возможно является даже более наглядным, чем катионоцентрированный с точки зрения прочностных физических свойств. Незначительные перегибы на зависимостях параметров элементарной ячейки при температуре 180 $^\circ\text{C}$ также могут свидетельствовать о миграции ионов калия при повышении температуры. Расчет возможности миграции ионов калия в кристаллической структуре пийпита методом перколяции с помощью построения карт валентных усилий в программе BondStr [18], показывает возможность миграции ионов калия при разности потенциалов 1.47 eV, что делает этот минерал перспективным твердотельным электролитом, а учитывая наличие в структуре переходного металла Cu^{2+} , то возможно и перспективного катодного материала для K-ионных аккумуляторов. Параметры аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки для пийпита и коэффициенты термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 5, 7.

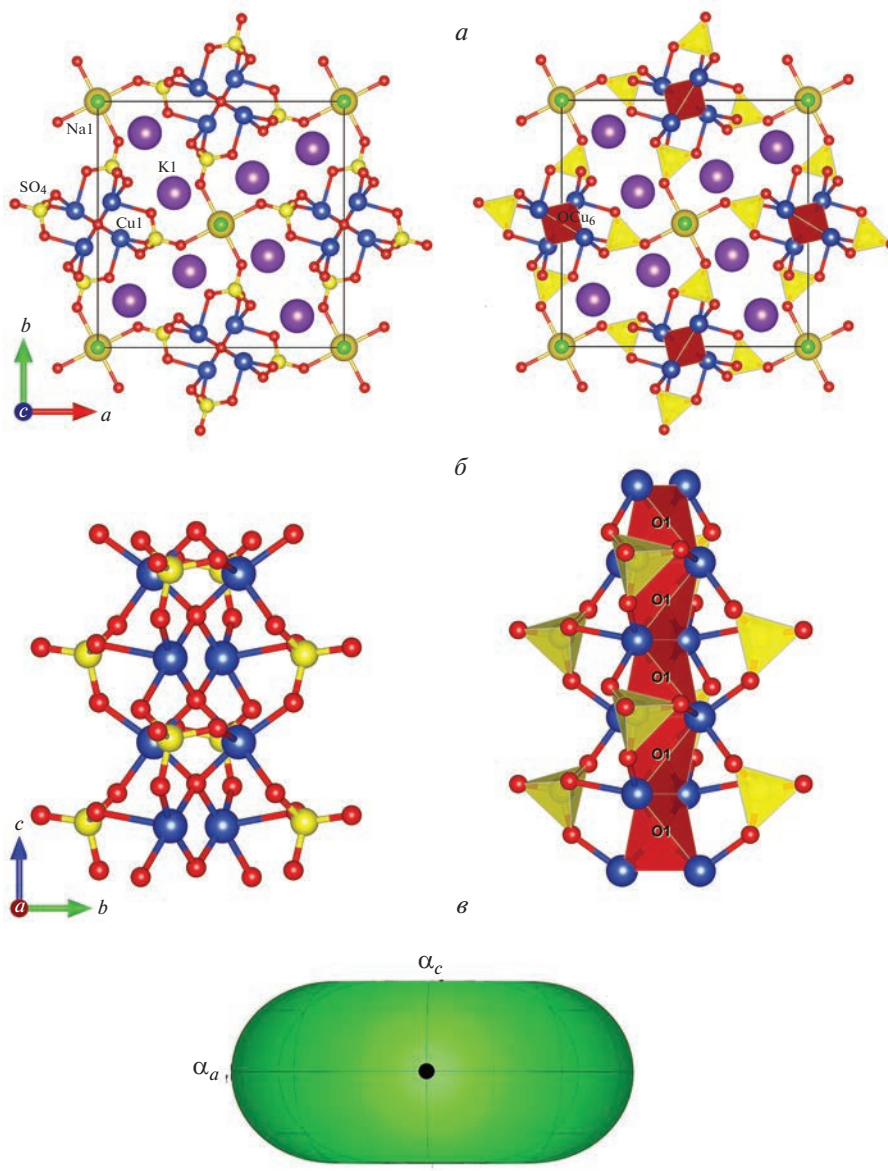


Рис. 4. Кристаллическая структура пийпита: (а) — в проекции ab в терминах катионоцентрированных (слева) и оксоцентрированных (справа) полиэдров, (б) — цепочки $Cu_2O(SO_4)_2$ в катионоцентрированных и оксоцентрированных полиэдрах, (в) — фигура тензора термического расширения при температуре 300°C.

Результаты исследований также подтвердили выявленный раньше переход пийпита в другую фазу при температуре 450°C через двухфазную область, предшествующий появлению на дифрактограмме пиков фазы тенорита CuO . Но достоверно установить, является ли эта фаза полиморфной модификацией или фазами разложения пийпита не удалось. Эта работа будет продолжена.

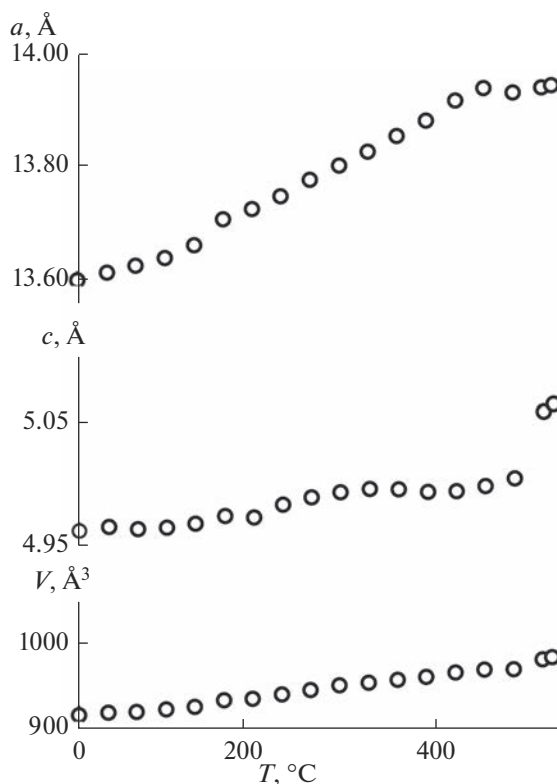


Рис. 5. Зависимости параметров элементарной ячейки пийпита от температуры.

Таблица 7. Главные значения тензора термического расширения пийпита при некоторых температурах

α (10^{-6}C^{-1})	Температура, °C				
	30	100	200	300	
α_a	48.2(4)	52.9(3)	59.5(1)	66.0(2)	72.4(3)
α_c	25.7(2)	23.7(4)	20.9(2)	18.1(2)	15.2(5)
α_V	122(4)	129.6(9)	140.0(4)	150.1(6)	160.0(9)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые измерено термическое расширение минерала федотовита и приведена его трактовка. До температуры 200°C структура имеет наибольшее расширение вдоль оси a , перпендикулярно плоскости слоев $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3$. После чего в температурном интервале 200–250°C наблюдаются большие перегибы на зависимостях параметров элементарной ячейки от температуры, вызванные, по всей видимости, миграцией ионов калия в межслоевом пространстве. Выше этой температуры максимальное расширение так же происходит вдоль оси a , то есть перпендикулярно плоскости слоев $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)_3$.

Впервые уточнена кристаллическая структура голотипного образца пийпита, а также впервые корректно рассчитана его эмпирическая формула $K_{4.03}(Cu_{3.92}Zn_{0.07}Pb_{0.01})_{2.00}S_{4.05}O_{18} \cdot (Na_{0.34}Cu_{0.22})_{0.56}(Cl_{0.80}F_{0.30})_{1.10}$. Исследование термического расширения подтвердило в общих чертах полученные ранее результаты [21]. Расширение вдоль оси c приблизительно в три раза превышает расширение в плоскости ab , за счет того, что в этом направлении располагаются цепочки $Cu_2O(SO_4)_2$. Если рассматривать кристаллическую структуру в оксоцентрированном подходе, то в данном направлении располагаются прочные оксоцентрированные цепочки OSu_2 , состоящие из связанных по ребру полиэдров OSu_4 , что также объясняет такую анизотропию термического расширения.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-77-00069. Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krivovichev S.V. Minerals as advanced materials I. 2008.
2. Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V., Chapuis G., Biagioni C. Producing highly complicated materials. Nature does it better // Rep. Prog. Phys. 2020. V. 93. 106501.
3. Siidra O.I., Vladimirova V.V., Tsirlin A.A., Chukanov N.V., Uolkov V.L. $Cu_9O_2(VO_4)_4Cl_2$, the first copper jychloride vanadate: mineralogically inspired synthesis and magnetic behavior // Inorg. Chem. 2020. V. 59(4). P. 2136–2143.
4. Yakubovich O.V., Khasanova N., Antipov E.V. Mineral-Inspired Materials: Synthetic Phosphate Analogues for Battery Applications // Minerals. 2020. V. 10. P. 524–554.
5. Вергасова Л.П., Филатов С.К. Опыт изучения вулканогенно-эксплазионной минерализации // Вулканол. Сейсмол. 2016. № 2. С. 3–17.
6. Пеков И.В., Ааханов А.А., Зубкова Н.В., Кошлякова Н.Н., Щипалкина Н.В., Сандалов Ф.Д., Янакурт В.О., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г. Фумарольные системы окислительного типа на вулкане Толбачик – минералогический и геохимический уникум // Геол. Геоф. 2020. Т. 61. С. 826–843.
7. Филатов С.К., Карпов Г.А., Шаблинский А.П., Кривовичев С.В., Вергасова Л.П., Антонов А.В. Ивсит $Na_3H(SO_4)_2$ – новый минерал вулканических эксталазий из фумарол Трещинного Толбачинского извержения им. 50-летия ИвС ДВО РАН // ДАН. 2016. Т. 468. С. 690–693.
8. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprikina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.V. Belomarinite $KNa(SO_4)$: A new sulfate from 2012–2013 Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Min. Mag. 2019. V. 83. P. 569–575.
9. Filatov S.K., Shablinskii A.P., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V. Petrovite, $Na_{10}CaCu_2(SO_4)_8$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Min. Mag. 2020. V. 84. P. 691–698.
10. Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E.Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S. Dobrovolskyite, $Na_4Ca(SO_4)_3$, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // Min. Mag. 2021. V. 85. P. 233–241.
11. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л. Пийпит $K_2Cu_2O(SO_4)_2$ – новый минерал из вулканических возгонов // ДАН СССР. 1984. Т. 275. С. 714–717.
12. Вергасова Л.П., Филатов С.К., Серафимова Е.К., Старова Г.Л. Федотовит $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ – новый минерал из вулканических возгонов // ДАН СССР. 1988. Т. 299. № 4. С. 961–964.
13. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (Theta-ToTensor-TTT) // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.
14. Starova G.L., Filatov S.K., Fundamensky V.S., Vergasova L.P. The crystal structure of fedotovite, $K_2Cu_3O(SO_4)_3$ // Min. Mag. 1991. V. 55. P. 613–616.
15. Некрасова Д.О. Новые сульфатные неорганические соединения с переходными металлами: Кристаллохимия и физические свойства: дис. ... канд. геол.-минер. наук. Санкт-Петербург. 2022.
16. Siidra O.I., Borisov A.S., Lukina E.A., Depmeier W., Platonova N.V., Colmont M., Nekrasova D. Reversible hydration/dehydration and thermal expansion of euchlorine, ideally $KNaCu_3O(SO_4)_3$ // Phys. Chem. Minerals. 2019. V. 46. P. 403–416.

17. Бокий Г.Б. Учение о дальтонидах и бертолидах в свете атомной теории структуры кристаллов // Журн. неорганической химии. 1956. Т. 1. № 6. С. 1150–1161.
18. Rodríguez-Carvajal J. (2004) The program BondStr and its GUI GBondStr. http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/plotr/BondStr/Bond_Str.htm
19. Effenberger H., Zemann J. The crystal structure of caratiite // Min. Mag. 1984. V. 48. P. 541–546.
20. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб. 2001. 200с.
21. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л. Недра, 1990. 288 с.

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ В УСЛОВИЯХ
РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ: ВЛИЯНИЕ ТИПА “ТОПЛИВА”
НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ**

© 2023 г. М. А. Гаврилова^{1, *}, Д. А. Гаврилова¹, И. С. Кондрашкова¹, А. А. Красилин^{1, 2}

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

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

*e-mail: amonrud@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 10.03.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

Никель-цинковые ферриты, обладающие ярко выраженными ферромагнитными и полупроводниковыми свойствами, могут быть использованы в качестве перспективных магнитоуправляемых фотокатализаторов для очистки водных сред от органических загрязнителей. Величина удельной площади поверхности в значительной степени влияет на фотокаталитические свойства материала, поэтому возможность ее контроля и варьирования на этапе синтеза представляет большой научный и технический интерес. В представленной работе нанокристаллический феррит состава $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$ получен в условиях растворного горения с использованием различных видов органического “топлива” в качестве основного фактора, влияющего на формирование удельной площади поверхности, и последующей термической обработкой на воздухе при температуре 500°C в течение 2-х часов. Методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы кристаллическая структура, химический состав и морфология $Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$. Значения удельной площади поверхности синтезированных нанопорошков рассчитаны на основании проведенного метода жидкофазной адсорбции из раствора метиленового синего и низкотемпературной адсорбции—десорбции азота. Результаты рентгенофазового анализа показали, что происходит формирование однофазного нанокристаллического продукта со структурой шпинели, где средний размер кристаллитов варьируется в пределах 11–23 нм и находится в обратной зависимости от величины удельной площади поверхности, соответственно, после реакции с янтарной кислотой — 39.1 м²/г и с глицином — 20.2 м²/г. Установлено, что выбор “топлива” в значительной степени влияет на формирование нанокристаллов и удельной площади поверхности образцов, а использованный подход позволяет осуществлять контроль ее значений.

Ключевые слова: никель-цинковый феррит, растворное горение, нанокристаллы, жидкофазная адсорбция

DOI: 10.31857/S013266512260090X, **EDN:** SGPCMI

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе наноразмерных ферритов переходных металлов типа шпинели, помимо основного своего прикладного направления в сфере производства электромагнитной керамики [1–3], находят все большее применение в других областях,

таких как изготовление сорбентов, катализаторов и фотокатализаторов благодаря сравнительно высоким значениям удельной площади поверхности ($10\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$) и полупроводниковым свойствам [4–7].

Нанокристаллические никель-цинковые ферриты, в частности феррит состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ обладают малой шириной запрещенной зоны ($1.4\text{--}1.7\text{ эВ}$) [4, 7], ферромагнитными свойствами: высоким значением магнитной проницаемости и низким числом магнитных потерь [8–11], что делает их перспективными материалами для магнитоуправляемых фотокатализаторов. Особый интерес представляет поиск фотокатализаторов, используемых в видимом диапазоне излучения с целью очистки сточных вод от органических загрязнителей, а также возможность быстрого и безопасного удаления отработавшего материала из среды под действием магнитного поля [4, 12–15]. Известно, что фотокаталитическая активность определяется не только удельной площадью поверхности, но и сильно зависит от особенностей строения поверхности, химического состава и формы частиц, из которых состоит катализатор [7, 14, 16]. Поскольку процессы адсорбции и гетерогенного фотокатализа протекают на поверхности материалов, то их фотокаталитические свойства во многом зависят от удельной площади поверхности и морфологии. Так, в работе [7] наибольшую фотокаталитическую активность демонстрируют образцы никель-цинкового феррита с пористой структурой поверхности и большими значениями $S_{\text{уд}}$. Также в работе показано, что более высокое содержание Ni в составе феррита способствует уменьшению ширины запрещенной зоны и, следовательно, улучшению фотокаталитических свойств [7]. Изменение значений удельной площади поверхности может быть обусловлено различной формой частиц материала, как показано в работе [16], где в качестве фотокатализатора использовали CaTiO_3 . Фотокаталитическая способность различных образцов CaTiO_3 связана с их адсорбционной емкостью и соответствующими значениями $S_{\text{уд}}$, которые зависели от формы частиц, обеспечивающих разную степень контакта поверхности материала с загрязнителем. Изучение влияния этих факторов в комплексе является актуальной задачей, которая во многом решается путем регулирования параметров синтеза.

Нанокристаллы ферритов различного состава, в том числе никель-цинковые, можно получать различными методами растворной химии: гидротермальным [15, 17], золь-гель [18], гидротермально-микроволновой обработкой [14, 19], соосаждением [11] и другими методами [3, 4, 20]. Однако, данные методы либо не позволяют получать однофазные продукты за счет примесей осадителя, “старения осадка”, взаимодействия частиц с растворителем, либо не дают узкого распределения частиц по размерам из-за их агрегации и полидисперсности, и требуют больших временных и технологических затрат. Одним из наиболее распространенных способов получения нанокристаллических порошков сложных оксидов, в том числе на основе ферритов различного состава, является метод растворного горения за счет возможности осуществления контроля структуры, размеров кристаллитов и их морфологии, а также простоты аппаратного оформления, низких энергозатрат и быстроты проведения процесса [1, 3, 21–23]. Кроме того, за счет практически полного выгорания органического “топлива” конечный продукт не загрязнен промежуточными соединениями, малая продолжительность и волнообразный характер процесса горения препятствуют рекристаллизации формирующихся наночастиц, а равномерное распределение компонентов по всему объему реакционной смеси обеспечивает более однородное распределение кристаллитов по размерам. Известно, что величина удельной площади поверхности находится в обратной зависимости от среднего размера частиц, и эти характеристики оказывают существенное влияние на функциональные свойства фотокаталитических материалов [7, 16, 24]. Ключевыми факторами, влияющими на формирование продуктов с высокой удельной площадью поверхности в условиях растворного горения, являются

температура в зоне реакции горения, продолжительность процесса, выделяемые в ходе него теплота и количество газообразных продуктов, а также устойчивость металл-органических комплексов [22, 25], которые напрямую зависят от выбора органического “топлива”. Уменьшение удельной площади поверхности и рост размеров кристаллитов происходит за счет рекристаллизации с увеличением температуры в зоне реакции и продолжительности процесса горения. Количество газов, образующихся в ходе реакции горения, напрямую зависит от молекулярной массы и мольной доли используемого органического “топлива” в реакционной смеси, выбор которого может привести к образованию различной морфологии поверхности, что сильно влияет на значения $S_{\text{уд}}$ и адсорбционные свойства конечного продукта [22].

Данная работа посвящена изучению формирования нанокристаллов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в условиях растворного горения с использованием различных видов органического “топлива”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нанопорошков $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в качестве исходных реагентов использовали в стехиометрических соотношениях $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”) и различные восстановители: аскорбиновая – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, лимонная – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, винная – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, янтарная – $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, аминокислотная (далее глицин) – $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ кислоты и мочевины – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ категории “х. ч.”. Массы навесок нитратов металлов и органического “топлива” в реакционной смеси были рассчитаны аналогично уравнениям химических реакций, представленным в статьях [21, 26]. Мольное количество восстановителя по отношению к окислителю (R/N), в качестве которого выступали нитрат-группы, определяли исходя из стехиометрии Red/Ox-реакций по формуле (1):

$$R/N = \frac{v(R)}{\sum v(\text{NO}_3^-)}, \quad (1)$$

где $v(R)$ – мольное количество восстановителя, $\sum v(\text{NO}_3^-)$ – общее мольное количество нитрат-групп в солях. В соответствии с формулой (1), стехиометрическое соотношение R/N для аскорбиновой кислоты (*Asc*) составило 0.25, для лимонной (*Cit*), винной (*Tart*), янтарной кислот (*Suc*) – 0.3, 0.5, 0.8, для мочевины (*Ur*) и глицина (*Gly*) – 0.8 и 0.6.

К рассчитанным навескам нитратов металлов и использованного органического “топлива” добавляли минимально необходимое количество дистиллированной воды, достаточное для их полного растворения, при интенсивном перемешивании. Полученные растворы выпаривали до гелеобразного состояния с последующим самовоспламенением и волнообразным горением, сопровождающимся обильным выделением газообразных продуктов реакции. За счет этого образовывались сухие пенообразные структуры, которые измельчали до порошкообразного состояния и прокаливали в течение 2-х часов в муфельной печи при $T = 500^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере с целью удаления остатков органики.

Проведены исследования морфологии и элементного состава полученных порошков методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH, оснащенного приставкой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA x-act. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых образцов проводили на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения Rigaku SmartLab 3 ($\text{CuK}\alpha$, 40 кВ, 44 мА) расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием

Таблица 1. Приготовление растворов МС с различной концентрацией

Объем раствора МС, мл	Концентрация раствора МС $\times 10^4$, моль/л				
	C	C/2	C/4	C/6	C/12
20	3.00	1.50	0.75	0.50	0.25

пакета программ Rigaku SmartLab Studio II и базы данных ICDD PDF-2. Средний размер кристаллитов по всем кристаллографическим направлениям был рассчитан на основании уширения линий рентгеновской дифракции по формуле Шеррера [27]. Распределение кристаллитов по размерам получали методом полнопрофильного анализа (WPPM, Whole Powder Pattern Modelling) для рефлекса (311) с максимальной интенсивностью.

В представленной работе основными критериями для выбора потенциально эффективного фотокатализатора на основе нанокристаллического $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и дальнейшей проверки его фотокаталитических свойств служили величина $S_{\text{уд}}$ и обуславливающая ее морфология порошка, которые способствуют более полной адсорбции загрязнителя на поверхности материала и повышению его фотокаталитической активности.

Удельную площадь поверхности образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ измеряли методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и жидкофазной адсорбции из раствора красителя метиленового синего (МС). Адсорбционно-структурный анализ проводили с помощью прибора Micromeritics ASAP 2020 на примере образца, полученного в реакции с аскорбиновой кислотой, для которого значение удельной площади поверхности рассчитано на основании модели БЭТ. Для применения метода жидкофазной адсорбции готовили 5 водных растворов МС различной концентрации, значения приведены в табл. 1. Для полученных чистых растворов красителя измеряли оптическую плотность в максимуме оптического поглощения при длине волны 665 нм [28] на спектрофотометре Shimadzu UV-1800. На основании полученных данных строили калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от исходной концентрации МС $D = f(C_0)$.

К каждому раствору красителя добавляли 0.08 г $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, после чего суспензии подвергали воздействию ультразвуковой обработки в течение 30 мин для измельчения агломератов. Далее вновь измеряли оптическую плотность отфильтрованных растворов МС при 665 нм, спустя сутки адсорбции. После адсорбции с помощью калибровочного графика пересчитывали концентрацию красителя, и затем строили изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$, где C – равновесная концентрация красителя в растворе. Величину адсорбции Γ рассчитывали по формуле (2):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (2)$$

где C_0 , C – концентрации раствора МС до и после суток адсорбции соответственно, V – объем раствора красителя, m – масса адсорбента ($\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$).

По опытным данным рассчитана величина C/Γ и построена зависимость $C/\Gamma = f(C)$, линейный характер ($y = a + bx$) которой свидетельствует о применимости уравнения Ленгмюра (3):

$$\Gamma_{\text{л}} = \Gamma_{\infty} \frac{kC}{kC + 1}, \quad (3)$$

где $\Gamma_{\text{л}}$, Γ_{∞} — адсорбция Ленгмюра и предельная адсорбции соответственно, k — коэффициент в уравнении Ленгмюра. Коэффициенты Γ_{∞} и k найдены из уравнения прямой $C/\Gamma = f(C)$ по формулам (4) и (5):

$$\Gamma_{\infty} = \frac{1}{b}, \quad (4)$$

$$k = \frac{1}{\Gamma_{\infty} a}. \quad (5)$$

Величина удельной площади поверхности каждого образца вычислена на основании построенных изотерм адсорбции Ленгмюра в соответствии с формулой (6):

$$S_{\text{уд}} = S_0 \Gamma_{\infty} N_A, \quad (6)$$

где $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности адсорбента, S_0 — площадь, занимаемая молекулой МС в насыщенном адсорбционном слое (принята за 0.65 нм^2) [29], N_A — число Авогадро.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В представленной работе успешно синтезировано соединение $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ методом растворного горения с использованием различных видов органических “топлив”. При синтезе используемые компоненты образуют металл-органические комплексы, которые при нагревании поэтапно разлагаются с обильным выделением тепла и газообразных продуктов: CO_2 , N_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$. Совокупность данных процессов оказывает непосредственное влияние на качественный и количественный состав образующихся продуктов. Таким образом, одним из рычагов воздействия на него является варьирование вида органического “топлива”.

По данным рентгеноспектрального микроанализа, состав всех синтезированных образцов близок к стехиометрическому (рис. 1).

Согласно данным рентгенофазового анализа, со всеми восстановителями был синтезирован однофазный кристаллический феррит как и в более ранней проделанной работе [26]. Дальнейшая термообработка не повлияла на фазовый состав образцов: получены однофазные нанокристаллы $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ структуры шпинели с кубической сингонией ($Fd3m$), соответствующие карточке ICSD #192882 (рис. 2). Изменение картины рентгеновской дифракции связано с процессом кристаллизации и изменением средних размеров частиц.

Средние размеры частиц $\langle D \rangle$, рассчитанные на основании уширения линий рентгеновской дифракции однофазных $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, варьировались в пределах нескольких десятков нанометров: $17 \pm 3 \text{ нм}$ для образца с участием в реакции аскорбиновой кислоты, $22 \pm 1 \text{ нм}$ — лимонной, $20 \pm 3 \text{ нм}$ — винной, $12 \pm 2 \text{ нм}$ — янтарной кислот, $11 \pm 1 \text{ нм}$ — мочевины, $23 \pm 1 \text{ нм}$ — глицина (рис. 3).

Для всей линейки образцов степень кристалличности α изменяется практически симбатно среднему размеру частиц. При этом наибольшие значения α , равные 89.1%, 88.4%, соответствуют образцам, полученным с использованием лимонной кислоты и глицина, а минимальная 66.0% — продукту реакции с мочевиной (рис. 3). Полученные результаты объясняются различием в интенсивности, продолжительности процесса и температуре горения в зависимости от выбранного органического “топлива”.

Распределение кристаллитов по размерам для образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ сопоставимо с рассчитанными средними размерами кристаллитов (рис. 4), а переход к более узкому распределению свидетельствует об увеличении степени однородности кристаллитов по размерам. При более интенсивном горении и высокой температуре в зоне реакции кристаллиты спекаются хаотично, что приводит к росту их средних размеров и широкому распределению.

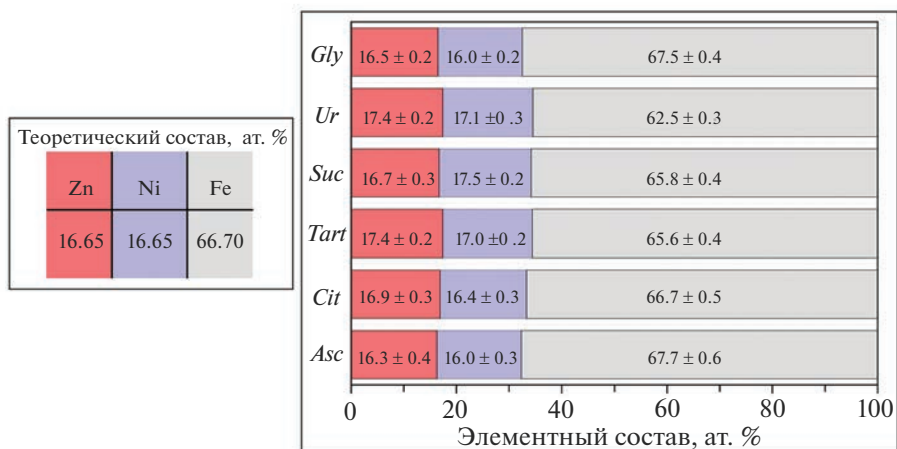


Рис. 1. Элементный состав образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированных методом растворного горения с различными видами органического “топлива”.

В зависимости от выбранного восстановителя формируется различная морфология поверхности образцов за счет разного количества выделяющихся газообразных веществ в процессе горения. Микрофотографии СЭМ продуктов растворного горения показали, что при использовании глицина в качестве восстановителя формируется развитая губкообразная поверхность, обусловленная интенсивным процессом горения и обильным выделением CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})}$ и N_2 (рис. 5). Для образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных с другими восстановителями, где процесс горения проходил менее интенсивно, наблюдается схожая между собой картина морфологии поверхности. При этом образуются менее пористые спеченные частицы, отличающиеся по размерам. Однако по микрофотографиям невозможно судить о размере кристаллитов и величине удельной площади поверхности, так как при данном увеличении видны агломераты и общая картина поверхности, которая связана с количеством и интенсивностью выделяющихся газообразных продуктов.

На основании экспериментальных данных жидкофазной адсорбции для образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ построены изотермы адсорбции Ленгмюра и рассчитаны значения удельной площади поверхности в растворе красителя МС (рис. 6). Установлено, что рост величины адсорбции и $S_{\text{уд}}$ происходит симбатно. При этом наибольшие значения удельной площади поверхности 39.1 и 29.6 $\text{м}^2/\text{г}$ характерны для образцов, полученных в реакции с янтарной кислотой и мочевиной, им же соответствуют одни из наименьших средних размеров частиц 12 ± 2 и 11 ± 1 нм. Образцу, синтезированному с глицином соответствуют максимальный средний размер частиц и наименьшая удельная площадь поверхности, равная 20.2 $\text{м}^2/\text{г}$. Предположительно рассчитанные значения связаны с интенсивностью процесса горения и выделением большого количества газообразных веществ, которые оказывают негативное влияние на формирование $S_{\text{уд}}$, так как высокая температура в зоне реакции способствует спеканию частиц, а их взаимное пространственное расположение блокирует доступ к поверхности.

На примере образца, синтезированного с аскорбиновой кислотой, удельная площадь поверхности составила 22.7 и 26.6 $\text{м}^2/\text{г}$ по данным низкотемпературной адсорб-

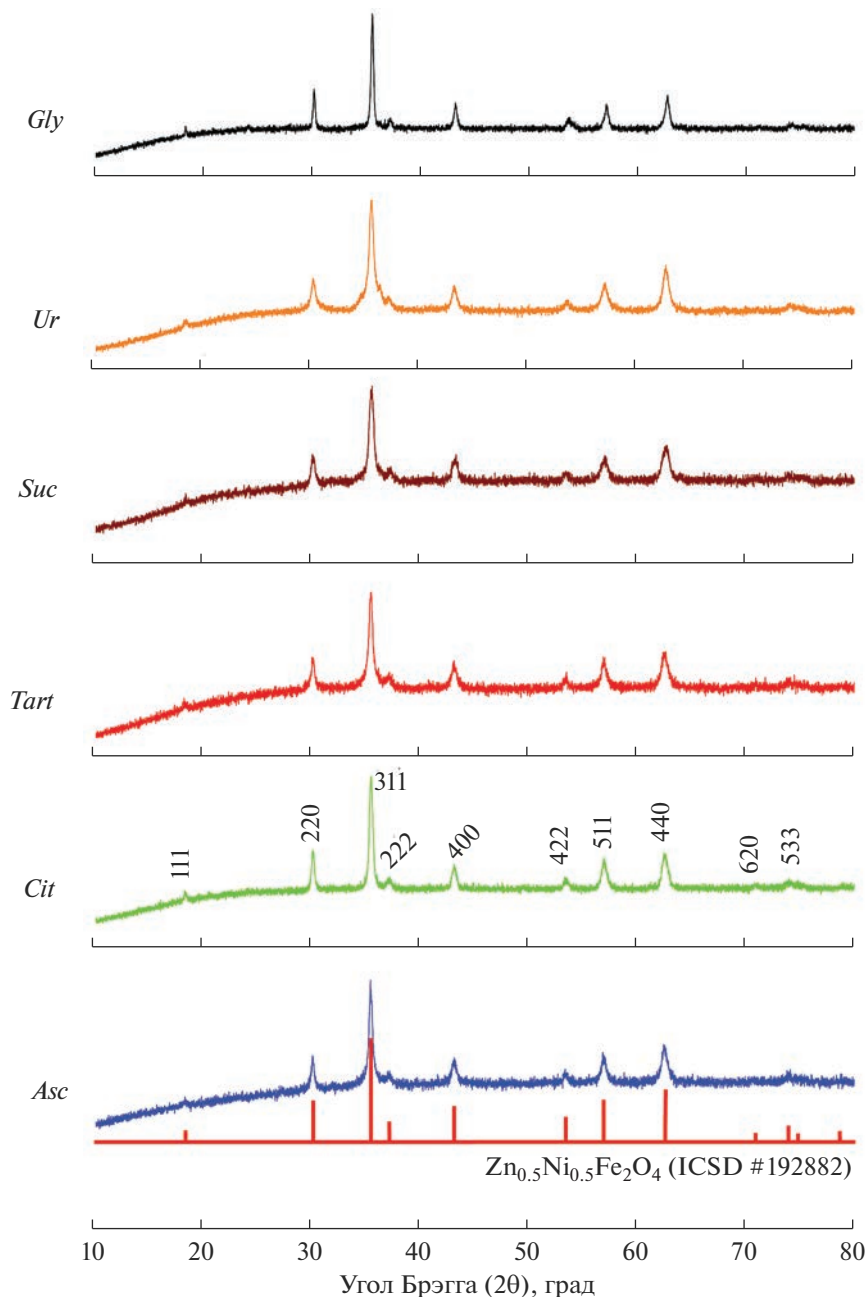


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных с различными восстановителями.

ции—десорбции азота и жидкофазной адсорбции МС из раствора соответственно. Несмотря на различие использованных подходов определения $S_{\text{уд}}$, получены близкие значения.

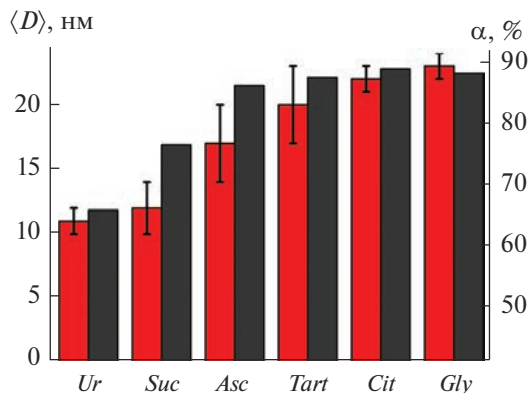


Рис. 3. Средний по всем кристаллографическим направлениям размер кристаллитов и степень кристалличности образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

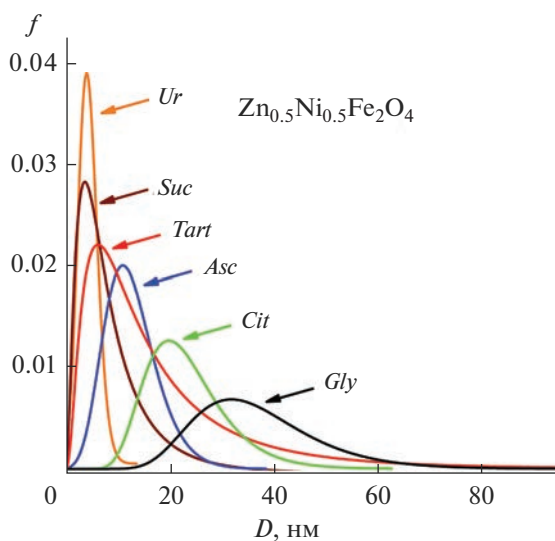


Рис. 4. Распределение кристаллов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ по размерам вдоль направления (311) в зависимости от выбранного органического “топлива”.

Таким образом, метод растворного горения позволяет получать материалы с удельной площадью поверхности от 20.2 до 39.1 м²/г, которая значительно превышает удельную площадь поверхности веществ, полученных другими методами растворной химии. Так, в работе [19] методом растворного горения в сочетании с микроволновой обработкой получен образец $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с $S_{уд}$ равной 14.5 м²/г. С помощью золь-гель метода при синтезе феррита была достигнута удельная площадь поверхности 12 м²/г после сушки и 19 м²/г после прокаливании при 300°C [18]. В статье [21] методом глицин-нитратного горения синтезирован феррит состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с наи-

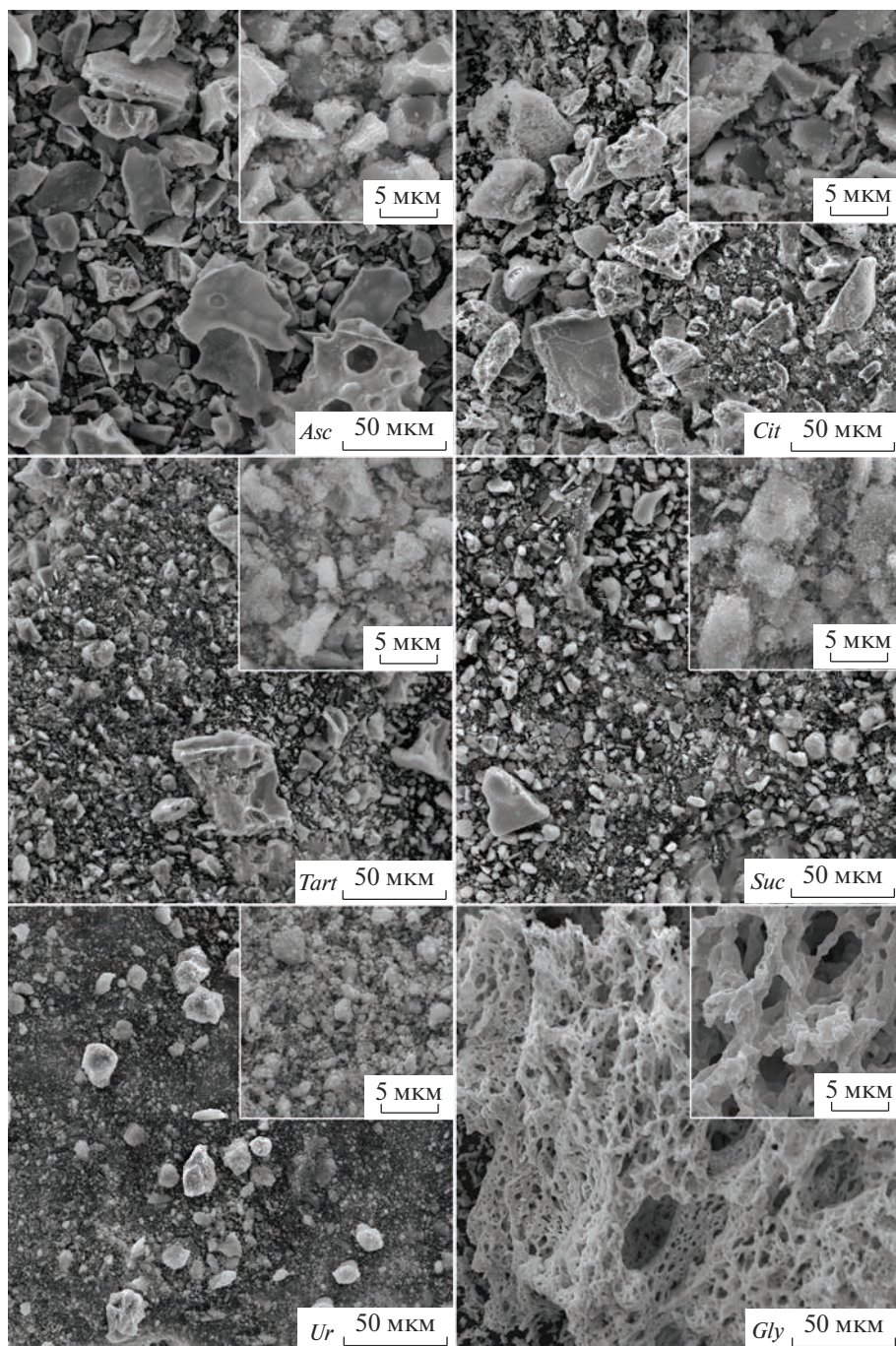


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученных с использованием различных восстановителей.

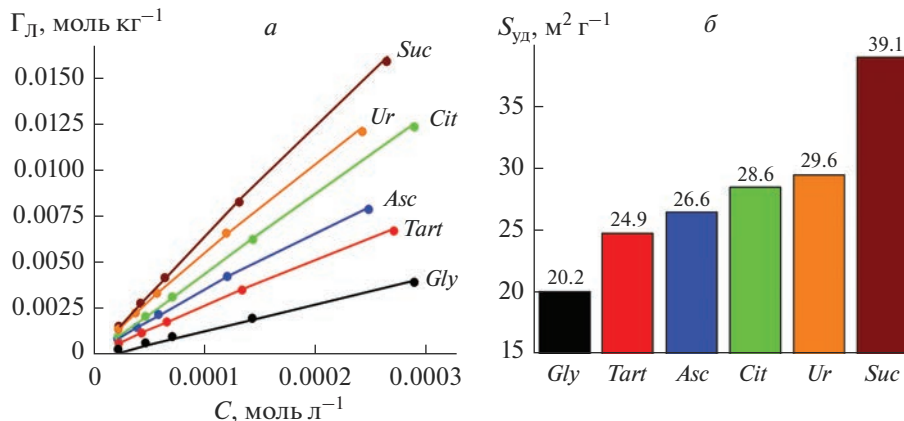


Рис. 6. Изотермы адсорбции МС в растворе на поверхности образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (а), удельная площадь поверхности $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (б).

большей удельной площадью поверхности $36.2 \text{ м}^2/\text{г}$, характерной для данного способа получения. В представленной работе получен образец $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с большой $S_{уд}$ за счет использования янтарной кислоты. Согласно данным литературы [4, 7, 13, 30, 31] и на основании экспериментальной оценки удельной площади поверхности, образец состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученный с использованием янтарной кислоты, является интересным объектом для дальнейшего исследования фотокаталитических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом растворного горения получен ряд нанокристаллических однофазных образцов $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ со структурой шпинели при использовании различных восстановителей. При использовании в химической реакции мочевины и янтарной кислоты получены частицы с наименьшими средними размерами $\sim 12 \text{ нм}$, наиболее крупные ($\sim 23 \text{ нм}$) формируются с глицином и лимонной кислотой, на которые приходятся максимальные степени кристалличности 88.4 и 89.1%. Развитая поверхность и различная форма агломератов частиц конечных продуктов обусловлены количеством выделяющихся газообразных веществ и температурой в зоне реакции горения, зависящих от выбора органического “топлива”. Выявлено, что средние размеры частиц и величина удельной площади поверхности меняются обратно пропорционально при использовании различных восстановителей, где наибольшее значение $S_{уд} = 39.1 \text{ м}^2/\text{г}$ соответствует образцу, синтезированному в реакции с янтарной кислотой, и значительно выше, чем у нанокристаллов, полученных другими методами синтеза.

На основании проведенной работы наиболее перспективным материалом для исследования фотокаталитической активности является образец состава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученный с использованием янтарной кислоты в реакции растворного горения.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martinson K.D., Kozyritskaya S.S., Pantelev I.B., Popkov V.I.* Low coercivity microwave ceramics based on LiZnMn ferrite synthesized via glycine-nitrate combustion // *Nanosystems Physics Chemistry Mathematics*. 2019. V. 10. № 3. P. 313–317.
2. *Klumdong P., Hassadee A., Pankaew P.* Effect of nickel ferrite addition on characteristics of nano-structured nickel ferrite/hydroxyapatite ceramic // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 17. P. 1752–1760.
3. *Hajarpour S., Honarbakhsh Raouf A., Gheisari K.* Structural evolution and magnetic properties of nanocrystalline magnesium–zinc soft ferrites synthesized by glycine–nitrate combustion process // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. V. 363. P. 21–25.
4. *Ombaka L.M., Dillert R., Robben L., Bahnmann D.W.* Evaluating carbon dots as electron mediators in photochemical and photocatalytic processes of NiFe_2O_4 // *APL Materials*. 2020. V. 8. № 3. P. 031105.
5. *Zulfiqar Ahmed M.N., Chandrasekhar K.B., Jahagirdar A.A., Nagabhushana H., Nagabhushana B.M.* Photocatalytic activity of nanocrystalline ZnO , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ // *Applied Nanoscience*. 2015. V. 5. № 8. P. 961–968.
6. *Suppuraj P., Parthiban S., Swaminathan M., Muthuvel I.* Hydrothermal fabrication of ternary $\text{NiO-TiO}_2/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for effective photocatalytic and fuel cell applications // *Materials Today: Proceedings*. 2019. V. 15. P. 429–437.
7. *Tsvetkov M.P., Milanova M.M., Cherkezova-Zheleva Z.P., Tsoncheva T.S., Zaharieva J.T., Abrashev M.V., Mitov I.G.* Catalytic and photocatalytic properties of zinc–nickel ferrites // *J. Chemical Sciences*. 2021. V. 133. P. 24.
8. *Bohra M., Alman V., Arras R.* Nanostructured ZnFe_2O_4 : An exotic energy material // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. № 5. P. 1286.
9. *Ashiq M.N., Naz F., Malana M.A., Gohar R.S., Ahmad Z.* Role of Co–Cr substitution on the structural, electrical and magnetic properties of nickel nano-ferrites synthesized by the chemical co-precipitation method // *Materials Research Bulletin*. 2012. V. 47. № 3. P. 683–686.
10. *Sunny V., Kurian P., Mohanan P., Joy P.A., Anantharaman M.R.* A flexible microwave absorber based on nickel ferrite nanocomposite // *J. Alloys and Compounds*. 2010. V. 489. № 1. P. 297–303.
11. *Ichyanagi Y., Uehashi T., Yamada S.* Magnetic properties of Ni–Zn ferrite nanoparticles // *Physica Status Solidi C: Conferences*. 2004. V. 1. № 12. P. 3485–3488.
12. *Wang Z., Wang J., Pan Y., Liu F., Lai Y., Li J., Jiang L.* Preparation and characterization of a novel and recyclable $\text{InVO}_4/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ composite for methylene blue removal by adsorption and visible-light photocatalytic degradation // *Applied Surface Science*. 2020. V. 501. P. 144006.
13. *Casbeer E., Sharma V.K., Li X.Z.* Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review // *Separation and Purification Technology*. 2012. V. 87. P. 1–14.
14. *Choudhary S., Bisht A., Mohapatra S.* Microwave-assisted synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$ ternary hybrid nanostructures for photocatalytic applications // *Ceramics International*. 2021. V. 47. № 3. P. 3833–3841.
15. *Mady A.H., Baynosa M.L., Tuma D., Shim J.J.* Facile microwave-assisted green synthesis of $\text{Ag-ZnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ nanocomposites for efficient removal of organic dyes under UV- and visible-light irradiation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017. V. 203. P. 416–427.
16. *Passi M., Pal B.* A review on CaTiO_3 photocatalyst: Activity enhancement methods and photocatalytic applications // *Powder Technology*. 2021. V. 388. P. 274–304.
17. *Falak P., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Saffar-Teluri A.* Synthesis, characterization, and magnetic properties of $\text{ZnO-ZnFe}_2\text{O}_4$ nanoparticles with high photocatalytic activity // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2017. V. 441. P. 98–104.
18. *Kido Y., Nakanishi K., Kanamori K.* Sol-gel synthesis of zinc ferrite-based xerogel monoliths with well-defined macropores // *RSC Advances*. 2013. V. 3. № 11. P. 3661–3666.
19. *Costa A.C.F.M., Fagury-Neto E., Morelli M.R., Kiminami R.H.G.A.* Microwave synthesis of Ni–Zn ferrite powders // *Materials Science Forum*. 2003. V. 416–418. № 1. P. 705–710.
20. *Kumar S., Singh V., Aggarwal S., Mandal U.K., Kotnala R.K.* Synthesis of nanocrystalline $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite and study of its magnetic behavior at different temperatures // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2010. V. 166. № 1. P. 76–82.
21. *Hwang C.C., Tsai J.S., Huang T.H.* Combustion synthesis of Ni–Zn ferrite by using glycine and metal nitrates – Investigations of precursor homogeneity, product reproducibility, and reaction mechanism // *Materials Chemistry and Physics*. 2005. V. 93. № 2–3. P. 330–336.
22. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V.* Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials // *Chemical Reviews*. 2016. V. 116. № 23. P. 14493–14586.
23. *Tugova E.A., Karpov O.N.* Glycine–nitrate combustion engineering of neodymium cobaltite nanocrystals // *Rare Metals*. 2021. V. 40. № 7. P. 1778–1784.
24. *Fan G., Gu Z., Yang L., Li F.* Nanocrystalline zinc ferrite photocatalysts formed using the colloid mill and hydrothermal technique // *Chemical Engineering J.* 2009. V. 155. № 1–2. P. 534–541.

25. Новиков В.А., Фирсова И.А. Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов // Современные материалы, техника и технологии. 2017. Т. 6. № 14. С. 93–99.
26. Гаврилова Д.А., Гаврилова М.А., Кондрашкова И.С., Пантелеев И.Б. Влияние состава, структуры и морфологии нанокристаллов $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_2O_4$ на магнитные свойства // Огнеупоры и техническая керамика. 2021. № 11–12. С. 18–24.
27. Akhtar M.N., Saleem M., Khan M.A. Al doped spinel and garnet nanostructured ferrites for microwave frequency C and X- band applications // J. Physics and Chemistry of Solids. 2018. V. 123. P. 260–265.
28. Hegyesi N., Vad R.T., Pukanszky B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge // Applied Clay Science. 2017. V. 146. P. 50–55.
29. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова, А.С. Гродского. М.: Химия, 1986. 216 с.
30. Amulya M.A.S., Nagaswarupa H.P., Kumar M.R.A., Ravikumar C.R., Prashantha S.C., Kusuma K.B. Sonochemical synthesis of $NiFe_2O_4$ nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications // Applied Surface Science Advances. 2020. V. 1. P. 100023.
31. Sonu, Sharma S., Dutta V., Raizada P., Hosseini-Bandegharai A., Thakur V., Nguyen V.-H., Vanle Q., Singh P. An overview of heterojunctioned $ZnFe_2O_4$ photocatalyst for enhanced oxidative water purification // J. Environmental Chemical Engineering. 2021. V. 9. № 5. P. 105812.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АГРЕГАЦИИ 2D-НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

© 2023 г. Г. В. Козлов¹, И. В. Долбин^{1, *}, Гус. М. Магомедов²

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
ул. Чернышевского, 173, Нальчик, КБР, 360004 Россия

²Дагестанский государственный педагогический университет,
ул. Ярагского, 57, Махачкала, РД, 367003 Россия

*e-mail: i_dolbin@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

В рамках микромеханических моделей исследован процесс агрегации 2D-нанонаполнителей (органоглины и оксида графена). Степень агрегации указанных нанонаполнителей, выраженная числом отдельных пластин в одном агрегате (тактоиде) определяется отношением номинальных модулей упругости нанонаполнителя и матричного полимера. Обнаружено, что увеличение первого из указанных модулей приводит к росту степени агрегации, а повышение второго — к ее снижению. Это означает, что получить эсфолиированные (отдельные) пластины графена в полимерной матрице практически невозможно. Оба исследуемых нанокompозита полимер/2D-нанонаполнитель армируются отдельными агрегатами нанонаполнителя, что является оптимальным вариантом их усиления.

Ключевые слова: нанокompозит, органоглина, оксид графена, агрегация, тактоид, модуль упругости, степень усиления

DOI: 10.31857/S0132665122600388, **EDN:** SGKIGH

ВВЕДЕНИЕ

Процессы агрегации нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах являются основными процессами, которые оказывают сильное отрицательное влияние на конечные свойства этих наноматериалов [1]. Базовым видом агрегации для 2D-нанонаполнителей (органоглины, графена, нитрида бора и т.п.) является формирование “пачек” (тактоидов), состоящих из коллинеарно упакованных отдельных пластин указанных нанонаполнителей [2, 3]. Эффекты агрегации снижают конечные свойства нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель в силу двух общих факторов. Во-первых, образование тактоидов снижает аспектное отношение 2D-нанонаполнителя (т.е., отношение длина/толщина), поскольку этот процесс приводит к увеличению толщины тактоида пропорционально числу пластин в нем по сравнению с отдельной пластиной 2D-нанонаполнителя при приблизительно одинаковой их длине. Во-вторых, модуль упругости тактоида меньше соответствующего показателя для отдельной пластины 2D-нанонаполнителя и особенно сильно этот эффект проявляется при относительно небольшом числе пластин в одном тактоиде [2, 4]. Однако влияние процесса агрегации на конечные свойства нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель не исследовано должным образом. Основные работы выполнены в рамках микромехани-

ческих моделей [2] и не дают полного представления о структурных показателях тактоидов 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита и факторах, на них влияющих. Поэтому целью настоящей работы является количественное описание процесса формирования тактоидов (процесса агрегации) 2D-нанонаполнителя и его влияния на свойства этих наноматериалов в рамках моделей [4, 5] на примере нанокомпозитов полиамид-6/органоглина [2] и поливиниловый спирт/оксид графена [6].

ЭКСПЕРИМЕНТ

В случае нанокомпозитов полиамид-6/органоглина (ПА-6/ММТ) в качестве матричного полимера использован полиамид-6 марки Capron B135WP, имеющий среднечисловую молекулярную массу 2.93×10^4 и показатель текучести расплава 1.2 г/10 мин, производства фирмы Honeywell (США). В качестве нанонаполнителя применялся Na^+ -монтмориллонит (ММТ), модифицированный реакцией обмена катионов с четвертичным хлоридом аммония. Содержание ММТ варьировалось в пределах 1.6–7.2 мас. %. Нанокомпозиты ПА-6/ММТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Нааке при температуре 533 К. Образцы для испытаний получены также экструзией при указанной температуре. Испытания на одноосное растяжение выполнены согласно ASTM D638 на приборе Instron модели 1137 с компьютеризированной системой обработки данных при температуре 293 К и скорости ползуна 5.1 мм/мин [2].

Пластины оксида графена (ОГ) получены из порошка природного графита по методу Хаммера. В качестве матричного полимера использован поливиниловый спирт (ПВС) с молекулярной массой повторяющегося звена 2400–2500 г/моль марки 122 со степенью гидролиза 98–99% производства фирмы “Beijing Chem” (Китай). Пленки нанокомпозитов ПВС/ОГ с содержанием ОГ 1–5 мас. % получены вакуумной фильтрацией дисперсии ПВС и ОГ в деионизированной воде через поликарбонатные мембраны с размером пор 0.2 мкм. Механические испытания выполнены на машине для растяжения модели WDW 3020 Autograph производства фирмы “Changchun Xinke Co.” (Китай) при температуре 293 К и скорости ползуна 5 мм/мин [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторы [4] получили следующее уравнение для определения реального (эффективного) модуля упругости нанонаполнителя $E_{\text{нан}}$ в полимерной матрице нанокомпозита применительно к 2D-нанонаполнителям:

$$E_{\text{нан}} = \frac{E_{2D}E_{\text{м}}}{N_{\text{пл}}}, \quad (1)$$

где E_{2D} — номинальный модуль упругости 2D-нанонаполнителя, равный 178 ГПа для монтмориллонита [2] и примерно 1000 ГПа для графена (оксида графена) [7], $E_{\text{м}}$ — модуль упругости матричного полимера, $N_{\text{пл}}$ — число отдельных пластин 2D-нанонаполнителя в одном тактоиде.

Аналогичное уравнение было получено в работе [5] для стеклообразных полимерных матриц:

$$E_{\text{нан}} = 22E_{\text{м}}^2. \quad (2)$$

Сочетание уравнений (1) и (2) позволяет получить следующее соотношение:

$$N_{\text{пл}} = \frac{E_{2D}}{22E_{\text{м}}}. \quad (3)$$

Очевидно, что параметр $N_{\text{пл}}$ характеризует уровень агрегации 2D-нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита. В этом случае уравнение (3) определяет пара-

метры, контролирующие указанный уровень. В настоящее время предполагается [7], что двумя основными преимуществами графена по сравнению с органоглиной являются более высокий номинальный модуль упругости и гораздо более высокая длина пластины для первого (для графена длина пластины $L_{\text{гр}}$ может достигать 1500 нм [8], тогда как рассматриваемый ММТ имеет длину пластины $L_{\text{ММТ}}$, примерно равную 105 нм [2]). Однако эти преимущества графена не являются абсолютными или однозначными. Так, из уравнения (3) следует, что высокие значения E_{2D} порядка 1000 ГПа приводят к повышению уровня агрегации пластин 2D-нанонаполнителя или росту $N_{\text{пл}}$. Кроме того, известно [9], что при достижении порога перколяции нанонаполнителя ϕ_c наблюдается дискретное снижение механических характеристик полимерных нанокомпозитов, например, их модуля упругости E_n . При этом в случае сильно анизотропных нанонаполнителей (графен, углеродные нанотрубки) значение ϕ_c очень мало и составляет величину порядка 0.01 [10]. Известно также [11], что величина ϕ_c обратно пропорциональна степени анизотропии 2D-нанонаполнителя α . Это означает, что чем выше степень анизотропии нанонаполнителя, тем меньше ϕ_c и указанное снижение механических характеристик нанокомпозитов реализуется при гораздо меньших содержаниях нанонаполнителя [12].

Относительно уравнения (3) следует отметить одно интересное обстоятельство. Авторы [13] изготовили нанокомпозиты поливинилхлорид/нитрид бора (ПВХ/НБ) и получили довольно небольшую степень усиления для них. Однако вытяжка этих нанокомпозитов до деформации $\sim 300\%$ позволила существенно улучшить этот показатель. В работе [13] было сделано предположение, что этот эффект обусловлен эсфолиацией или дисагрегацией тактоидов нитрида бора в процессе одноосной вытяжки нанокомпозитов. Из уравнения (3) следует, что такой эффект, т.е. уменьшение $N_{\text{пл}}$, при очевидном условии $E_{2D} = \text{const}$ может быть следствием увеличения E_m в процессе одноосной вытяжки, что является типичным для этого процесса эффектом [13].

Оценки согласно уравнению (3) дали значения $N_{\text{пл}} = 2.94$ для нанокомпозитов ПА-6/ММТ и $N_{\text{пл}} = 21.6$ – для ПВС/ОГ. Уровень анизотропии тактоидов ММТ и ОГ α можно оценить согласно наиболее простому соотношению [13]:

$$\alpha = \frac{L_{2D}}{t_{\text{такт}}}, \quad (4)$$

где L_{2D} – длина отдельной пластины 2D-нанонаполнителя, равная ~ 105 нм для ММТ [2] и ~ 1300 нм для ОГ [6], $t_{\text{такт}}$ – толщина тактоида 2D-нанонаполнителя, в первом приближении оцениваемая следующим образом [2]:

$$t_{\text{такт}} = N_{\text{пл}} t_{\text{пл}}, \quad (5)$$

где $t_{\text{пл}}$ – толщина отдельной пластины 2D-нанонаполнителя, равная для ММТ и ОГ ~ 1 нм.

В рамках этих условий величина α для нанокомпозитов ПА-6/ММТ равна 35.7, а для ПВС/ОГ – 60.2. Далее можно рассчитать степень усиления E_n/E_m (где E_n – модуль упругости нанокомпозита) согласно известной аппроксимационной формуле [10]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + \alpha \phi_n, \quad (6)$$

где ϕ_n – объемное содержание нанонаполнителя, которое определяется следующим образом [14]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (7)$$

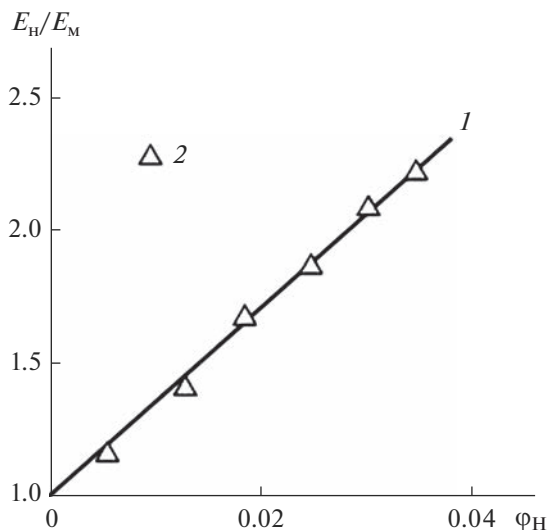


Рис. 1. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (6) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПА-6/ММТ.

где W_n — массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n — его плотность. Для ММТ $\rho_n = 2850 \text{ кг/м}^3$ [2], для ОГ — $\rho_n = 1600 \text{ кг/м}^3$ [6].

На рис. 1 и 2 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (6) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокompозитов ПА-6/ММТ и ПВХ/ОГ соответственно. Как следует из приведенного сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента — их среднее расхождение составляет около 3%. Примечательна линейность зависимостей $E_n/E_m(\phi_n)$ для рассматриваемых нанокompозитов, т.е. величина α (или $N_{пл}$) не зависит от содержания нанонаполнителя, что полностью соответствует физическому смыслу уравнения (3).

Следует отметить одну структурную особенность рассматриваемых нанокompозитов. В работе [15] получено следующее соотношение, позволяющее определить фрактальную размерность агрегатов нанонаполнителя D_f в полимерной матрице нанокompозита:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2\phi_n. \quad (8)$$

Для нанокompозитов ПА-6/ММТ величина D_f варьируется в пределах 1,39–1,68 при среднем значении этой размерности 1,52 и для нанокompозитов ПВХ/ОГ $D_f = 1,88$ –1,93 при среднем значении этого параметра 1,90. Такие значения D_f указывают, что армирование рассматриваемых нанокompозитов осуществляется отдельными агрегатами нанонаполнителя и это является оптимальным вариантом усиления [16].

И в заключение отметим, что более высокая степень усиления E_n/E_m для нанокompозитов ПВХ/ОГ по сравнению с ПА-6/ММТ обусловлена более высокой величиной L_{2D} для ОГ, определяющую большую величину α . Эффективность нанонаполнителя можно оценить отношением $dE_n/d\phi_n$, т.е. приращением модуля упругости нанокompозита E_n на единицу объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n . Для нанокompози-

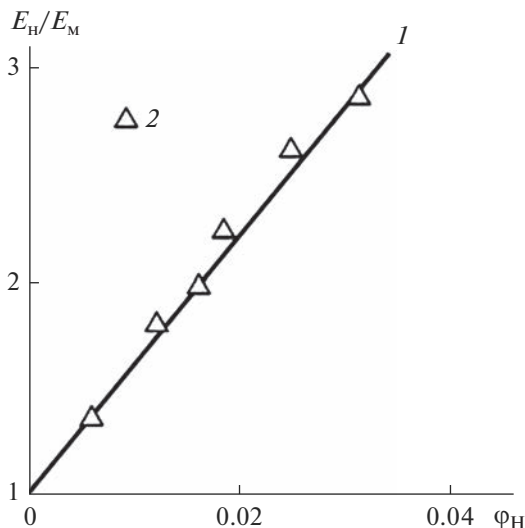


Рис. 2. Сравнение рассчитанной согласно уравнению (6) (1) и полученной экспериментально (2) зависимостей степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанополнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПВС/ОГ.

тов ПВС/ОГ это отношение равно 128 ГПа, для ПА-6/ММТ — 97.4 ГПа. Следует отметить, что это значение $dE_n/d\phi_n$ невелико по абсолютной величине — так, для нанокомпозитов поливиниловый спирт/нитрид бора это отношение достигает 670 ГПа [13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что степень агрегации 2D-нанополнителей, выраженная числом их отдельных пластин в тактоте, определяется отношением номинальных модулей упругости нанополнителя и матричного полимера — увеличение первого из указанных модулей повышает степень агрегации, а повышение второго — снижает ее. Полная эсфолиация 2D-нанополнителя реализуется при условии $E_m = 0.045E_{2D}$. Более высокая степень усиления для нанокомпозитов ПВС/ОГ определяется большей длиной исходных пластин оксида графена по сравнению с монтмориллонитом. Оба рассматриваемых нанокомпозита усиливаются отдельными агрегатами 2D-нанополнителя, что является оптимальным вариантом усиления полимерных нанокомпозитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review // Sci. Advanced Mater. 2011. V. 3. № 1. P. 1–25.
2. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling Properties of Nylon 6/Clay Nanocomposites Using Composite Theories // Polymer. 2003. V. 44. № 22. P. 4993–5013.
3. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH and Comp., 2013. 318 p.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Эффективность графена в качестве армирующего элемента структуры полимерных нанокомпозитов // Нано- и микросистемная техника. 2019. Т. 21. № 4. С. 217–222.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В. Применение правила смесей для описания модуля упругости полимерных нанокомпозитов // Нано- и микросистемная техника. 2018. Т. 20. № 8. С. 466–474.

6. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. Strong and Ductile Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure // *Carbon*. 2009. V. 47. № 15. P. 3538–3543.
7. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/Polymer Nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43. № 16. P. 6515–6530.
8. Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J.N. Development of Stiff, Strong, yet Tough Composites by the Addition of Solvent Exfoliated Graphene to Polyurethane // *Carbon*. 2010. V. 48. № 14. P. 4035–4041.
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Перколяционная модель усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // *Физика и механика материалов*. 2015. Т. 22. № 2. С. 101–106.
10. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 24. P. 8501–8517.
11. Vermant J., Ceccia S., Dolgovskij M.K., Maffettone P.L., Macosko C.W. Quantifying Dispersion of Layered Nanocomposites via Melt Rheology // *J. Rheol.* 2007. V. 51. № 3. P. 429–450.
12. Козлов Г.В., Кувшинова С.А., Долбин И.В., Койфман О.И. Сравнительный анализ усиления полимеров 2D-нанонаполнителями: органоглиной и нитридом бора // *Доклады АН*. 2018. Т. 479. № 2. С. 145–148.
13. Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N. Enhancing the Mechanical Properties of BN Nanosheet-Polymer Composites by Uniaxial Drawing // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 9. P. 4889–4895.
14. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
15. Козлов Г.В., Ризванова П.Г., Долбин И.В., Магомедов Г.М. Определение модуля упругости нанонаполнителя в матрице полимерных нанокомпозитов // *Известия ВУЗов. Физика*. 2019. Т. 62. № 1. С. 112–116.
16. Ризванова П.Г., Магомедов Г.М., Козлов Г.В., Долбин И.В. Локальная и пространственная структура нанонаполнителя в полимерной матрице и ее влияние на свойства нанокомпозитов // *Физика и химия обработки материалов*. 2019. № 3. С. 40–45.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОРИСТОГО СТЕКЛА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИАЛА ТЕЧЕНИЯ В ПЛОСКОМ КАПИЛЛЯРЕ

© 2023 г. Л. Э. Ермакова¹, А. С. Кузнецова^{1, 2, *}, Т. В. Антропова²¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2022 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 06.04.2023 г.

DOI: 10.31857/S0132665123600164, EDN: OABUXC

Одним из основных экспериментальных методов, позволяющих из измеренных для капиллярно-пористой системы величин рассчитать электрокинетический потенциал, является метод потенциала течения. В том случае, когда течение жидкости происходит в капилляре, стенки которого не являются пористыми (ионопроницаемыми), а радиус капилляра (или полуширина плоского капилляра) намного больше, чем толщина

диффузного слоя δ ($\delta = [(\epsilon\epsilon_0 RT)/F^2 \sum_i z_i^2 C_i]^{1/2}$, где ϵ , ϵ_0 — диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно, R — газовая постоянная, T — температура, z_i и C_i — заряды и молярные концентрации ионов, входящих в состав электролита. Для расчета электрокинетического потенциала (ζ) из величин потенциала течения (E_S) можно использовать хорошо известное уравнение Гельмгольца—Смолуховского [1, 2]:

$$\zeta = \eta \kappa E_S / \epsilon \epsilon_0 \Delta P, \quad (1)$$

где η — вязкость флюида, κ — удельная электропроводность раствора в капилляре, ϵ , ϵ_0 — относительная диэлектрическая проницаемость среды и диэлектрическая проницаемость вакуума соответственно, ΔP — разность давлений на концах капилляра.

Измерения потенциалов течения проводили в ячейке с регулируемым зазором Sup-PASS 3 для плоских образцов. Плоскопараллельный капилляр, в котором протекал равновесный раствор, формировался из двух пластин пористого стекла (ПС) 8В-НТ (3 М НСl) МИП, полученных путем выщелачивания монолитного натриевоборосиликатного стекла 3 М раствором соляной кислоты [3], размером $20 \times 10 \times 1$ (длина, ширина, толщина) мм. Перед измерениями пластины приводили в равновесие с раствором электролита заданной концентрации (10^{-1} – 10^{-3} М растворы NaCl, pH = 5.5 ± 0.1) и во влажном состоянии закрепляли в ячейке с помощью липкой ленты. В собранной ячейке пластины образуют плоский капилляр длиной 20 и шириной 10 мм. Зазор между пластинами (высота капилляра h), задаваемый микрометрическим винтом ячейки, составлял 100 ± 2 мкм. При такой высоте капилляра влиянием ионов двойного электрического слоя (ДЭС) на электропроводность раствора в капилляре (поверхностной проводимостью) можно пренебречь, так как максимальная толщина диффузного слоя не превышала 10 нм, то есть можно считать, что удельная электропроводность раство-

ра в капилляре k практически равна удельной электропроводности равновесного с капилляром объемного раствора κ_V .

Поскольку пористое стекло, приведенное в равновесие с раствором хлорида натрия, заполнено ионами электролита, оно является проводником, и это необходимо учитывать при анализе результатов измерений потенциалов течения. Учет влияния структуры и электропроводности пористых пластин, из которых состоят стенки плоскопараллельного капилляра, проводили с использованием подхода, развитого в [4, 5]. Сформированный в измерительной ячейке капилляр фактически состоит из трех параллельных проводников (стенки капилляра и разделяющий их слой раствора) одинаковой ширины b , тогда, предполагая, что стенки капилляра идентичны, его проводимость L (Ом^{-1}) можно записать в следующем виде:

$$L = \frac{S_{sol}}{l} \kappa_V + \frac{2S_{PG}}{l} \kappa_{PG}, \quad (2)$$

где l — длина капилляра, $S_{sol} = hb$ — площадь сечения слоя раствора между пластинами, $S_{PG} = h_{PG}b$ — площадь сечения пластины пористого стекла, κ_{PG} — удельная электропроводность пористого стекла.

Будем считать, что поровое пространство ПС представляет собой N цилиндрических пор одного радиуса r , расположенных под одинаковым углом к торцевым поверхностям пластин, и что длина пор равна Kl . Тогда величина K в рамках модели цилиндрических пор — это коэффициент извилистости, отражающий удлинение пути электрического тока (или жидкости) по пластине по сравнению с ее геометрической длиной. Количество пор N можно связать с объемной пористостью (отношение объема пор к объему пластины, равному lbh_{PG}) W , поскольку объем одной поры равен $\pi r^2 Kl$:

$$N = \frac{Wbh_{PG}}{\pi r^2 K}. \quad (3)$$

Также можно показать [6], что в рамках рассматриваемой модели $W\beta = K^2$, где β — коэффициент структурного сопротивления пористой пластины, отражающий вклад непроводящего скелета в электрическое сопротивление ПС. Удельная электропроводность пористого стекла κ_{PG} может быть выражена следующим образом:

$$\kappa_{PG} = \kappa_V \alpha / \beta, \quad (4)$$

где $\kappa = \kappa_V \alpha$, κ — удельная электропроводность раствора в порах, α — коэффициент эффективности [3, 7]. Тогда проводимость пористой стенки капилляра ($1/R_{PG}$), представляющей собой параллельное соединение N одинаковых проводников, с учетом уравнений (3, 4), принимает вид:

$$1/R_{PG} = N/R_l = N\kappa\pi r^2/Kl = bh_{PG}\kappa_V\alpha/l\beta. \quad (5)$$

Для проводимости капилляра в целом получим:

$$L = \frac{bh}{l} \kappa_V + \frac{2bh_{PG}\alpha}{l\beta} \kappa_V = \frac{b}{l} \kappa_V \left(h + 2\alpha \frac{h_{PG}}{\beta} \right). \quad (6)$$

Если предполагать, что ток течения I_S проходит только по центральной (растворной) части капилляра [4], то, с учетом проводимости его стенок, уравнение Гельмгольца—Смолуховского преобразуется к следующему виду:

$$\xi_e = \frac{\eta\kappa_V E_S}{\varepsilon\varepsilon_0 P} \left(1 + \frac{2h_{PG}\kappa_{PG}}{h\kappa_V} \right) = \frac{\eta\kappa_V E_S}{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta P} \left(1 + \frac{2h_{PG}\alpha}{h\beta} \right) \equiv \frac{\eta\kappa_V E_S}{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta P} (1 + B\alpha), \quad (7)$$

где ζ_e — электрокинетический потенциал поверхности пористой пластины, $B \equiv 2h_{PG}/h\beta$. При нулевой электропроводности стенок капилляра, то есть при стремлении β к бесконечности (или стремлении параметра B к нулю), что означает переход от пористого тела к сплошному, уравнение (7) сводится к уравнению (1) при равенстве удельных электропроводностей объемного раствора и раствора в капилляре ($\kappa_V = \kappa$).

Теперь предположим, что течение раствора по плоскопараллельному капилляру с пористыми стенками рассматривается с учетом прохождения тока течения не только по центральной растворной части, но и по поровому пространству стенок капилляра [5]. Ток течения по центральной части капилляра ($I_{S,h}$) и по обоим пористым стенкам ($I_{S,2PG}$) можно записать следующим образом:

$$I_{S,h} = -\varepsilon\varepsilon_0bh\zeta_e\Delta P/\eta\eta_i, \quad (8)$$

$$I_{S,2PG} = -2N\varepsilon\varepsilon_0\pi r^2\zeta_i\Delta P/K\eta = -2\varepsilon\varepsilon_0\zeta_i bh_{PG}\Delta P/\eta\eta\beta, \quad (9)$$

где ζ_i — “эффективный” электрокинетический потенциал поверхности поровых каналов [5]. Представим себе, что мы измеряем потенциал течения на самой пористой стенке плоского капилляра обычным методом — жидкость протекает по порам под действием внешнего давления. Тогда этот “эффективный” электрокинетический потенциал соответствует значению ζ , которое мы бы рассчитали по уравнению Гельмгольца—Смолуховского (1), не учитывающего перекрывания ДЭС в тонких порах, т.е. без учета влияния перекрывания ДЭС на измеряемую величину потенциала течения.

Используя уравнения (6), (8), (9), получим выражение для потенциала течения

$$E_S = \frac{-(I_{S,h} + I_{S,2PG})}{L} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\Delta P[\zeta_e h + 2\zeta_i(h_{PG}/\beta)]}{\eta\kappa_V[h + 2\alpha(h_{PG}/\beta)]}. \quad (10)$$

Используя параметр B , получим выражение для расчета электрокинетического потенциала пористой поверхности плоскопараллельного капилляра:

$$\zeta_e = \frac{\eta\kappa_VE_S}{\varepsilon\varepsilon_0\Delta P}(1 + B\alpha) - B\zeta_i. \quad (11)$$

Анализируя уравнение (11) видим, что при $B \rightarrow 0$ (непористые стенки плоскопараллельного капилляра) оно, так же, как и уравнение (7), сводится к обычному уравнению Гельмгольца—Смолуховского (1).

Результаты измерений параметров равновесных растворов хлорида натрия, электрокинетических характеристик плоскопараллельного капилляра и рассчитанные по обычному классическому уравнению Гельмгольца—Смолуховского величины электрокинетических потенциалов ζ_{AP} (каждое значение является усреднением 5–12 результатов, полученных в конкретной серии измерений на установке SurPASS 3) приведены в табл. 1. Коэффициенты корреляции полученных результатов (линейность зависимостей E_S — P) составляли более 0.99. Интервал температур, при которых проводили измерения, соответствовал $24 \pm 1^\circ\text{C}$. В этой же таблице приведены значения коэффициентов структурного сопротивления, коэффициентов эффективности и электрокинетических потенциалов ζ_i , найденных для мембран из пористого стекла 8В-НТ МИП, полученных из того же стекла, в то же время и в тех же условиях, что и пористые пластины, из которых формировали капилляр для измерений на установке SurPASS 3 [3]. Сопоставление величин электрокинетических потенциалов, найденных для плоскопараллельного капилляра с микропористыми стенками по различным уравнениям, представлено на рис. 1. Видно, что значения $|\zeta_{AP}|$, найденные без учета вклада пористых проводящих стенок капилляра в измеряемые величины потенциалов течения (зависимость 1), уменьшаются с разбавлением, что противоречит теоретическим представлениям о структуре ДЭС. Отметим, что такой же характер зависимости

Таблица 1. Экспериментальные результаты, полученные для плоскопараллельного капилляра и микропористой мембраны 8В-НТ (3 М НСl) МИП в растворах NaCl (объемная пористость образцов ПС W составляла 0.24)

С, М	рН	$\kappa_{\text{ом}}^{-1} \kappa_{\text{м}}^{-1}$	$\eta \times 10^4$, Па с	ϵ	$-E_S/P \times 10^8$, В/Па	$-\zeta_{AP}$, мВ	β из ζ_i	α	$-\zeta_i$, мВ
0.1	5.61	9.210×10^{-1}	9.16	78.80	1.06	12.2	26.68	1.0	1.54
0.1	5.60	9.620×10^{-1}	9.17	78.82	1.01	13.4	26.68	1.0	1.54
0.01	5.44	1.132×10^{-1}	8.95	78.44	8.49	12.4	26.42	1.96	1.71
0.01	5.45	1.214×10^{-1}	8.37	78.20	8.37	12.8	26.42	1.96	1.71
0.001	5.43	1.247×10^{-2}	9.30	79.03	31.34	5.3	24.24	7.16	1.07
0.001	5.45	1.314×10^{-2}	9.06	78.67	31.10	5.3	24.24	7.16	1.07

электрокинетического потенциала от концентрации индифферентного электролита наблюдается и для величин ζ , найденных для мембран из пористого стекла без влияния перекрывания ДЭС в капиллярах и поверхностной проводимости на величины потенциалов течения [8, 9]. Учет проводимости пористых стенок плоскопараллельного капилляра (зависимость 2) приводит к обычно наблюдающемуся для микропористых стекол типу зависимости $\zeta_e - \lg C$. Отметим также, что учет тока течения по пористым стенкам капилляра (зависимость 3) оказывает несущественное влияние на величины электрокинетического потенциала ζ_e , поскольку токи течения в нанопорах стенок и значения электрокинетических потенциалов ζ_i малы (табл. 1). Это связано с высокой степенью перекрывания ДЭС в нанопорах ПС 8В-НТ (3 М НСl) МИП, средний радиус которых составляет 2.3 нм [3], во всей исследованной области концентраций растворов NaCl.

Сопоставление результатов определения электрокинетических потенциалов для различных кремнеземных материалов приведено на рис. 2. Видно, что для микропористого стекла 8В-НТ при концентрациях растворов NaCl $C \leq 10^{-2}$ М значения ζ_e (зависимость 3) близки как к величинам электрокинетических потенциалов, найденных для мембран ПС 8В-НТ (3 М НСl) МИП (зависимость 1), так и к значениям электрокинетических потенциалов, найденным для пористых частиц стекла ПС 8В-НТ (3 М НСl) МИП методом микроэлектрофореза с учетом того, что частица является пористой [10]. Зависимости 4 и 5 получены для плоскопараллельных капилляров, сформированных из различных образцов кварцевого стекла с 14 классом полировки, высоты капилляров составляли 50 [12] и 60 [11] мкм. Более высокие значения $|\zeta|$ -потенциалов для кварцевого стекла, которое контактировало с электролитом в течение непродолжительного времени, обычно связывают с практическим отсутствием на поверхности ионопроницаемого гель-слоя. Для микропористых стекол наличие гель-слоев на поверхности поровых каналов определяется тем, что в порах содержится вторичный кремнезем, наличие которого снижает величины электрокинетически подвижного заряда и, следовательно, значения $|\zeta|$. Кроме того, следует учитывать вероятность уменьшения абсолютной величины поверхностного заряда микропористого материала вследствие влияния перекрывания ДЭС [13], что также приведет к снижению величин $|\zeta|$ в разбавленных растворах. В 0.1 М растворе NaCl оказалось, что величина электрокинетического потенциала пористой поверхности плоскопараллельного капилляра сближается со значениями, найденным для сплошной поверхности. Для проверки наблюдающихся закономерностей необходимы дальнейшие исследования концентрационных зависимостей электрокинетического потенциала при фиксированном смещении от изоэлектрической точки (величины рН при которой величина ζ для данной поверхности равна 0).

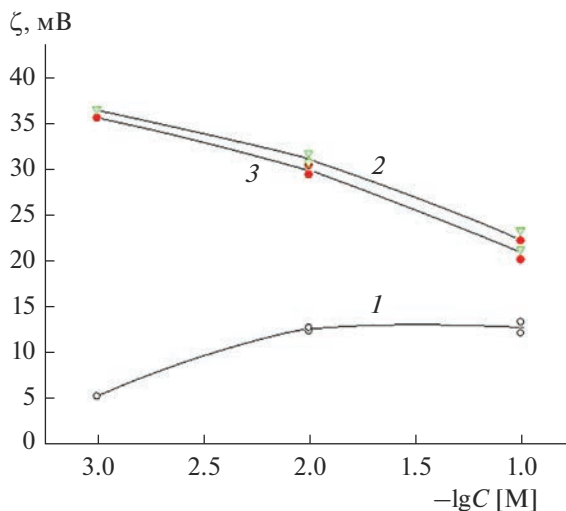


Рис. 1. Зависимости электрокинетического потенциала поверхности пористых пластин 8В-НТ (3 М НСl) МИП в растворах NaCl: 1 – ζ_{AP} ; 2 – ζ_e , рассчитанные по уравнению (7); 3 – ζ_e , рассчитанные по уравнению (11).

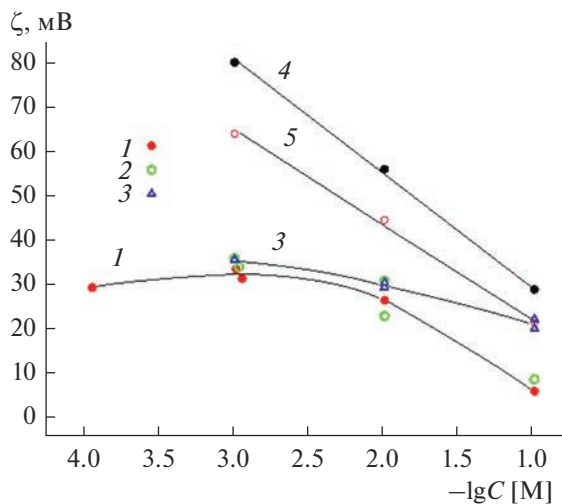


Рис. 2. Электрокинетические потенциалы силикатных материалов в растворах NaCl в нейтральной области pH: 1 – мембрана 8В-НТ (3 М НСl) МИП, метод потенциала течения [3]; 2 – частицы ПС 8В-НТ (3 М НСl), метод микроэлектрофореза – [9] и настоящая работа; 3 – величины ζ_e для пористых пластин 8В-НТ (3 М НСl) МИП, рассчитанные по уравнению (10); 4 – плоскопараллельный капилляр из кварцевого стекла, метод потенциала течения [11]; 5 – плоскопараллельный капилляр из кварцевого стекла, метод потенциала течения [12].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-03-00544а. В части подготовки образцов микропористого стекла 8В-НТ работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hunter R.J. Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications; Academic Press: N.Y., 1981.
2. Lyklema J. Fundamentals of Interface and Colloid Science, vol. 2. San Diego: Academic Press, 2001.
3. Кузнецова А.С., Ермакова Л.Э., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Влияние термической обработки микропористого стекла на его структурные и электроповерхностные характеристики // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 3. С. 262–271. [Kuznetsova A.S., Ermakova L.E., Anfimova I.N., Antropova T.V. Effect of Heat Treatment of Microporous Glass on Its Structural and Electro-surface Characteristics // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 48. № 3. P. 180–186].
4. Yaroshchuk A., Ribitsch V. Role of Channel Wall Conductance in the Determination of ζ -Potential from Electrokinetic Measurements // Langmuir. 2002. V. 18. № 6. P. 2036–2038.
5. Yaroshchuk A., Luxbacher T. Interpretation of Electrokinetic Measurements with Porous Films: Role of Electric Conductance and Streaming Current within Porous Structure // Langmuir. 2010. V. 26. № 13. P. 10882–10889.
6. Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н. Структурные параметры мембран из пористого стекла в водных растворах электролитов, содержащих однозарядные (Na^+ , K^+) и трехзарядные (Fe^{3+}) катионы // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 346–360. [Ermakova L.E., Antropova T.V., Volkova A.V., Kuznetsova A.S., Grinkevich E.A., Anfimova I.N. Structural Parameters of Membranes from Porous Glass in Aqueous Solutions of Electrolytes, Containing Singly-Charged (Na^+ , K^+) and Triple-Charged (Fe^{3+}) Cations // Glass Physics and Chemistry. 2018. V. 44. № 4. P. 269–278].
7. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Муртузалиева Ф.Г. Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах KNO_3 . 1. Структурные и электрокинетические характеристики мембран // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 5. С. 594–601. [Ermakova L.E., Volkova A.V., Antropova T.V., Murtuzaliev F.G. Colloido-Chemical Characteristics of Porous Glasses with Different Compositions in KNO_3 Solutions. 1. Structural and Electrokinetic Characteristics of Membranes // Colloid J. 2014. V. 76. № 5. P. 546–552].
8. Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V. Structural and electro-surface properties of iron-containing nanoporous glasses in KNO_3 solutions // Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects. 2019. V. 576. P. 91–102.
9. Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В. Структурные и электроповерхностные свойства железосодержащих пористых стекол в растворах NaCl . II. Поверхностный заряд и электрокинетический потенциал пористых стекол // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 3. С. 306–316. [Ermakova L.E., Grinkevich E.A., Volkova A.V., Kuznetsova A.S., Kurilenko L.N., Antropova T.V. Structural and Electro-surface Properties of Iron-Containing Porous Glasses in NaCl Solutions. II. Surface Charge and Electrokinetic Potential of Porous Glasses // Colloid J. 2019. V. 81. № 3. P. 235–244].
10. Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Жуков А.Н. Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах KNO_3 . 2. Электроповерхностные характеристики частиц пористого стекла // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. № 3. С. 302–310. [Ermakova L.E., Volkova A.V., Antropova T.V., Zhukov A.N. Colloido-Chemical Characteristics of Porous Glasses with Different Compositions in KNO_3 Solutions. 2. Electro-surface Characteristics of Porous Glass Particles // Colloid J. 2015. V. 77. № 3. P. 283–291].
11. Богданова Н.Ф., Сидорова М.П., Ермакова Л.Э., Савина И.А. Электрокинетические характеристики плавленого кварца в растворах 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1-зарядных электролитов // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 4. С. 452–459. [Bogdanova N.F., Sidorova M.P., Ermakova L.E., Savina I.A. Electrokinetic characteristics of fused quartz in solutions of 1 : 1, 2 : 1, and 3 : 1 electrolytes. Colloid J. of the Russian Academy of Sciences. 1997. V. 59. № 4. P. 418–424].
12. Ermakova L., Sidorova M., Bogdanova N., Klebanov A. Electrokinetic and adsorption characteristics of (hydr)oxides and oxide nanostructures in 1 : 1 electrolytes // Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects. 2001. V. 192. P. 337–348.
13. Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Сидорова М.П. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах различного состава // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 8. [Volkova A.V., Ermakova L.E., Antropova T.V., Sidorova M.P. Adsorption of Potential Determining Ions on Porous Glasses of Different Compositions // Colloid J. 2010. V. 72. P. 6].