

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА

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



ТОМ 49

№ 3

2023

- Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры-прекурсоры K3, K4, K5, K7, K8 для самосборки кристаллических структур $\text{Lu}_{66}\text{Te}_{24}\text{-}m\text{C90}$, $\text{Te}_4\text{Lu}_{28}\text{-}o\text{C32}$, $\text{Lu}_3(\text{TeLu}_3)\text{Lu}_2\text{-}h\text{P9}$ и $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-}c\text{F8}$ 223
В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин
- Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: кластеры-прекурсоры K4, K5, K9 для самосборки кристаллических структур $\text{Zr}_{72}\text{P}_{36}\text{-}o\text{S108}$, $\text{Zr}_{18}\text{Ni}_{22}\text{-}t\text{I40}$, $\text{Zr}_4\text{Ni}_4\text{-}o\text{S8}$ 235
В. Я. Шевченко, Г. Д. Илюшин
- Зависимость нелинейного показателя преломления лазерных и оптических стекол от их оптических постоянных 247
В. И. Арбузов
- Твердые углеродные продукты распада изобутана в лазерной плазме 254
А. В. Поволоцкий, Т. И. Шеремет, Ю. С. Тверьянович
- Вязкость, свободная энергия активации и температура стеклования калиевообратных расплавов $\text{K}_2\text{O}\text{-}\text{B}_2\text{O}_3$ 267
А. А. Хохряков, М. А. Самойлова, В. В. Рябов, Л. Б. Ведмидь, С. Ю. Мельчаков
- Синтез и исследование новых стеклообразных материалов с двумя магнитными подсистемами (Fe_3O_4 и Mn_xO_y) 276
О. А. Пшенко, Т. В. Антропова, Л. Н. Куриленко, И. Г. Полякова, И. Н. Анфимова
- Исследование резистивных свойств свинцовосиликатных стекол после химического воздействия 287
О. Г. Аиухотов, И. Б. Аиухотова, Т. Т. Магкоев
- Моделирование расплавов SiO_2 и процессов образования стекол методом молекулярной динамики 294
А. С. Мысовский, А. С. Паклин
- Формирование волноводных слоев на поверхности стекла К-8, полученных терморadiационным ионным обменом 313
Иззатилло Нуритдинов, Аъзамкул Анорбоевич Эшибеков, Бекзод Нуриддинович Туйманов
- Синтез и характеристика керамики $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(2-x)}\text{F}_4$, активированной вольфрамом 323
В. М. Лисицын, Д. А. Мусаханов, Т. Г. Коржнева, А. В. Стрелкова, Л. А. Лисицына, М. Г. Голковский, А. М. Жунусбеков, Ж. Т. Карипбаев, А. Л. Козловский
- Механоактивация клиноптилолитов с гидрофосфатами натрия и аммония для улучшения их электрофизических свойств 330
О. Н. Дабижга, Т. П. Солобова, Т. В. Хамова, О. А. Шилова
- Исследование реакционно-спеченных материалов $\text{B}_4\text{C}\text{-}\text{SiC}$, полученных методом горячего шликерного литья 346
А. Н. Беляков, М. А. Марков, А. Н. Чекуряев, А. Д. Быкова, Д. А. Дюскина, С. Н. Перевислов
- Влияние температурно-временных параметров на структуру и свойства стеклокерамических композитов на основе дисилицида молибдена 357
Д. В. Коловертнов, И. Б. Баньковская, М. В. Сазонова

Влияние введения детонационных наноалмазов на физико-механические характеристики термоэластопласта

*М. В. Тимошенко, С. В. Балабанов, М. М. Сычев, К. С. Кошечая,
В. Ю. Долматов, В. П. Бритов*

363

Разупорядочение и превращение селенида свинца в эффективный сегнетоэлектрик на основе селенита свинца

В. В. Томаев, А. Г. Сырков, М. М. Сычев

369

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K3$, $K4$, $K5$, $K7$, $K8$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $\text{Lu}_{66}\text{Te}_{24}\text{-}mC90$,
 $\text{Te}_4\text{Lu}_{28}\text{-}oC32$, $\text{Lu}_3(\text{TeLu}_3)\text{Lu}_2\text{-}hP9$ И $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-}cF8$**

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

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

²Научно-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 19.12.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинационно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-}oF8$ ($Fm\text{-}3m$, $V = 211.0 \text{ \AA}^3$), $\text{Te}_4\text{Lu}_{28}\text{-}oC32$ ($Cmcm$, $V = 908.3 \text{ \AA}^3$), $\text{Lu}_3(\text{TeLu}_3)\text{Lu}_2\text{-}hP9$ ($P\text{-}62m$, $V = 908.3 \text{ \AA}^3$), $\text{Lu}_{66}\text{Te}_{24}\text{-}mC90$ ($C12/m1$, $V = 2467.2 \text{ \AA}^3$). Для кристаллической структуры $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-}oF8$ установлены кластеры-прекурсоры $K8 = 0@Te_4Lu_4$ с симметрией $\text{-}43m$, для $\text{Te}_4\text{Lu}_{28}\text{-}oC32$ – тетраэдрические кластеры-прекурсоры $K4 = 0@Lu_4$ и $K4 = 0@TeLu_3$ с симметрией 2 и m , для $\text{Lu}_3(\text{TeLu}_3)\text{Lu}_2$ – кластеры-прекурсоры $K7 = 0@Lu_3(\text{TeLu}_3)$ с симметрией $3m$ и спейсеры Lu. Для кристаллической структуры $\text{Lu}_{66}\text{Te}_{24}\text{-}mC90$ установлены кластеры-прекурсоры в виде пирамиды $K5 = 0@Lu_5$ с симметрией 2, тетраэдры $K4 = 0@Lu_4$ с симметрией 2, тетраэдры $K4 = 0@TeLu_3$ и тетраэдры $K4 = 0@TeLu_2$, и кольца $K3 = 0@TeLu_2$, участвуют в образовании супракластеров-тримеров. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → → слой → каркас.

Ключевые слова: интерметаллиды $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-}oF8$, $\text{Te}_4\text{Lu}_{28}\text{-}oC32$, $\text{Lu}_3(\text{TeLu}_3)\text{Lu}_2\text{-}hP9$ и $\text{Lu}_{66}\text{Te}_{24}\text{-}mC90$, самосборка кристаллической структуры, кластеры-прекурсоры $K3$, $K4$, $K5$, $K7$, $K8$

DOI: 10.31857/S0132665122600947, **EDN:** SLCWBB

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $A\text{-}T$ ($T = \text{Se}, \text{Te}$) установлено образование 623 селенидов и 614 теллуридов A_xT_y с атомами $A = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{U}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, лантанидами $Ln = \text{La}\text{-}\text{Lu}$ [1, 2]. Наиболее многочисленным является кристаллохимическое семейство $A_2T_2\text{-}cF8$ с пр. группой $Fm\text{-}3m$, насчитывающее 36 селенидов и 37 теллуридов.

В системе $\text{Lu}\text{-}\text{Te}$ (табл.1) интерметаллиды $\text{LuTe}_3\text{-}oC16$ [3], $\text{LuTe}_2\text{-}tP6$ [3], $\text{Lu}_2\text{Te}_3\text{-}oF80$ [4] и $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-}cF8$ [5] имеют кристаллохимических аналогов среди интерметаллидов Sc_xTe_y (табл. 2, [9–14]) и интерметаллидов Y_xTe_y (табл. 3, [15–17]) и среди других интерметаллидов с большими атомами A .

Таблица 1. Система Lu–Te. Кристаллографические данные

Соединение	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки в Å, угол в градусах	$V, \text{Å}^3$
LuTe ₃ -oC16 [3]	<i>Cmcm</i>	4.277, 25.137, 4.278	459.9
LuTe ₂ -tP6 [3]	<i>P4/nmm</i>	4.222, 4.222, 8.807	157.0
Lu ₂ Te ₃ -oF80 [4]	<i>Fddd</i>	12.022, 8.499, 25.497	2605.2
Lu ₄ Te ₄ -cF8 [5]	<i>Fm-3m</i>	5.953, 5.953, 5.953	211.0
Lu ₈ Te- <i>hP9</i> [6]	<i>P-62m</i>	9.000, 9.000, 3.687	258.6
Te ₄ Lu ₂₈ -oC32 [6]	<i>Cmcm</i>	3.742, 12.278, 19.770	908.3
Lu ₆₆ Te ₂₄ -mC90 [7]	<i>C12/m1</i>	30.412, 3.950, 21.073, 102.96	2467.2
Lu- <i>cI2</i> [8]	<i>Im-3m</i>	3.900, 3.900, 3.900	59.32

Таблица 2. Система Sc–Te. Кристаллографические данные

Соединение	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки в Å, угол в градусах	$V, \text{Å}^3$
Sc ₂ Te ₃ -oF80 [10]	<i>Fddd</i>	8.222, 11.629, 24.608	2353.0
Sc ₄ Te ₄ -cF8 [1]	<i>Fm-3m</i>	5.817, 5.817, 5.817	196.8
ScTe- <i>hP4</i> [1]	<i>P6₃/mmc</i>	4.130, 4.130, 6.749	99.7
ScTe- <i>hP8</i> [11]	<i>P6₃/mmc</i>	4.097, 4.097, 13.602	197.7
Sc ₂ Te- <i>oP36</i> [12]	<i>Pnma</i>	20.178, 3.919, 10.675	844.1
Sc ₈ Te ₃ -mC88 [13]	<i>C12/m1</i>	28.842, 3.852, 22.352, 122.51	2094.0
Sc ₉ Te ₂ -oC88 [14]	<i>Cmc2₁</i>	7.758, 15.654, 17.283	2098.8

Три кристаллические структуры Te₄Lu₂₈-oC32 (TeLu₇, *Cmcm*, $V = 908.3 \text{ Å}^3$) [6], Lu₃(TeLu₃)Lu₂-*hP9* (TeLu₈, *P-62m*, $V = 908.3 \text{ Å}^3$) [6], Lu₆₆Te₂₄-mC90 (Lu₁₁Te₄, *C12/m1*, $V = 2467.2 \text{ Å}^3$) [7] не имеют кристаллохимических аналогов.

Кристаллические структуры TeLu₇-oC32 и TeLu₈-*hP9* рассмотрены в [6] как новые варианты замещения атомов в металлическом литеции Lu [8].

Кристаллическая структура Lu₆₆Te₂₄-mC90 в [7] интерпретирована как слоистая и проведено ее сравнение со слоистыми структурами Sc₈Te₃-mC88 [13] и Ti₁₁Se₄-mS90 [18].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур Lu₂Te₂-cF8, TeLu₇-oC32, TeLu₈-*hP9*, Lu₆₆Te₂₄-mC90. Установлены кластеры-прекурсоры *K3*, *K4*, *K5*, *K7*, *K8* участвующие в сборке кристаллических

Таблица 3. Система Y–Te. Кристаллографические данные

Соединение	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки в Å	$V, \text{Å}^3$
YTe ₃ -oC16 [15]	<i>Cmcm</i>	4.303, 25.490, 4.303	472.0
YTe ₂ -tP6 [3]	<i>P4/nmm</i>	4.291, 4.291, 8.912	164.1
Y ₂ Te ₃ -oF80 [4]	<i>Fddd</i>	12.228, 8.645, 25.935	2741.6
YTe-cF8 [16]	<i>Fm-3m</i>	6.095, 6.095, 6.095	226.4
Y ₇ Te ₂ -oP36 [17]	<i>Pnma</i>	21.328, 4.056, 11.401	986.3

Таблица 4. Lu₄Te₄-*cF8*. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Te1	6 Lu	6	50	138	296	404
Lu1	6Te + 12Lu	18	74	170	306	482

Таблица 5. Te₄Lu₂₈-*oC32*. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Te1	2Te + 9Lu	11	42	93	176	279
Lu1	1Te + 11Lu	12	45	105	183	291
Lu2	2Te + 11Lu	13	46	102	182	287
Lu3	12Lu	12	47	103	185	290
Lu4	3Te + Lu1	13	46	99	188	289

структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [19–23] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [24], 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 Lu₄Te₄-*cF8*, Te₄Lu₂₈-*oC32*, Lu₃(TeLu₃)Lu₂-*hP9*, Lu₆₆Te₂₄-*mC90*, приведены в табл. 4–7.

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 высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

СИММЕТРИЙНЫЙ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ КОД (ПРОГРАММА) САМОСБОРКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографи-

Таблица 6. $\text{TeLu}_8\text{-}hP9$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Te1	2Te + 9Lu	11	41	110	191	305
Lu1	2Te + 12Lu	14	50	114	198	314
Lu2	1Te + 12Lu	13	49	112	201	311
Lu3	11Lu	11	47	104	197	311

Таблица 7. $\text{Lu}_{66}\text{Te}_{24}\text{-}mC90$. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Te1	4Te + 8Lu	12	47	107	200	316
Te2	2Te + 9Lu	11	47	106	197	319
Te3	4Te + 7Lu	11	46	108	200	320
Te4	5Te + 7Lu	12	45	114	200	331
Te5	3Te + 9Lu	12	46	109	210	336
Te6	4Te + 8Lu	12	44	106	201	317
Lu1	4Te + 10Lu	14	52	116	207	337
Lu2	3Te + 10Lu	13	51	111	207	338
Lu3	5Te + 12Lu	17	55	119	212	336
Lu4	3Te + 11Lu	14	51	117	209	339
Lu5	4Te + 11Lu	15	55	118	207	342
Lu6	2Te + 12Lu	14	57	123	227	348
Lu7	1Te + 13Lu	14	53	130	238	356
Lu8	4Te + 10Lu	14	50	121	216	340
Lu9	4Te + 10Lu	14	50	118	209	337
Lu10	4Te + 9Lu	13	54	122	219	347
Lu11	2Te + 12Lu	14	54	118	215	331
Lu12	3Te + 11Lu	14	53	118	214	339
Lu13	2Te + 12Lu	14	51	117	208	336
Lu14	1Te + 13Lu	14	50	119	217	343
Lu15	4Te + 11Lu	15	51	118	216	340
Lu16	2Te + 12Lu	14	52	114	208	335
Lu17	14Lu	14	52	112	204	328

ческом 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 $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-oF8}$

Пространственная группа $Fm-3m$ (no. 225) характеризуется набором элементов с точечной симметрией $g = m-3m, -43m, mmm$ и др. Индекс Пирсона соответствует $cF8$, т.е. в элементарной ячейке находится 8-ми атомный кластер $K8$. Атомы Lu и Te занимают позиции $4a$ (0, 0, 0) и $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) с симметрией $m-3m$.

Кластер-прекурсор $K8 = 0@Te_4(Lu_4)$ представляет собой тетраэдр Lu_4 на гранях которого находятся атомы Te (рис. 1). Длины связей атомов Lu—Lu в тетраэдре 4.209 Å и Lu—Te = 3×2.977 Å (рис. 1). В локальном окружении атома Te находятся 6 атомов Lu, атома Lu — 12 атомов Lu и 6Te (табл. 5).

В элементарной ячейке $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-oF8}$ находится один атомный кластер $K8$. Центр кластера расположен в позиции $8c$ (1/4, 1/4, 3/4) с симметрией $-43m$.

Первичная цепь S_3^1 . Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания кластеро-прекурсоров $K8 + K8$ с индексом связности $P_c = 8$.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя $S_3^2 = S_3^1 + S_3^1$ происходит связыванием параллельно расположенных цепей. При связывании первичных цепей индекс связности $P_c = 8 + 8 + 2$ (рис. 1).

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при упаковке (без сдвига) микрослоев. Расстояние между микрослоями соответствует значению параметра кубической ячейки.

Кристаллическая структура $\text{Te}_4\text{Lu}_{28}\text{-oC32}$

В элементарной ячейке $\text{Te}_4\text{Lu}_{28}$ находятся 32 атома. В локальном окружении атома Te находятся 11 атомов (2Te + 9Lu), атома Lu1 находятся 12 атомов (1Te + 11Lu), атома Lu2 находятся 13 (2Te + 11Lu), атома Lu3 — 12 Lu, атома Lu4 — 3Te + 10Lu (табл. 5). Длины связей атомов в кристаллической структуре приведены на рис. 2, 3.

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки 4-атомных тетраэдрических кластеро-прекурсоров $K4(2) = 0@Lu_4$ и $K4(m) = 0@TeLu_3$ с симметрией 2 и m (рис.2).

Первичная цепь S_3^1 . Самосборка первичных цепей из кластеро-прекурсоров $K4(2)$ и $K4(m)$ происходит в направлении кратчайшей оси a с индексом связанности кластеро-прекурсоров $P_c = 8$ (равному числу связей: 1 Te—Te + 7 Lu—Lu) и 8 Lu—Lu (рис. 3). Расстояние между центрами кластеро-прекурсоров $K4(2)$ и $K4(m)$ соответствует значению вектора трансляции $a = 3.742$ Å.

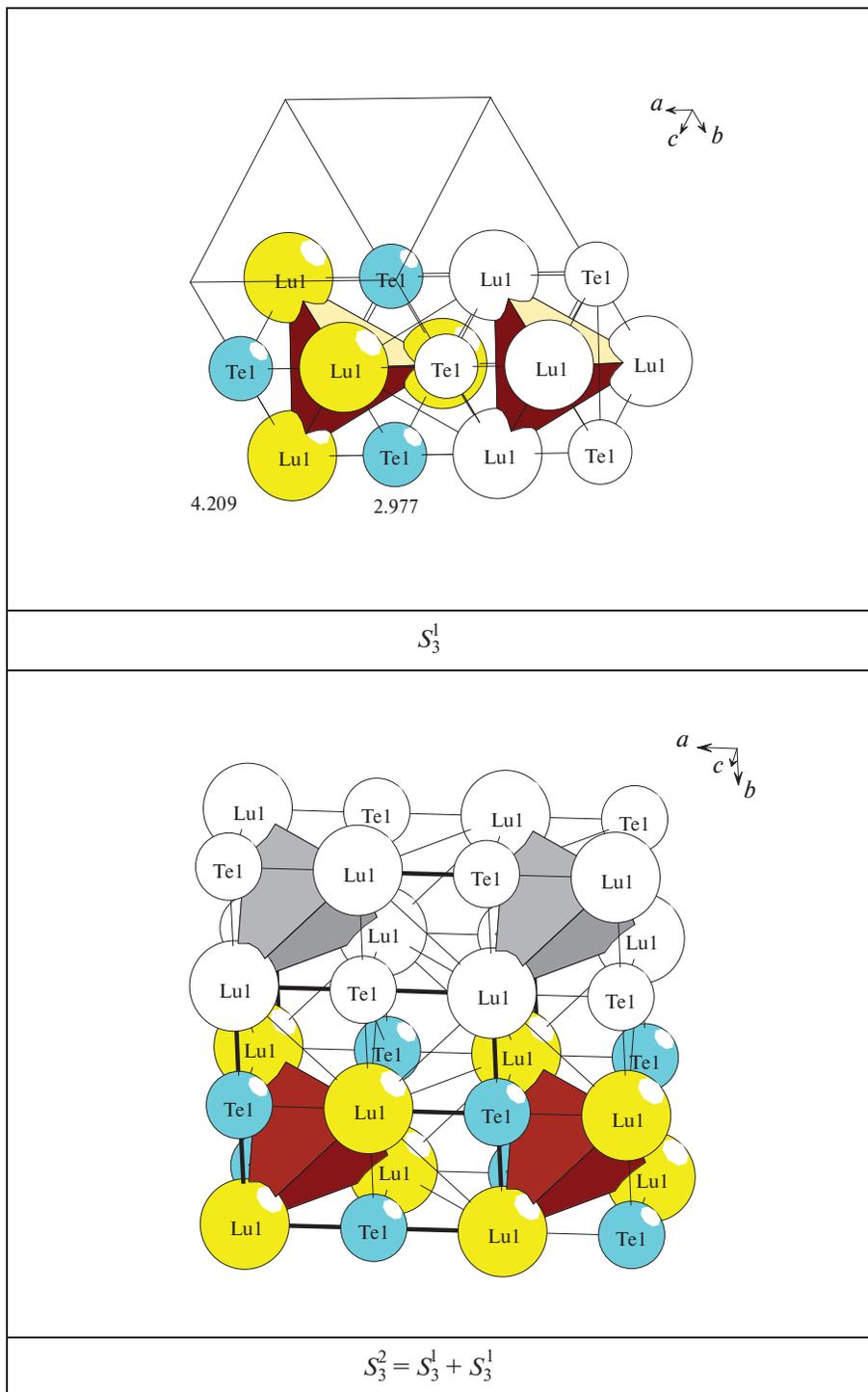
Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании первичных цепей в плоскости элементами симметрии $g = -1$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_3^2 в направлении оси X (рис. 3).

Кристаллическая структура $\text{Lu}_3(\text{TeLu}_3)\text{Lu}_2\text{-hP9}$

В элементарной ячейке $\text{Lu}_3(\text{TeLu}_3)\text{Lu}_2$ находятся 9 атомы. В локальном окружении атома Te находятся 11 атомов (2Te + 9Lu), атома Lu1 находятся 15 атомов (2Te + 10Lu), атома Lu2 — 13 (1Te + 12Lu), атома Lu3 — 11Lu (табл. 6). Длины связей атомов в кристаллической структуре приведены на рис. 4.

Рассматривается вариант самосборки кристаллической структуры из образующих упаковки 7-атомных кластеро-прекурсоров $K7 = 0Lu_3(\text{TeLu}_3)$ с участием атомов-спейсеров Lu2 (рис. 4).

Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Te}_4\text{Lu}_4\text{-cF8}$.

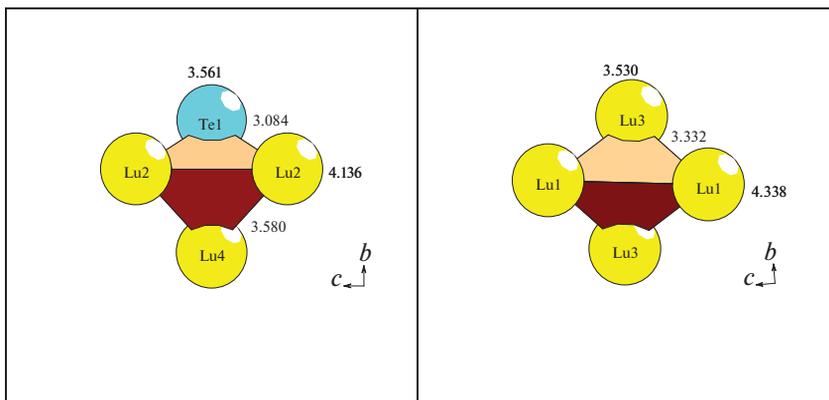


Рис. 2. Кристаллическая структура Lu7Te-*c*C32.

Кластер-прекурсор. Центр кластера-прекурсора *K7* находится в частной позиции $2c$ (0, 0, 1/8) с симметрией $g = 3m$ (рис. 4). На трех гранях тетраэдра TeLu₃ расположены большие атомы Lu2 (с КЧ = 15), образующие связи с атомом Te и двумя атомами Lu1. Атомы-спейсеры Lu3 связаны с атомами Lu1 и Lu2.

Первичная цепь S₃¹. Самосборка первичных цепей из кластеров *K7* происходит в направлении кратчайшей оси *Z* с индексом связанности кластеров $P_c = 9$ (рис. 4). Атомы-спейсеры Lu3, расположенные между кластерами *K7*, увеличивают индекс связанности кластеров P_c до $9 + 4 = 13$ (рис. 4). Расстояние между центрами кластеров *K7* соответствует значению вектора трансляции $c = 3.687 \text{ \AA}$.

Самосборка слоя S₃². Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости *XZ* (рис. 4). Расстояние между центрами кластеров *K7* из соседних цепей в направлении осей *X* соответствует значению вектора трансляции $a = 9.000 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S₃³. Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_3^2 (рис. 4). Многократная 3D-конденсация микрокаркаса из восьми кластеров-прекурсоров приводит к самосборке макрокристаллической структуры.

Кристаллическая структура Lu₆₆Te₂₄-*m*C90

Пространственная группа $C12/m1$ (№ 12) с симметрией частных позиций $2/m$ (2a, 2b, 2c, 2d), -1 (4e, 4f), 2 (4g, 4h), m (4i).

В элементарной ячейке Lu₆₆Te₂₄-*m*C90 находятся 90 атомов.

Установлены значения КЧ атомов Te равные 11 (2 атома) и 12 (4 атома), и КЧ атомов Lu равные 13 (2 атома), 14 (12 атомов), 15 (2 атома), 17 (1 атом) (табл. 7).

Из 23 кристаллографически независимых атомов, только атом Lu17 занимает позицию 2a (0,0,0) с симметрией $2/m$, все остальные – 16 атомов Lu и 6 атомов Te находятся в плоскостях *m* в позиции 4i (x, 0, z).

Определены 7 кристаллографически независимых полиэдров в виде пирамиды $K5(2) = 0@Lu_5$ с симметрией 2, тетраэдра $K4(2) = 0@Lu_4$ с симметрией 2, тетраэдра $K4-1 = 0@TeLu_3$, тетраэдра $K4-2 = 0@TeLu_3$, тетраэдра $K4-3 = 0@Te_2Lu_2$, тройных колец $K3-1 = @TeLu_2$ и $K3-2 = @TeLu_2$ (рис. 5).

Выделены супраполиэдрические кластеры – тримеры – образованные из трех кластеров (рис. 5):

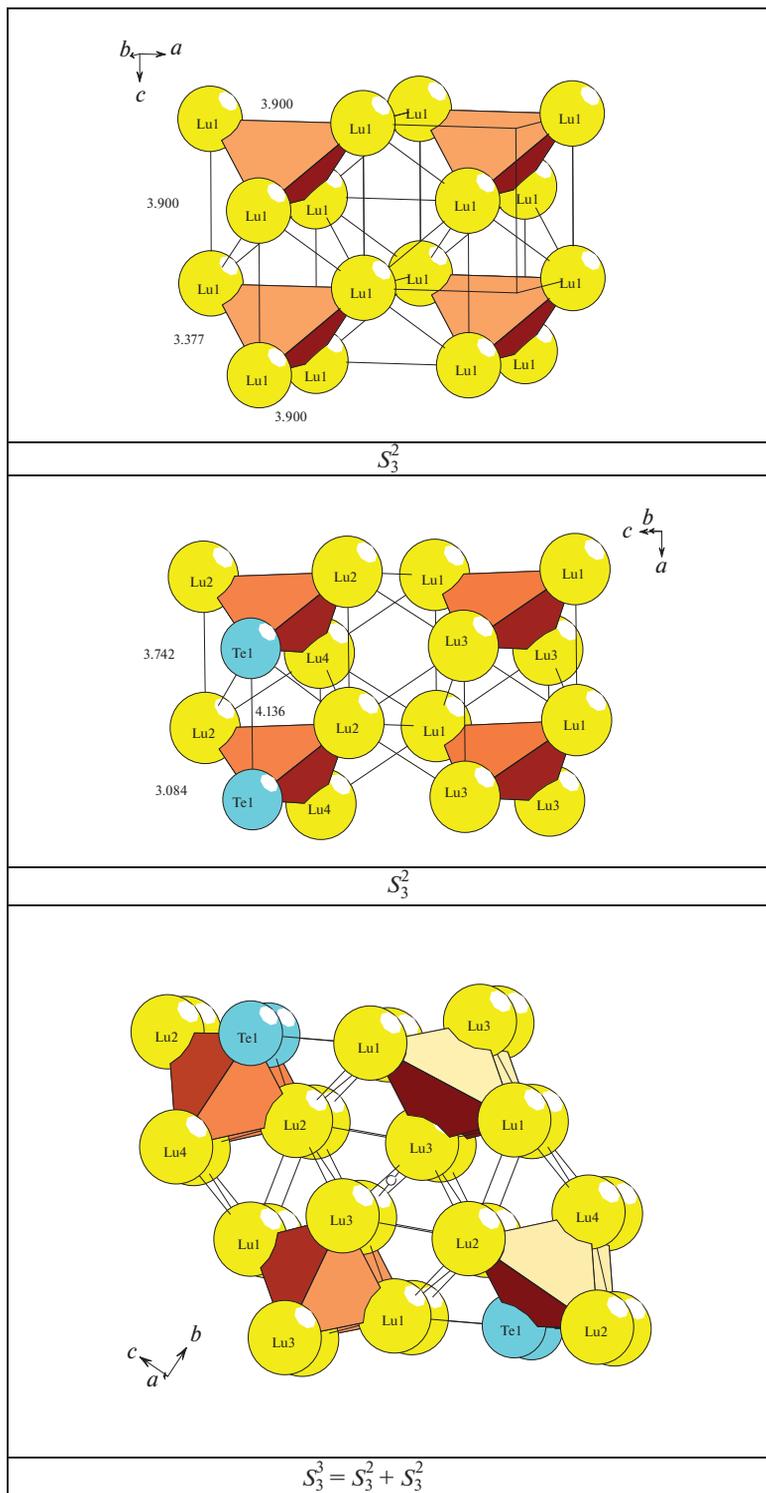


Рис. 3. Кристаллическая структура Lu₇Te-cC₃₂ и Lu-cI₂.

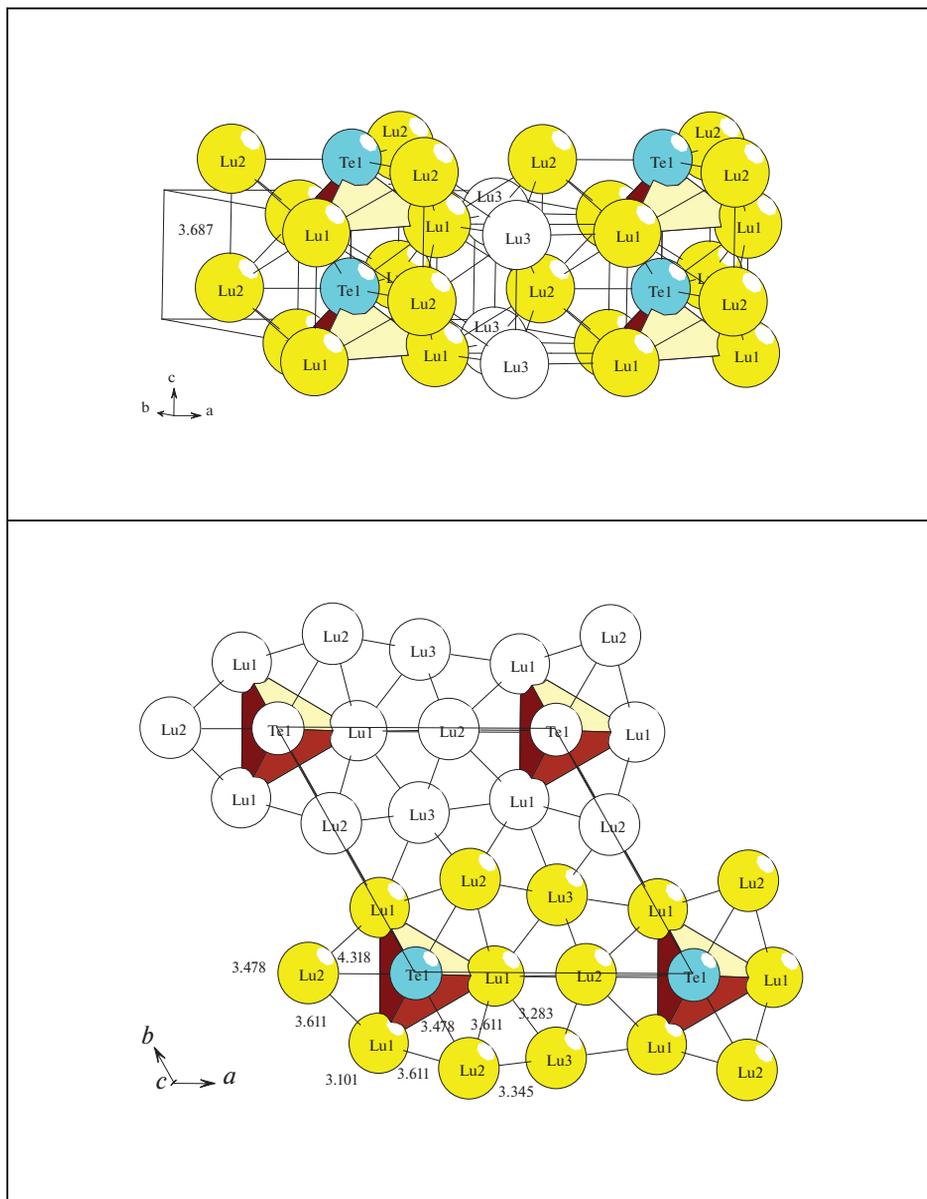


Рис. 4. Кристаллическая структура $\text{Lu}_3(\text{TeLu}_3)\text{P}_2\text{-hP9}$. Слой (сверху) и каркас (снизу).

SSU-1 = пирамида $0@Lu_5$ + 2 кольца $@TeLu_2$,

SSU-2 = тетраэдр $0@Lu_4$ + 2 кольца $@TeLu_2$,

SSU-3 = 2 тетраэдра $0@TeLu_3$ + тетраэдр $0@Te_2Lu_2$

SSU-4 = 2 тетраэдра $0@TeLu_3$ + тетраэдр $0@Te_2Lu_2$.

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании тримеров в плоскости XZ (рис. 5). Удвоенное расстояние между центром пирамиды $0@Lu_5$ и

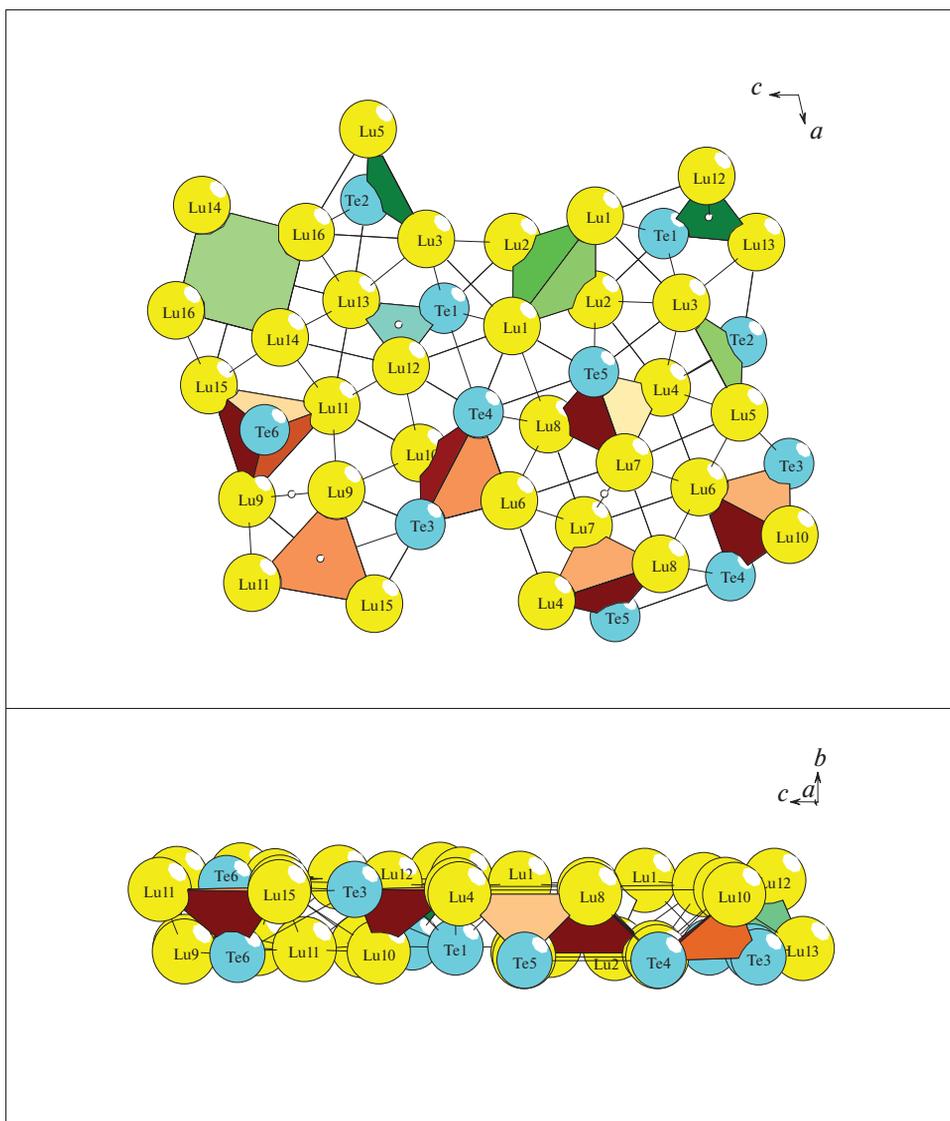


Рис. 5. Кристаллическая структура $\text{Lu}_{66}\text{Te}_{24}\text{-}m\text{C}90$. Слой.

центром тетраэдра $0@Lu_4$ в направлении оси Z соответствует значению вектора трансляции $c = 21.073 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_2^3 в направлении оси Y . Расстояние между слоями соответствует значению вектора трансляции $b = 3.950 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-}c\text{F}8$, $\text{TeLu}_7\text{-}o\text{C}32$ и $\text{TeLu}_8\text{-}h\text{P}9$ $\text{Lu}_{66}\text{Te}_{24}\text{-}m\text{C}90$. Для

кристаллической структуры $\text{Lu}_4\text{Te}_4\text{-}oF8$ установлены тетраэдрические кластеры-прекурсоры $K4 = 0@Te_2Lu_2$ с симметрией $-43m$, для $Te_4Lu_{28}\text{-}oC32$ – кластеры-прекурсоры $K4 = 0@Lu_4$ и $K4 = 0@TeLu_3$ с симметрией 2 и m , для кристаллической структуры $Lu_3(TeLu_3)Lu_2$ – кластеры-прекурсоры $K7 = 0@Lu_3(TeLu_3)$ с симметрией $3m$ и атомы-спейсеры Lu. Для кристаллической структуры $Lu_{66}Te_{24}\text{-}mC90$ установлены кластеры-прекурсоры в виде пирамиды $K5 = 0@Lu_5$ с симметрией 2, тетраэдры $K4 = 0@Lu_4$ с симметрией 2, тетраэдры $K4 = 0@TeLu_3$ и тетраэдры $K4 = 0@Te_2Lu_2$, и кольца $K3 = @TeLu_2$, участвующие в образовании супракластеров-тримеров. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. *Cannon J.F., Hall H.T.* High-pressure, high-temperature syntheses of selected lanthanide-tellurium compounds // *Inorganic Chemistry*. 1970. V. 9. P. 1639–1643.
4. *Flahaut Jean, Laruelle Pierre, Pardo Marie Paule, Guittard Micheline.* Les sulfures, seleniures et tellurures L_2X_3 de terres rares, d'yttrium et de scandium orthorhombiques du type Sc_2S_3 // *Bulletin de la Societe Chimique de France*. 1965. V. 1965. P. 1399–1404.
5. *Hulliger F., Hull G.W.Jr.* Superconductivity in rocksalt-type compounds // *Solid State Communications*. 1970. V. 8. P. 1379–1382.
6. *Chen Ling, Corbett J.D.* Lu_8Te and Lu_7Te . Novel substitutional derivatives of lutetium metal // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 7794–7795.
7. *Chen Ling, Xia Shengqing, Corbett J.D.* Metal-rich chalcogenides. Synthesis, structure and bonding of the layered $Lu_{11}Te_4$. Comparison with the similar Sc_8Te_3 and $Ti_{11}Se_4$ // *Inorg. Chem.* 2005. V. 44. P. 3057–3062.
8. *Miller A.E., Daane A.H.* The High-Temperature Allotropy of Some Heavy Rare-Earth Metals // *Transactions of the Metallurgical Society of Aime*. 1964. V. 230. P. 568–572.
9. *White J.G., Dismukes J.P.* The Crystal Structure of Scandium Sesquitelluride // *Inorg. Chem.* 1965. V. 4. P. 1760–1763.
10. *Assoud A., Kleinke H.* The sesquitelluride Sc_2Te_3 // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep.* Online 2006. V. 62. P. i17–i18.
11. *Chai P., Corbett J.D.* Two new compounds, $\beta\text{-ScTe}$ and Y_3Au_2 , and a reassessment of Y_2Au . // *Acta Crystallogr., Sect. C*. V. 67. P. i53–i55.
12. *Maggard P.A., Corbett J.D.* Sc_2Te : A novel example of condensed metal polyhedra in a metal-rich but relatively electron-poor compound // *Angewandte Chemie (Edition international)*. 1997. V. 36. P. 1974–1976.
13. *Maggard P.A., Corbett J.D.* The synthesis, structure, and bonding of Sc_8Te_3 and Y_8Te_3 . Cooperative matrix and bonding effects in the solid state // *Inorg. Chem.* 1998. V. 37. P. 814–820.
14. *Gupta S., Maggard P.A., Corbett J.D.* A bismuth-stabilized metal-rich telluride $Lu_9Bi \sim 1.0Te \sim 1.0$ - Synthesis and characterization // *European J. Inorganic Chemistry*. 2010. V. 18. P. 2620–2625.
15. *Pardo M.P., Flahaut J.* Les tellurures superieurs des terres rares, de formules L_2Te_5 et LT_3 // *Bulletin de la Societe Chimique de France*. 1967. V. 1967. P. 3658–3664.
16. *Brixner L.H.* Structure and electrical properties of some new rare earth arsenides, antimonides and tellurides // *J. Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1960. V. 15. P. 199–201.
17. *Castro-Castro L.M., Chen Ling, Corbett J.D.* Condensed rare-earth metal-rich tellurides. Extension of layered (Sc_6PdTe_2)-type compounds to yttrium and lutetium analogues and to Y_7Te_2 , the limiting binary member // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 3172–3179.

18. *Weirich T.E., Ramlau R., Simon A., Hoymoeller S., Zou X.-D.* A crystal structure determined to 0.02 Å accuracy by electron crystallography // *Nature (London)*. 1996. V. 382. P. 144–146.
19. *Shevchenko V.Y., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Structural Chemistry of Intermetallic Compounds: Geometric and Topological Analysis; Cluster Precursors K_4 , K_6 , and K_{21} ; and Self-Assembly of Crystal Structure Cs_2Hg_2-aP8 , Cs_2Hg_4-oI12 , and $Cs_{10}Hg_{38-tI48}$ // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. P. 155–162.
20. *Ilyushin G.D.* Intermetallic compounds Li_kM_n ($M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh$): Geometrical and topological analysis, tetrahedral cluster precursors, and self-assembly of crystal structures // *Crystallography Reports*, 2020. V. 65. P. 202–210.
21. *Shevchenko V.Y., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster self-organization of intermetallic systems: New two-layer nanocluster precursors $K_{64} = 0@8(Sn_4Ba_4)@56(Na_4Sn_{52})$ and $K_{47} = Na@Sn_{16}@Na_{30}$ in the crystal structure of $Na_{52}Ba_4Sn_{80}-cF540$ // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. P. 448–454.
22. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
23. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
24. *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.

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K4$, $K5$, $K9$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8

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

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

²Научно-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 17.01.2023 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ TorosPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}-oS108$ ($a = 29.509 \text{ \AA}$, $b = 19.063 \text{ \AA}$, $c = 3.607 \text{ \AA}$, $V = 2029.49 \text{ \AA}^3$, $Cmmm$), $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$ ($a = b = 9.880 \text{ \AA}$, $c = 6.610 \text{ \AA}$, $V = 645.23 \text{ \AA}^3$, $I4/m$). Zr_4Ni_4-oS8 ($a = 3.271 \text{ \AA}$, $b = 9.931 \text{ \AA}$, $c = 4.107 \text{ \AA}$, $V = 133.43 \text{ \AA}^3$, $Cmcm$). Для кристаллической структуры $Zr_{72}P_{36}-oS108$ установлены 40 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 5, 6, 7. Определены структурные единицы в виде пирамиды $K5 = 0@PZr_4$, тетраэдра $K4 = 0@Zr_4$, супратетраэдра $K9 = Zr(Zr_4P_4)$ из четырех связанных тетраэдров. Для кристаллической структуры $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$ также определены супратетраэдры $K9 = Ni(Zr_4Ni_4)$. Для кристаллической структуры Zr_4Ni_4-oS8 определен кластер-прекурсор в виде тетраэдра $K4 = Zr_2Ni_2$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8 , самосборка кристаллической структуры, кластерные прекурсоры, тетраэдры $K4 = 0@Zr_4$, тетраэдры $K4 = 0@Zr_2Ni_2$, пирамиды $K5 = 0@PZr_4$, супратетраэдры $K9 = Zr(Zr_4P_4)$, супратетраэдры $K9 = Ni(Zr_4Ni_4)$

DOI: 10.31857/S0132665123600024, EDN: SPXLRW

ВВЕДЕНИЕ

Образование 403 фосфидов A_xP_y установлено в двойных системах с участием 74 атомов A [1, 2]. Наиболее многочисленным является кристаллохимическое семейство A_2P_2-cF8 с пр. группой $Fm-3m$, с атомами $A = Zr, Sn, Mo, In, Sc, Y, Ln, Ac$, насчитывающее 28 соединений [1, 2]. В системах с атомами $A = Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Nb, Pd$ установлено от 10 до 14 соединений.

В системе $Zr-P$ образуются 7 соединений с областью изменения состава от ZrP_2 до Zr_3P ([3–8], табл. 1). Шесть соединений входят в кристаллохимические семейства A_2P_2-cF8 , AP_2-oP12 , A_2P_2-hP8 , $A_3P-tP32$, A_7P_4-mC44 , $Zr_{14}B_9-oP92$ ($B = P, As$) [1, 2]. Ме-

таллофосфид $Zr_{72}P_{36}-oS108$ не имеет аналогов и является наиболее кристаллохимически сложным среди всех соединений A_nP_m .

В системе $Zr-Ni$ образуются 11 соединений с областью изменения состава от $ZrNi_5-cF24$ [9] до $Zr_2Ni-tI12$ [10]. Кристаллические структуры $ZrNi(Ni_4)-cF24$ с пр. группой $F-43m$ и $Zr_2(Ni_4)-cF24$ с пр. группой $Fd-3m$ [11] топологически эквивалентны и входят в многочисленное семейство тетраэдрических структур Фриауфа [12]. В двойных интерметаллидах $A^{[16]}B^{[16]}B^{[12]}_4 = ZrNi(Ni_4)$ атомы $Zr^{[16]}$ и $Ni^{[16]}$ с КЧ = 16, занимают фиксированные позиции 4a и 4c и длины связей $Zr-Ni_2 =$ и Ni_1-Ni_2 равны 2.782 Å и в тетраэдре Ni_4 расстояния $Ni-Ni = 2.372$ Å. В $Zr_2(Ni_4)-cF24$ длины связей $Zr-Ni$ равны 2.873 Å и в тетраэдре расстояния $Ni-Ni = 2.245$ Å.

Кристаллическая структура Zr_4Ni_4-oS8 с пр. группой $Cmcm$ [14] также относится к многочисленному семейству состоящему из 106 двойных интерметаллидов, образующихся с участием больших атомов $A = Zr, Hf, Sc, Y, Ln, Ac, Ca, Sr, Ba$. По числу представителей это семейство занимает 4 место после структурных типов Mg_2Cu_4-cF24 , Mg_2Zn_4-hP12 , $CaCu_5-hP6$ $P6/mmm$ [1, 2]. Близкая по стехиометрическому составу к Zr_4Ni_4-oS8 кристаллическая структура $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$ [15] с пр. группой $I4/m$ имеет только двух аналогов $Hf_{18}Ni_{22}-tI40$ [16] и $Zr_{18}Pt_{22}-tI40$ [17].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8 . Установлены кластеры-прекурсоры $K4, K5, K9$ участвующие в самосборке кристаллических структур. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Работа продолжает исследования [17–21] 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 $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8 приведены в табл. 1.

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 высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и спейсеров включает в себя все атомы структуры.

Таблица 1. Координационные последовательности и локальное окружение атомов в кристаллической структуре $Zr_{72}P_{36}-oS108$, $Zr_{18}Ni_{22}-tI40$, Zr_4Ni_4-oS8

Соединение	Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
			N1	N2	N3	N4	N5
$Zr_{72}P_{36}-oS108$	P1	8Zr	8	40	89	178	290
	P2	9Zr	9	40	98	191	301
	P3	7Zr	7	36	86	172	290
	P4	9Zr	9	40	90	178	300
	P5	9Zr	9	38	91	169	284
	Zr1	5P + 6Zr	11	39	97	191	313
	Zr2	5P + 6Zr	11	41	109	190	317
	Zr3	5P + 6Zr	11	42	101	193	314
	Zr4	5P + 7Zr	12	42	103	192	304
	Zr5	3P + 10Zr	13	48	113	201	302
	Zr6	4P + 10 Zr	14	48	116	202	328
	Zr7	4P + 6Zr	10	44	106	194	302
	Zr8	4P + 6Zr	10	44	104	208	330
	Zr9	3P + 11Zr	14	51	115	201	329
	Zr10	4P + 6Zr	10	42	106	181	292
Zr11	2P + 11Zr	13	49	113	203	342	
Zr12	4P + 8Zr	12	40	94	190	305	
Zr13	4P + 10 Zr	14	54	110	210	332	
$Zr_{18}Ni_{22}-tI40$	Ni1	8Ni + 6Zr	14	50	110	194	302
	Ni2	6Ni + 8Zr	14	50	110	194	302
	Ni3	6Ni + 7Zr	13	49	110	194	302
	Zr1	10Ni + 4Zr	14	50	110	194	302
	Zr2	9Ni + 5Zr	14	50	110	194	302
	Zr3	8Ni + 6Zr	14	50	110	194	302
Zr_4Ni_4-oS8	Ni1	Ni4 Zr7	11	46	117	204	325
	Zr1	Ni7 Zr8	15	54	119	210	327

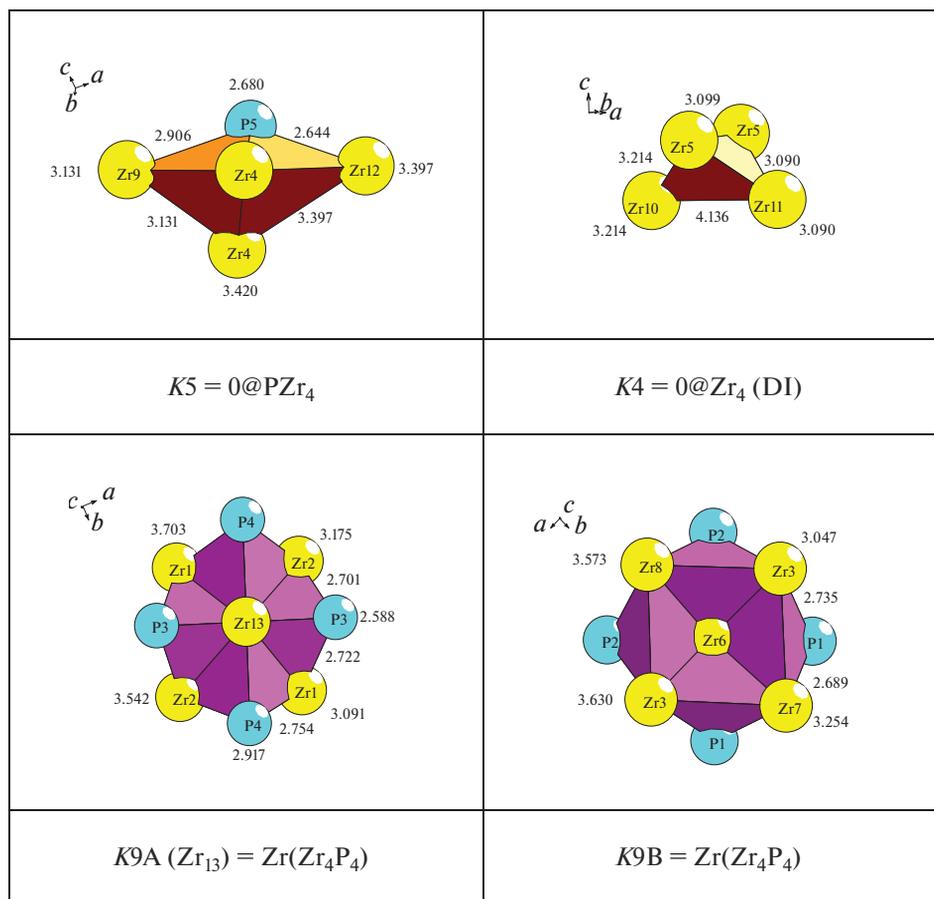


Рис. 1. $Zr_{72}P_{36}-oS108$. Кластерные прекурсоры. Длины связей атомов в Å.

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 $Zr_{72}P_{36}-oS108$

Параметры элементарной ячейки: $a = 29.509 \text{ \AA}$, $b = 19.063 \text{ \AA}$, $c = 3.607 \text{ \AA}$, $V = 2029.49 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке находятся 108 атомов.

Пространственная группа $Stmm$ (65) с симметрией частных позиций mmm (2a, 2b, 2c, 2d), $2/m$ (4e, 4f), $2mm$ (4g, 4h, 4i, 4j, 4k, 4l), 2 (8m, 8n, 8p, 8q). Кратность общего положе-

Таблица 2. $Zr_{72}P_{36}-oS108$. Варианты кластерного представления кристаллической структуры с 5, 6 и 7 структурными единицами. Указан центральный атом или центр пустоты полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй и третьей скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1, ZA2

5 структурных единиц

P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 P5(0)(1) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)

6 структурных единиц

ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) Zr7(1)(1@10) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(0)(1) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) P5(1)(1@9) Zr7(1)(1@10) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)

7 структурных единиц

ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(0)(1) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(0)(1) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(0)(1) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(0)(1) P4(1)(1@9)
 ZA2(2b)(1)(0@10) ZA1(2a)(1)(0@10) P5(1)(1@9) P1(1)(1@8) P2(1)(1@9) P3(1)(1@7) P4(1)(1@9)

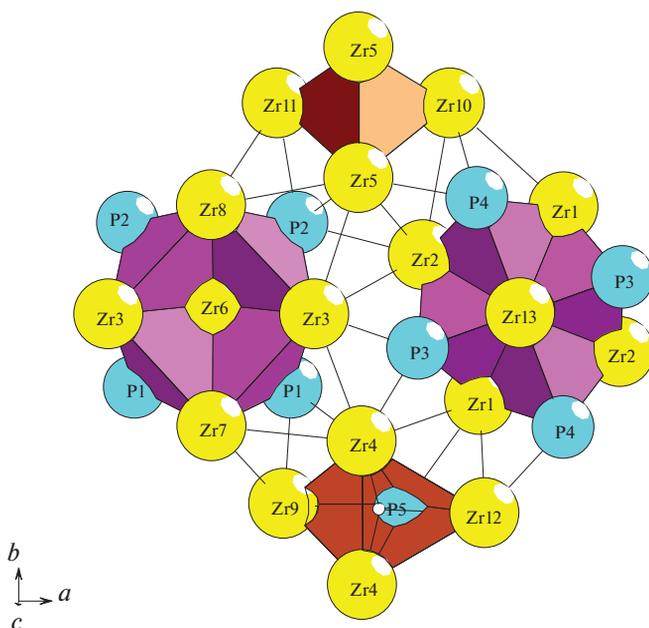


Рис. 2. $Zr_{72}P_{36}\text{-}oS_{108}$. Тетрамер.

ния 16. Позиции с точечной симметрией $2mm$ занимают атом P5 и атомы Zr6–Zr12, позиции с точечной симметрией m занимают атомы P1–P4 и атомы Zr1–Zr5.

Определены значения КЧ атомов P равные 7, 8, 9, и КЧ атомов Zr равные 10, 11, 12, 13, 14 (табл. 1).

Установлены 40 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц 5 (7 вариантов), 6 (21 вариант), 7 (12 варианта) (табл. 2).

Определены 4 кристаллографически независимых структурных единиц в виде пирамиды $K5 = 0@PZr_4$, тетраэдра $K4 = 0@Zr_4$, супратетраэдра $K9A = Zr(Zr_4P_4)$, супратетраэдра $K9B = Zr(Zr_4P_4)$ (рис. 1).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием тетрамеров из связанных структурных единиц $K4 + K5 + K9A + K9B$ (рис. 2).

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании тетрамеров с индексом связывания $Pc = 11$ в плоскости XY (рис. 3).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости XY (рис. 4).

Кристаллическая структура $Zr_{18}Ni_{22}\text{-}tI40$

Параметры тетрагональной ячейки $Zr_{18}Ni_{22}$: $a = b = 9.880 \text{ \AA}$, $c = 6.610 \text{ \AA}$, $V = 645.23 \text{ \AA}^3$. Последовательность Вайкоффа ih^2dba . В элементарной ячейке находятся 40 атомов.

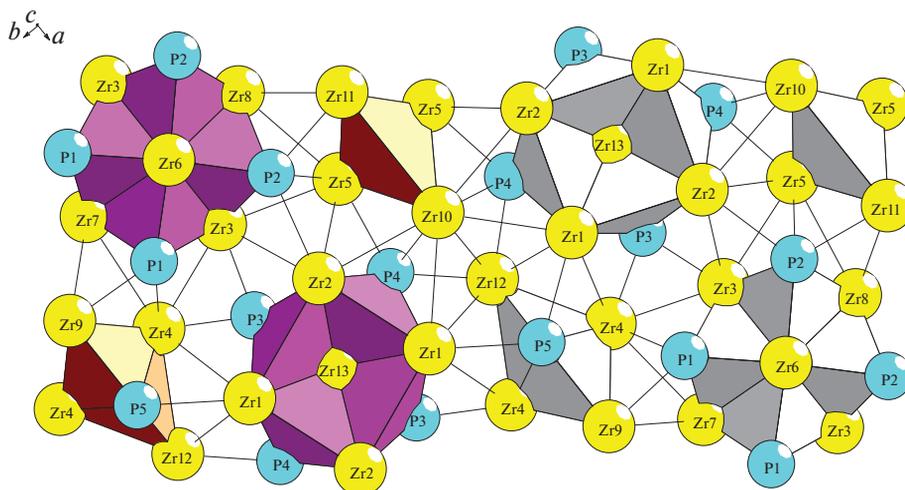


Рис. 3. $Zr_{72}P_{36}\text{-}oS108$. Первичная цепь S_3^1 .

Пространственная группа $I4/m$ (по. 87) с симметрией частных позиций $4/m$ (2a, 2b), $2/m$ (4c), -4 (4d), 4 (4e), -1 (8f), 2 (8g), m (8h). Кратность общего положения 16. Атом Zr1 и Ni1 занимают позиции 2a и 2b, атом Ni2 – 4d, Zr2, Zr3 – 8h, Ni3 – 16i. Определено значения КЧ атома Ni3 равное 13, для остальных атомов Ni и Zr равное 14 (табл. 1).

Ниже рассмотрен наиболее быстрый вариант самосборки с участием супраполиэдрических кластеров из четырех связанных тетраэдров $K9 = Zr_4Ni_5$ (рис. 5). Центры кристаллографически независимых тетраэдров в позиции 16i (0.14, 0.44, 0.86) и в 16i (0.05, 0.64, 0.88).

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании кластеров $K9$ с индексом связывания $Pc = 18$ в направлении оси Z (рис. 6).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости с участием атомов спейсеров, образующих цепь из атомов Zr1 и Ni1 (рис. 7).

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_3^2 . Расстояние между слоями соответствует значению вектора трансляции $c = 3.607 \text{ \AA}$.

Кристаллическая структура $Zr_2Ni_2\text{-}oS8$

Параметры тетрагональной ячейки: $a = 3.271 \text{ \AA}$, $b = 9.931 \text{ \AA}$, $c = 4.107 \text{ \AA}$, $V = 133.43 \text{ \AA}^3$. В элементарной ячейке находятся 8 атомов.

Пространственная группа $Cmcm$ (по. 63) с симметрией частных позиций $2/m$ (2a, 2b), $2m2m$ (4c), -1 (8d), 2 (8e), m (8f, 8g). Кратность общего положения 16. Атом Zr1 и Ni1 за-

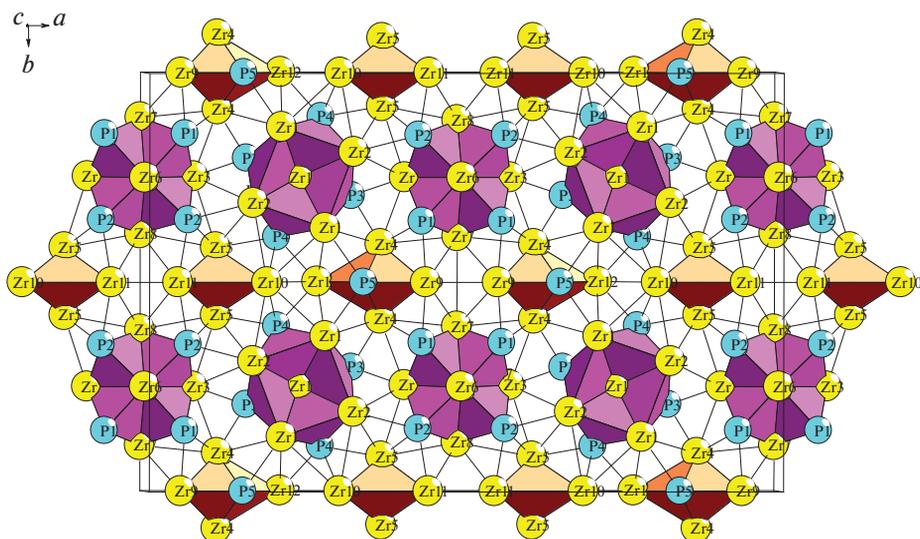


Рис. 4. $Zr_{72}P_{36}$ -*oS108*. Слой S_3^2 .

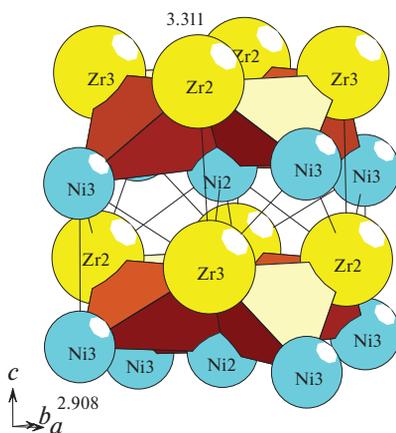


Рис. 5. $Zr_{18}Ni_{22}$ -*tI40*. Первичная цепь S_3^1 .

нимают позиции 4с. Определено значения КЧ атома Ni равное 9 и атома Zr равное 15 (табл. 1).

Ниже рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием тетраэдрических кластеров $K4 = 0@Zr_2Ni_2$ с симметрией 2 (рис. 8). Центр кластера $K4$ в позиции $8e$ ($1/4, 1/2, 1/2$).

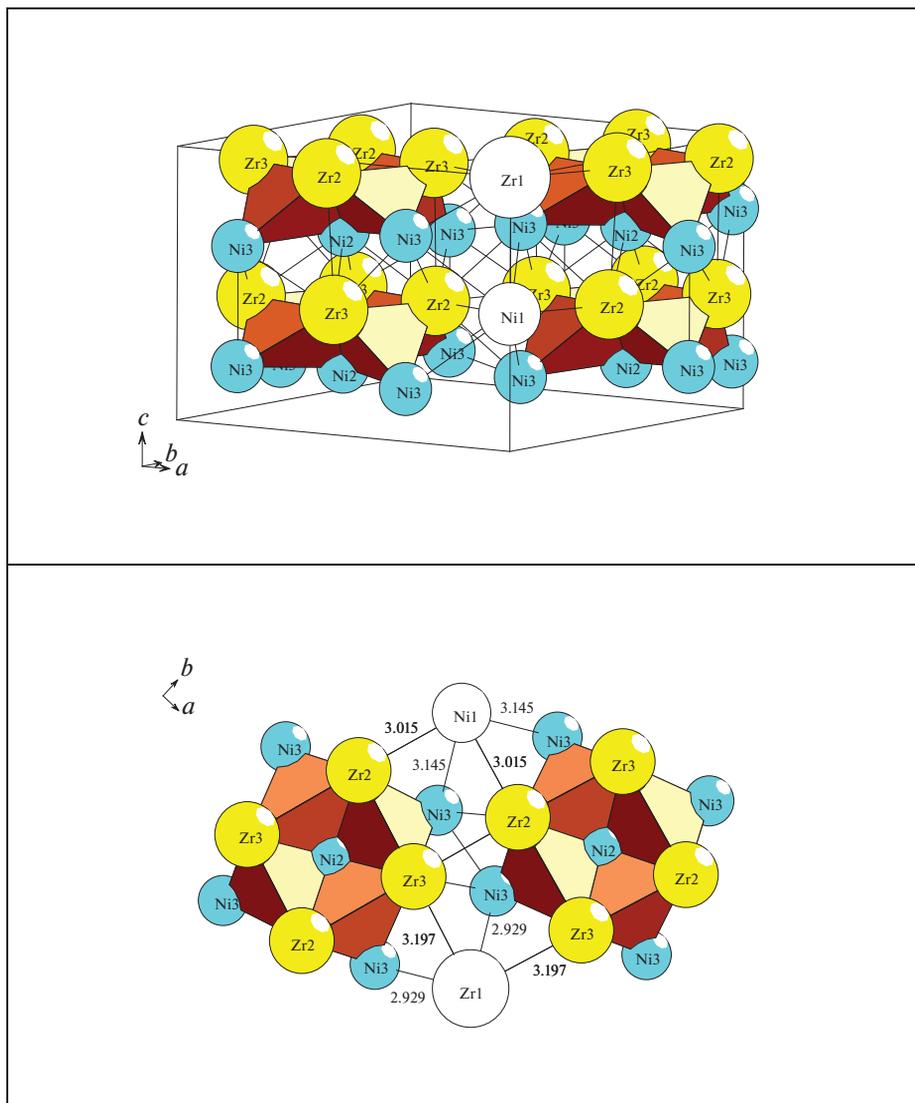


Рис. 6. $Zr_{18}Ni_{22}$ -tI40. Слой S_3^2 .

Первичная цепь S_3^1 . Образование первичной цепи происходит при связывании кластеров с индексом связывания $Pc = 6$ в направлении оси Z (рис. 8).

Самосборка слоя S_3^2 . Образование микрослоя происходит при связывании первичных цепей в плоскости YZ (рис. 8).

Самосборка каркаса S_3^3 . Микрокаркас структуры формируется при связывании двух микрослоев S_3^2 . Расстояние между слоями соответствует значению вектора трансляции $a = 3.607 \text{ \AA}$.

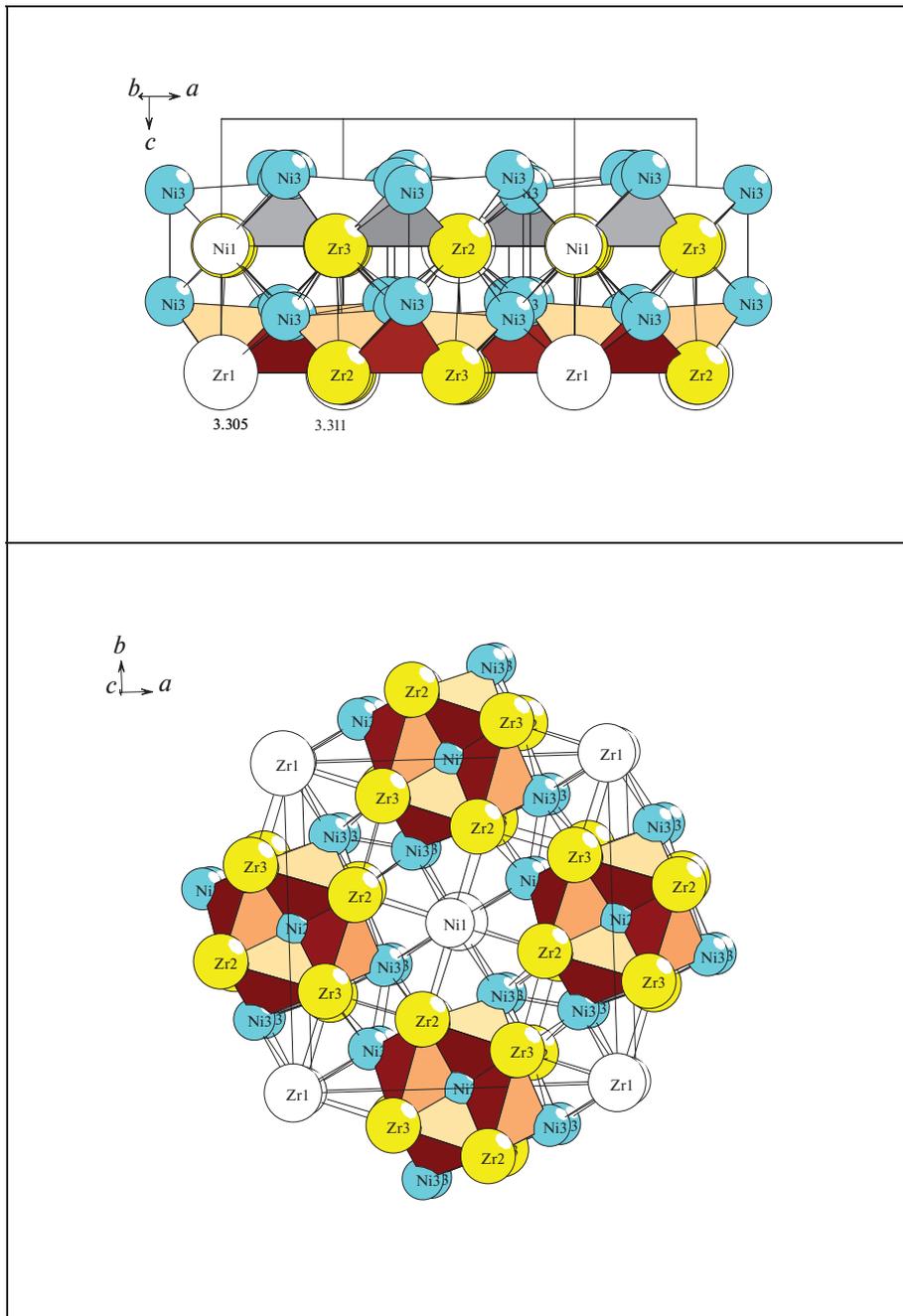


Рис. 7. $Zr_{18}Ni_{22-t/40}$. Каркас S_3^3 (две проекции).

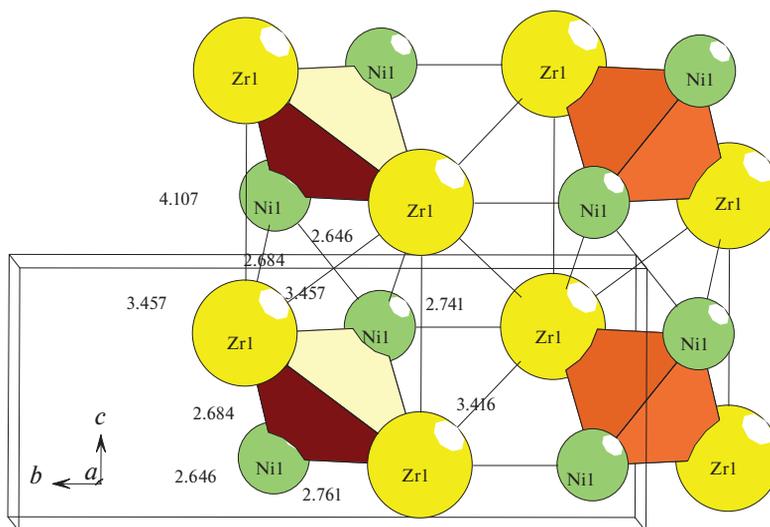


Рис. 8. Zr_2Ni_2 . Слой S_3^2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллических структур $Zr_{72}P_{36}$ -oS108, $Zr_{18}Ni_{22}$ -tI40, Zr_4Ni_4 -oS8. Для $Zr_{72}P_{36}$ -oS108 определены структурные единицы в виде пирамиды $K5 = 0@PZr_4$, тетраэдра $K4 = 0@Zr_4$, супратетраэдра $K9 = Zr(Zr_4P_4)$ из четырех связанных тетраэдров. Для кристаллической структуры $Zr_{18}Ni_{22}$ -tI40 также определены супратетраэдры $K9 = Ni(Zr_4Ni_4)$. Для кристаллической структуры Zr_4Ni_4 -oS8 определен кластер-прекурсор в виде тетраэдров $K4 = Zr_2Ni_2$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
2. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST).
3. Tergenius L.E., Nolaeng B.I., Lundstroem T. The crystal structure of $Zr_{14}P_9$ // Acta Chemica Scandinavica. Series A. 1981. V. 35. P. 693–699.
4. Ahlzen P.J., Rundqvist S. Crystal structure refinement of Zr_7P_4 // Z. Kristallogr. 1989. V. 189. P. 149–153.
5. Irani K.S., Gingerich K.A. Structural transformation of zirconium phosphide // J. Physics and Chemistry of Solids. 1963. V. 24. P. 1153–1158.

6. Huber M., Deiseroth H.J. Crystal structure of zirconium diphosphide, ZrP_2 // Z. Kristallogr. 1994. V. 209 P. 370–370.
7. Ahlzen P.J., Rundqvist S. The crystal structure of Zr_2P // Zeitschrift fuer Kristallographie. 1989. V. 189. P. 117–124.
8. Ahlzen P.J., Andersson Y., Rundqvist S., Tellgren R. A neutron diffraction study of Zr_3PD_{3-x} // J Less-Common Metals. 1990. V. 161. P. 269–278.
9. Babizhetskyy V., Myakush O., Simon A., Kotur B. X-ray investigation of the Y–Zr–Ni system at 870 K // Intermetallics. 2013. V. 38. P. 44–48.
10. Ning Jinliang, Zhang Xinyu, Qin Jiaqian, Liu Yong, Ma Mingzhen, Liu Riping. Phase competition mediated by composition and pressure in $Zr_2Cu_{1-x}Ni_x$ system // J. Alloys Compd. 2015. V. 618. P. 73–77.
11. Da J.M., Brochado Oliveira C., Harris I.R. Valency compensation in the Laves system, $Ce(Co_{1-x}Ni_x)_2$ // J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 3649–3660.
12. Ilyushin G.D. Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds $A_2^{[16]}B_4^{[12]}$ of the Friauf Families Mg_2Cu_4 and Mg_2Zn_4 // Crystallography Reports. 2018. V. 63. P. 543–552.
13. Bououdina M., Lambert-Andron B., Ouladdiaf B., Pairis S., Fruchart D.J. Structural investigation by neutron diffraction of equi-atomic Zr–Ti(V)–Ni(Co) compounds and their related hydrides // Alloys Compd. 2003. V. 356. P. 54–58.
14. Glimois J.L., Beclé C., Develey G., Moreau J.M. Crystal structure of the intermetallic compound $Ni_{11}Zr_9$ // J. Less-Common Metals. 1979. V. 64. P. 87–90.
15. Panda S.C., Bhan S. Alloying behaviour of zirconium with other transition metals // Zeitschrift fuer Metallkunde. 1973. V. 64. P. 793–799.
16. Kirkpatrick M.E., Larsen W.L. Phase relationships in the nickel-zirconium and nickel-hafnium alloy systems // Transactions of the American Society for Metals. 1961. V. 54. P. 580–590.
17. Ilyushin G.D. New Cluster Precursors – K5 Pyramids and K4 Tetrahedra – for Self-Assembly of Crystal Structures of $Mn_4(ThMn_4)(Mn_4)-tI26$, $Mn_4(CeCo_4)(Co_4)-tI26$, and $MoNi_4-tI10$ Families // Crystallography Reports. 2022. V. 67. Issue 7. P. 1088–1094.
18. Shevchenko V.Y., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: Scale chemistry of intermetallics // Structural Chemistry. 2019. V. 30. P. 2015–2027.
19. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
20. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
21. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Cs_nM_k ($M = Na, K, Rb, Pt, Au, Hg, Te$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2022. V. 67. Issue 7. P. 1075–1087.
22. 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.

ЗАВИСИМОСТЬ НЕЛИНЕЙНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЛАЗЕРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ОТ ИХ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ

© 2023 г. В. И. Арбузов*

*Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации,
ул. Пилотов, 38, Санкт-Петербург, 196210 Россия*

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

Изучено влияние показателя преломления n_D и средней дисперсии ($n_F - n_C$) на нелинейный показатель преломления лазерных и оптических стекол для активных элементов и элементов “белой оптики” мощных импульсных усилителей излучения. Показано, что нелинейный показатель преломления исследованных стекол не превысит предельно допустимого значения в $1.20 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$, если их показатель преломления в зеленой (желтой) области спектра будет ниже 1.550, а средняя дисперсия – меньше 0.00820. При этом установлено, что нелинейный показатель преломления исследованных стекол практически линейно зависит как от показателя преломления, так и от средней дисперсии. Высказано предположение, что атермальные фосфатные кроны с нелинейным показателем преломления ниже указанного предельного значения могут служить основой для получения неодимовых стекол с низким нелинейным показателем.

Ключевые слова: мощные импульсные усилители излучения, лазерные и оптические стекла, нелинейный показатель преломления, оптические постоянные: показатель преломления, коэффициент дисперсии, средняя дисперсия

DOI: 10.31857/S0132665123600036, **EDN:** SPYEGW

ВВЕДЕНИЕ

Оптические постоянные (значения показателя преломления оптического материала на различных длинах волн, его средняя дисперсия, коэффициент дисперсии) играют важную роль и для оптических, и для лазерных стекол по целому ряду причин. Во-первых, от показателя преломления зависит значение коэффициента Френелевского отражения на границах раздела сред “воздух–стекло” и “стекло–воздух” как для излучения накачки активного элемента лазера или усилителя излучения, так и для генерируемого или усиливаемого излучения. Во-вторых, функцией показателя преломления является и такая важная величина лазерного стекла, как сечение стимулированного излучения. В-третьих, данные по показателям преломления используются при расчете угла Брюстера, под которым в некоторых лазерных или усилительных системах пучок излучения должен входить в активный элемент (АЭ) и выходить из него. В-четвертых, данные о показателе преломления нужны при определении термо-оптических постоянных лазерных стекол. Наконец, в-пятых, для изготовления крупногабаритных АЭ мощных импульсных усилителей излучения (МИУИ) требуются лазерные стекла с максимально низким нелинейным показателем преломления (НПП), n_2 , который индуцируется в них при прохождении через АЭ мощного пучка лазерного излучения и который зависит, с одной стороны, от показателя преломления стекла в зеленой (желто-зеленой) области спектра, а с другой стороны, от его коэффициента дисперсии [1, 2]. В свою очередь сам коэффициент дисперсии является функцией средней дисперсии и опять-

таки показателя преломления. Иными словами, имеет место явная и скрытая (через коэффициент дисперсии) зависимость НПП от показателя преломления. Поэтому представлялось целесообразным выявить характер совокупного влияния показателя преломления на этот критически важный параметр стекол для МИУИ, а также их средней дисперсии, вклад которой в НПП был отмечен в [3].

ОПТИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ СТЕКОЛ

Нелинейный показатель преломления и способы его определения

В нормативных документах и в научных статьях по лазерным стеклам [4–8] данные о показателях преломления, необходимые для определения n_2 , приводятся для следующих длин волн: 479.99 нм (*F*-линия Cd); 486.13 нм (*F*-линия H); 546.27 нм (*e*-линия Hg); 589.29 нм (*D*-линия Hg); 643.85 нм (*C*'-линия Cd); 656.27 нм (*C*-линия Cd). Обозначение названных спектральных линий используется в качестве нижнего индекса у обозначения показателя преломления. По измеренным значениям показателей преломления в зеленой (желтой), синей и красной областях спектра рассчитываются значения *коэффициентов дисперсии (чисел Аббе – в англо- и немецкоязычной литературе)*:

$$v_e = \frac{n_e - 1}{n_{F'} - n_{C'}}; \quad v_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}. \quad (1)$$

Разности показателей преломления в синей и красной областях спектра, стоящие в знаменателях приведенных уравнений для коэффициентов дисперсии, называются средними дисперсиями. Показатели преломления n_e и n_D считаются *основными показателями преломления*.

Если на стекло действует мощное световое поле с плотностью потока мощности, превышающей 10^6 Вт/см², то электрострикционное сжатие вещества и возрастание поляризуемости электронных оболочек ионов приводят к увеличению показателя преломления на величину, пропорциональную квадрату напряженности E электрического поля световой волны. В этом случае выражение для показателя преломления принимает вид [9]:

$$n = n_0 + n_2 |E|^2. \quad (2)$$

В этом выражении n_0 – показатель преломления в отсутствии мощного светового воздействия на стекло, n_2 – нелинейный показатель преломления. Линеиный по E член в формуле (2) для стекла как для изотропного материала равен нулю.

Из-за появления в лазерном стекле НПП, индуцированного проходящим через АЭ мощным пучком лазерного излучения, в АЭ наводится положительная линза, фокусное расстояние которой зависит от значения n_2 и от мощности проходящего излучения. Если действие этой положительной линзы превосходит расходимость генерируемого излучения, то возникает явление, которое называется *самофокусировкой излучения*. Мощность излучения, при которой наблюдается компенсация расходимости лазерного пучка за счет фокусирующего действия нелинейной положительной линзы, называется *критической (или пороговой) мощностью самофокусировки*. При еще более высоких мощностях излучения в лазерном пучке возникают мелкомасштабные искажения, которые при достаточно большой длине пути света в стекле АЭ вызывают разбиение пучка на отдельные нити с очень высокой плотностью мощности, что может привести к *оптическому пробоев стекла*. Кроме того, разбиение лазерного пучка на мелкомасштабные нити существенно искажает волновой фронт проходящего через активный элемент мощного пучка света.

Значения n_2 для лазерных стекол могут быть определены экспериментально при использовании интерференционного метода. Суть его сводится к тому, что при действии

на образец стекла, находящегося в интерферометре, короткого (10^{-10} с) мощного лазерного импульса увеличение показателя преломления с ростом интенсивности излучения сопровождается смещением интерференционных полос, пропорциональным значению n_2 . С другой стороны, значение n_2 может быть рассчитано с использованием данных по оптическим постоянным стекла [1]:

$$n_2 = 68 \times 10^{-13} (n_e^2 + 2)^2 (n_e - 1) / v_e [1.517 + v_e (n_e^2 + 2)(n_e + 1) / 6n_e]^{1/2} \text{ см}^2/\text{В}^2. \quad (3)$$

Это довольно громоздкое уравнение было сведено в [2] к более простому виду:

$$n_2 = 2175(n_D - 1.246) / v_D^{3/2} \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2. \quad (4)$$

При этом в [2] было показано, что для расчета n_2 вместо n_e и v_e можно использовать другую пару оптических постоянных: n_D и v_D , которые как раз фигурируют в уравнении (4). Это было необходимо сделать потому, что в одних каталогах указываются одни пары оптических параметров, в других документах – вторые пары, а в некоторых каталогах – приводятся и те, и другие.

Анализ явной и скрытой зависимости НПП от показателя преломления n_D

Значения n_2 , полученные в [2] с использованием уравнения (4), для всех лазерных стекол с высокой точностью (разница не превосходит 2%) совпали с литературными данными. Это обстоятельство означало, что выражением (4) можно пользоваться для экспрессной оценки НПП разрабатываемых лазерных стекол. Вместе с тем отметим, что в уравнении (4) явная зависимость n_2 от показателя преломления представлена членом $(n_D - 1.246)$ в уравнении (4), а скрытая (через стоящий в знаменателе этого уравнения коэффициент дисперсии в степени три вторых) – членом $(n_D - 1)^{3/2}$. С учетом этого обстоятельства уравнение (4) может быть представлено в ином виде:

$$n_2 = 2175[(n_D - 1.246)/(n_D - 1)^{3/2}](n_F - n_C)^{3/2} \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2. \quad (5)$$

Из этого уравнения следует, что НПП стекла будет определяться, во-первых, сложной функцией показателя преломления и, во-вторых, средней дисперсией в степени три вторых. Задача поэтому будет состоять в том, чтобы найти характер математической зависимости n_2 как от показателей преломления, так и от средних дисперсий в широком кругу специально подобранных стекол.

Известно, что лазерные стекла с низкими значениями НПП являются одновременно и атермальными стеклами. Однако в усилительном канале МИУИ, кроме АЭ, изготовленных из лазерного стекла, могут располагаться и элементы так называемой “белой оптики”, которые выполняются из бесцветных оптических стекол. НПП таких стекол тоже должен быть достаточно низким, поскольку элементы “белой оптики” в усилительном канале также испытывают значительные лучевые нагрузки. Поэтому представлялось целесообразным провести количественный анализ поведения выражения в квадратных скобках в уравнении (5) (обозначим его как функцию $f(n_D)$) при изменении n_D в широком диапазоне, имеющем место при переходе от одной марки стекла к другой. В ряд исследованных стекол были включены, с одной стороны, лазерные стекла (причем как атермальные, так и обычные), а, с другой стороны, атермальные оптические стекла [10, 11]. Это дало возможность представить графически функцию $f(n_D)$ большим числом точек при изменении показателя преломления n_D стекол в диапазоне примерно от 1.470 до 1.593 (рис. 1, на котором нижний индекс для упрощения обозначений осей опущен).

В табл. 1 представлены значения функции $f(n_D)$ для почти 30 марок стекол, Видно, что с ростом n_D они изменяются от 0.697 до почти 0.760. Как оказалось, значения $f(n_D)$

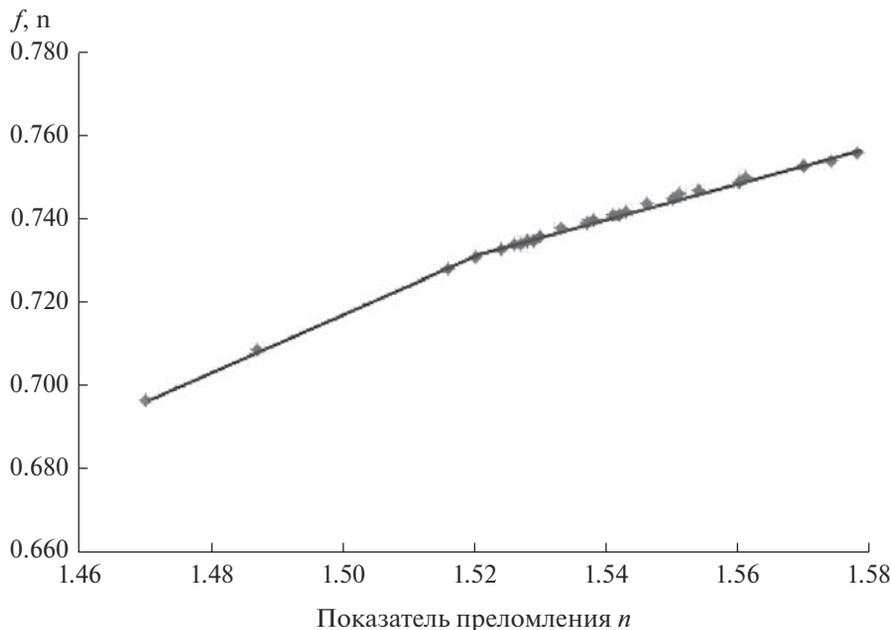


Рис. 1. Вклад показателя преломления в НПП лазерных и оптических стекол.

на графике рис. 1 с хорошей точностью укладываются на две прямые, пересекающиеся друг с другом при значении $n_D = 1.520$. Первая прямая относится к оптическим атермальным стеклам марок ЛК6, ЛК3, ФК 516–678 и ФК11, в диапазоне изменения n_D от 1.470 до 1.520 она хорошо описывается уравнением $f_1(n_D) = 0.667n_D - 0.283$ (см. рис. 1). Для второй прямой линии в диапазоне изменения показателя преломления от 1.520 до 1.580, охватывающего лазерные и оставшиеся оптические атермальные стекла, справедливо уравнение $f_2(n_D) = 0.408n_D + 0.111$ (см. рис. 1). Важно при этом отметить, что вне зависимости от того, какому из этих поддиапазонов изменения n_D отвечает то или иное стекло, значение его НПП линейно зависит от n_D .

С учетом сказанного уравнение (5) можно представить в следующем виде:

$$n_2 = 2175f(n_D)(n_F - n_C)^{3/2} \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2. \quad (6)$$

Как следует из этого уравнения, НПП зависит не только от $f(n_D)$, но и от средних дисперсий стекол в степени $3/2$. В связи с этим в табл. 1 приводятся значения средних дисперсий в степенях 1 и $3/2$, а также значения НПП, рассчитанные по уравнению (6). Следует отметить, что для лазерных стекол они с высокой степенью точности совпадают со значениями, полученными по формуле (4) [2, 3]. Данные по стеклам, НПП которых превосходят $1.20 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$, в таблице набраны жирным шрифтом. Такие стекла непригодны для использования в МИУИ. Обращает на себя внимание, что к числу таких стекол относятся и помеченные знаком (!) 4 марки атермальных оптических стекол (ОК 570–642, ФК14, ТК 593–594, ТФК11), которые, как оказалось, характеризуются достаточно высокими значениями НПП. Это означает, что не из любого атермального оптического стекла можно изготавливать элементы “белой оптики” МИУИ. В отличие от этих четырех марок другие атермальное оптические стекла (ЛК1, ЛК6, ЛК3, ФК 516–678, ФК11, ОК1, ФК 527–674, ФК 533–685 и ОК2) демон-

Таблица 1. Вклад показателей преломления и средних дисперсий лазерных и оптических стекол в значения их НПП

№	Марка стекла	n_D	$f(n_D)$	$(n_F - n_C)$	$(n_F - n_C)^{3/2}$	$n_2, 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$
1	ЛК6	1.470	0.697	0.00704	0.000591	0.90
2	ЛК3	1.487	0.709	0.00696	0.000581	0.90
3	ФК 516–678	1.516	0.728	0.00761	0.000664	1.05
4	ФК11	1.520	0.731	0.00752	0.000652	1.04
5	ОК1	1.524	0.733	0.00684	0.000566	0.90
6	LG-750	1.526	0.734	0.00771	0.000677	1.08
7	ФК 527–674	1.527	0.734	0.00782	0.000692	1.10
8	КГСС0180	1.528	0.735	0.00742	0.000639	1.02
9	ГЛС2	1.529	0.735	0.00930	0.000897	1.43
10	LHG-8	1.530	0.736	0.00797	0.000712	1.14
11	ФК 533–685	1.533	0.738	0.00778	0.000686	1.10
12	ГЛС14	1.537	0.739	0.00944	0.000917	1.47
13	QX/Nd	1.538	0.740	0.00815	0.000736	1.18
14	LHG-5	1.541	0.741	0.00852	0.000786	1.27
15	LEG-30(Er ³⁺)	1.542	0.741	0.00829	0.000755	1.22
16	НАР-4, LHG-80	1.543	0.742	0.00840	0.000770	1.24
17	ГЛС10	1.546	0.744	0.00970	0.000955	1.54
18	ОК2	1.550	0.745	0.00753	0.000653	1.06
19	ГЛС6	1.551	0.746	0.01056	0.001085	1.61
20	ГЛС7	1.554	0.747	0.01082	0.001125	1.82
21	ГЛС8	1.560	0.749	0.01107	0.001165	1.90
22	LSG-91H	1.561	0.750	0.00991	0.000987	1.61
23	LG-680	1.570	0.753	0.00993	0.000990	1.62
24	ОК 570–642 (!)	1.570	0.753	0.00888	0.000837	1.37
25	ГЛС26	1.574	0.754	0.00874	0.000817	1.34
26	ГЛС25	1.578	0.756	0.00885	0.000833	1.37
27	ФК14 (!)	1.580	0.756	0.00891	0.000841	1.38
28	ТК 593–594 (!)	1.593	0.759	0.00998	0.000997	1.65
29	ГЛС21–ГЛС24	1.594	0.760	0.01002	0.001003	1.66
30	ТФК11 (!)	1.602	0.762	0.00910	0.000868	1.44

стрируют достаточно низкие значения НПП. Именно из стекол этих марок и можно производить элементы “белой оптики” для МИУИ.

Анализ данных табл. 1 показывает, что у всех лазерных и оптических стекол, характеризующихся низкими значениями НПП, $n_D < 1.550$. Однако выполнения одного этого условия явно не достаточно для отнесения стекла той или иной марки к категории стекол, пригодных для создания АЭ или элементов “белой оптики” МИУИ, поскольку у целого ряда лазерных стекол (ГЛС2, ГЛС14, LHG-5, LEG-30(Er³⁺), НАР-4, LHG-80, ГЛС10), у которых $n_D < 1.550$, значения НПП заметно превосходят $1.20 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$. Причина этого у перечисленных стекол в значительной степени обусловлена высокими значениями члена $(n_F - n_C)^{3/2}$ в уравнении (6), а значит, и самих средних дисперсий $(n_F - n_C)$.

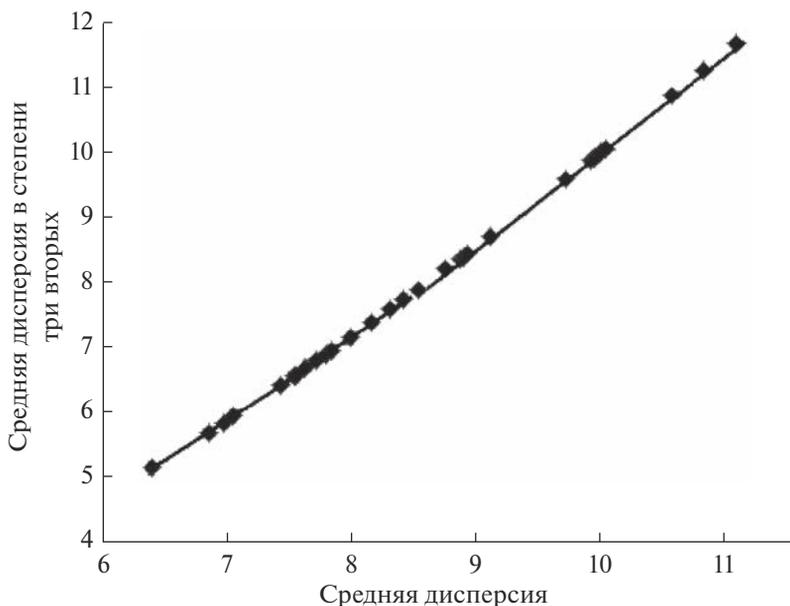


Рис. 2. Вклад средних дисперсий в НПП лазерных и оптических стекол.

Чтобы при низких значениях показателя преломления ($n_D < 1.550$) у стекла был НПП, не превышающий $1.2 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$, средние дисперсии в степенях 1 и $3/2$ не должны превышать, соответственно, значений в 0.00820 и 0.000743. На графике рис. 2, построенном по данным табл. 1, представлена зависимость $(n_F - n_C)^{3/2}$ от $(n_F - n_C)$. Чтобы не перегружать поле рисунка длинными значениями обеих величин в оцифровке осей, средние дисперсии $(n_F - n_C)$ приведены в масштабе 10^{-3} , а $(n_F - n_C)^{3/2}$ – в масштабе 10^{-4} . Из рис. 2 следует, что по мере увеличения значений средних дисперсий угол наклона зависимости $(n_F - n_C)^{3/2}$ от $(n_F - n_C)$ хоть и слабо, но монотонно возрастает. Это свидетельствует, конечно, о повышении вклада средних дисперсий в степени три вторых в значение НПП – (см. уравнение (6)), тем не менее, представленный график выглядит близким к линейному. Поэтому в первом приближении можно считать, что НПП оптических и лазерных стекол почти линейно зависит от средних дисперсий.

Роль вклада средних дисперсий в значение НПП хорошо видна при сопоставлении пар стекол с примерно одинаковыми значениями показателя преломления, но с разными по величине средними дисперсиями. Так, у стекол КГСС 0180 и ГЛС2 показатели преломления равны 1.528 и 1.529, соответственно, а средние дисперсии в степени три вторых – 0.000639 и 0.000897 (см. табл. 1). Как результат, НПП у этих стекол сильно различаются (1.02 и 1.43). Аналогичная ситуация наблюдается и в паре стекол QX/Nd и ГЛС14. Поэтому можно утверждать, что для того, чтобы у стекла той или иной марки был низок НПП, его дисперсионная кривая (зависимость показателя преломления от длины волны) должна располагаться на шкале показателя преломления как можно ниже и быть максимально пологой.

И последнее. Выше отмечалось, что у атермальных оптических стекол ЛК1, ЛК6, ЛК3, ФК 516–678, ФК11, ОК1, ФК 527–674, ФК 533–685 и ОК2 достаточно низкие значения НПП. В этот ряд попало 4 марки фосфатных кронов. Поскольку АЭ для МИУИ изготавливаются из лазерных стекол фосфатной системы, можно рассматри-

вать стекла ФК 516–678, ФК11, ФК 527–674, ФК 533–685 в качестве матриц для создания новых марок неодимовых лазерных стекол для мощных импульсных усилителей излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования зависимости нелинейного показателя преломления (НПП) широкого круга лазерных и атермальных оптических стекол от их оптических постоянных установлено, что основными в их ряду являются показатель преломления n_D и средняя дисперсия ($n_F - n_C$).

Показано, что значения НПП стекол не превысят критического значения в $1.2 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{В}^2$, если показатель преломления n_D будет меньше 1.550, а средняя дисперсия в степенях 1 и 3/2 не будет превышать соответственно значений в 0.00820 и 0.000743. Чтобы у стекла той или иной марки был низок НПП, его дисперсионная кривая должна как можно ниже располагаться на шкале показателя преломления и быть максимально полой.

Фосфатные кроны ФК 516–678, ФК11, ФК 527–674, ФК 533–685 можно рассматривать в качестве матриц для создания новых марок неодимовых лазерных стекол для мощных импульсных усилителей излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бондаренко Н.Г., Еремина И.В., Макаров А.И. Измерение коэффициента электронной нелинейности оптического и лазерного стекла // Квантовая электроника. 1978. Т. 5. № 4. С. 841–846.
2. Арбузов В.И. К вопросу о расчете нелинейного показателя преломления лазерных стекол // Оптический журн. 2015. Т. 82. № 1. С. 61–64.
3. Арбузов В.И. Зависимость нелинейного показателя преломления от оптических параметров лазерных и оптических стекол для мощных высокоэнергетических импульсных усилителей излучения // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 1–7.
4. Каталог “Промышленные лазерные стекла”. Москва, Дом оптики. 1982. 71 с.
5. US Catalog “Laser Glass”, Schott Glass Technologies, Inc., Duryea, PA, USA.
6. US Catalog “Laser Glasses from Schott”.
7. Japan Catalog “Laser Glass from Hoya”.
8. Catalog “Rare Earth Doped Laser Glass”, Kigre Inc. USA.
9. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е., Кравченко В.Б., Рудницкий Ю.П. Лазерные фосфатные стекла. М.: Наука, 1080. 352 с.
10. Бесцветное оптическое стекло СССР. Каталог / Под редакцией Петровского Г.Т. М.: Дом оптики, 1990. 133 с.
11. Каталог “Оптическое стекло (Optisches Glas)” СССР (DDR).

ТВЕРДЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПРОДУКТЫ РАСПАДА ИЗОБУТАНА В ЛАЗЕРНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2023 г. А. В. Поволоцкий¹, Т. И. Шерemet¹, Ю. С. Тверьянович¹, *

¹Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетский проспект, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

*e-mail: y.tveryanovich@spbu.ru

Поступила в редакцию 15.09.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Изучены свойства углеродных пленок, полученных воздействием лазерной плазмы на простейшие газообразные углеводороды. Исследовано изменение свойств этих пленок в результате последующей термической или лазерной обработки. Углеродные пленки, нанесенные на холодную подложку, имеют сложную природу, близкую к природе толинов. В них присутствуют атомы углерода в sp^2 - и в sp^3 -гибридном состоянии в соизмеримых количествах, различные фрагменты структуры, содержащие водород и кислород. Термический отжиг пленок приводит к снижению концентрации водород- и кислородсодержащих структур, к унификации структуры на основе атомов углерода в sp^3 -гибридизации и образованию так называемой алмазоподобной структуры. Такие пленки образованы сферическими частицами со средним диаметром 7–8 нм. Лазерный отжиг, а также получение пленки с прямым постоянным лазерным воздействием приводит к образованию графеноподобной структуры, подразумевающей sp^2 -гибридизацию углерода.

Ключевые слова: газообразные углеводороды, производство водорода, лазерная плазма, углеродные пленки, наноалмазы, графен

DOI: 10.31857/S013266512260073X, **EDN:** SJKLDZ

ВВЕДЕНИЕ

Проблема резкого возрастания углеродных выбросов в настоящий момент стоит остро. В работе [1] проведено фундаментальное исследование содержания CO_2 в атмосфере за последние шестьдесят с лишним миллионов лет истории нашей планеты. Содержание CO_2 резко возросло за индустриальный период развития человечества и на настоящий момент превышает все значения за последний миллион лет, приближаясь к значению, существовавшему 5 млн лет тому назад. Одним из направлений решения проблемы индустриального выброса парниковых газов является переход к водородному топливу. Европейская концепция этого перехода основывается на получении водорода электрохимическим разложением воды. Она имеет определенные преимущества, но по сути своей не является самостоятельной. Фактически это не способ получения новой энергии, а аккумуляция и хранение энергии, полученной из возобновляемых источников. Кроме того, этот способ получения водорода требует высоких затрат энергии. В этом отношении получение водорода из природных и искусственных углеводородов представляет больший интерес. Себестоимость водорода, полученного из углеводородов, ниже, чем водорода, полученного электрохимическим разложением

воды. Кроме того, этот путь позволяет сохранить и использовать построенную на сегодняшний день газовую инфраструктуру, и тем самым минимизировать проблемы хранения и транспортировки водорода.

Существует большое количество различных методов получения водорода из простейших углеводородов. В [2] отмечается, что простой термолиз метана теоретически должен быть не более энергетически дорогостоящим, чем существующие процессы. При этом, чтобы быть эффективным, такой термолиз нуждается в очень высокотемпературной реакции, которая, благодаря недавним усовершенствованиям плазменной технологии, теперь доступна. Существует два основных вида плазменных технологий, пригодных для получения водорода. Это электрическая плазма и лазерная плазма. Последняя обладает существенным преимуществом. Свойства лазерного разряда регулируются большим числом независимых параметров, чем свойства электрического разряда, что позволяет лучше оптимизировать процесс. Кроме того, в лазерном разряде помимо термостимулированного распада углеводородов может протекать и фотостимулированный процесс. Поэтому в дальнейшем будем говорить о распаде простейших углеводородов в лазерной плазме (РУЛП).

Экономическая эффективность получения водорода из природных углеводородов определяется не только производимыми затратами и стоимостью водорода. Следует учитывать стоимость получаемых твердых продуктов. В некоторых случаях она может быть значительной. Так, согласно данным “Data Bridge Market Research” [3] ожидается, что годовой темп роста объема мирового рынка фуллерена в период с 2021 по 2028 г. составит 8.45%. Рынок графена развивается еще более динамично. По данным “Fortune Business Insights” (report ID FBI102930) [4] прогнозируется, что мировой рынок графена вырастет с 388.8 млн долларов США в 2021 году до 4 067.1 млн долларов США в 2028 г. при среднегодовом темпе роста 39.8%.

Интерес к твердым продуктам РУЛП связан и с тем, что знание их структуры и состава дает информацию о процессах, протекающих при РУЛП и составе газообразных продуктов. В этом отношении интересно вспомнить о продуктах воздействия солнечного излучения на простейшие углеводороды (метан и этан) в космосе – толинах. В работе [5] дано первое их описание и введен сам термин. Именно смесь сажи и толинов (продуктов распада этана и метана под действием солнечного излучения) образует поверхностный слой Фебы – одного из спутников Сатурна. Конечно, речь идет о формировании толинов в результате воздействия квантов более высокой энергии, чем используемые в настоящей работе. Однако, была показана возможность образования толинов и при гораздо меньших энергиях квантов излучения [6]. По сути дела, толины являются результатом хаотического соединения радикалов, образующихся в результате фотолиза простейших углеводородов в условиях отсутствия кислорода. При определенных условиях их молекулярная масса может достигать 8000 а.е.м. [7]

Перечисленные обстоятельства и явились причиной проведения исследования твердых продуктов РУЛП, а также влияния на них условий проведения процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Оборудование для лазерного разложения газообразных углеводородов

Получение твердофазных продуктов РУЛП газообразных углеводородов проводилось на установке, схема которой приведена на рис. 1. В качестве источника излучения использовался лазер SpitLight-High-Power 2000-50 (Innolas) с длиной волны 1064 нм. Частота следования импульсов 50 Гц, длительность 20 нс, энергия в импульсе 2 Дж. Диафрагма (2) использовалась для уменьшения диаметра лазерного луча до 5 мм. Линза с фокусным расстоянием 100 мм фокусировала лазерные импульсы в газовой кювете, в области перетяжки формировалась плазма.

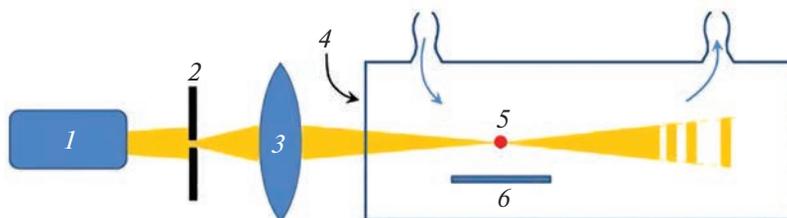


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – лазер; 2 – диафрагма; 3 – линза; 4 – оптическое входное окно кюветы; 5 – лазерная плазма; 6 – подложка для осаждения твердых продуктов. Голубыми стрелками показан поток газообразных углеводородов.

Материалы

Поток газообразных углеводородов представлял собой смесь, основным компонентом которой являлся изобутан (изобутан – 80%, бутан – 15%, пропан – 5%). Твердофазный углерод осаждался на различные подложки, помещенные в газовую кювету, и входные оптические окна кюветы, через которые осуществлялась фокусировка лазерного излучения. Оптические окна кюветы были выполнены из BaF_2 и SiO_2 . Подложки для осаждения твердофазного углерода в кювете выбирались двух типов: $\text{Si}(001)$ для измерения ИК и РФЭ спектров, плавный кварц SiO_2 для измерения спектров поглощения в видимом диапазоне, КРС и люминесценции.

Рентген фотоэлектронная спектроскопия

Измерение РФЭС проводилось с помощью комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi. Были выполнены измерения для свежеполученных образцов на кремниевой подложке; образцов, подвергнутых отжигу на воздухе при 500°C ; образцов, подвергнутых отжигу в вакууме при 300 и 450°C непосредственно в РФЭ спектрометре.

Комбинационное рассеяние света

Для измерения спектров КРС и фотолюминесценции использовался спектрометр LabRam HR800 (Horiba Jobin-Yvon). Возбуждение спектров КРС осуществлялось гелий-неоновым лазером с длиной волны 632.8 нм, излучение фокусировалось на поверхности исследуемой пленки через $\times 100$ микрообъектив, спектры КРС копились по 10 с и усреднялись по 9 измерениям, сигнал КРС собирался в конфигурации обратного рассеяния и регистрировался с разрешением $3\text{--}5$ cm^{-1} .

Спектроскопия поглощения в УФ-видимом диапазонах

Для регистрации спектров поглощения в УФ-видимом диапазонах использовался спектрофотометр Lambda 1050, являющийся двухлучевым сканирующим спектрофотометром с двойным монохроматором. Измерение спектров проводилось в конфигурации на просвет в спектральном диапазоне $200\text{--}860$ нм с разрешением 1 нм.

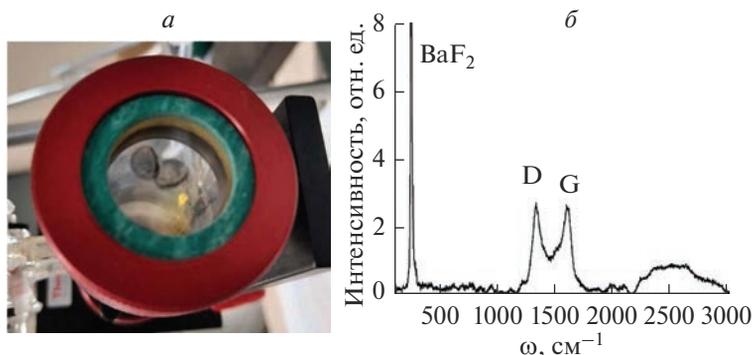


Рис. 2. Фотография окна кюветы (а); КРС спектры входного окна кюветы из BaF_2 после осаждения углеродной пленки (б).

ИК Фурье-спектроскопии

ИК спектры регистрировались при помощи ИК-Фурье спектрометра Nicolet 8700 (Thermo Scientific). Измерение ИК спектров проводилось в конфигурации на просвет с разрешением 2 см^{-1} .

Атомная туннельная микроскопия.

Морфология поверхности пленок исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) с использованием научной установки “Научно-исследовательская платформа Нанолаб”, оснащенной сканирующим зондовым микроскопом Omicron VT AFM HA 50/500. Сканирование поверхности образцов проводилось с атомным разрешением в условиях сверхвысокого вакуума ($1-2 \times 10^{-10}$ мбар).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате распада газовой смеси в лазерной плазме на окнах газовой кюветы, а также на помещенных в газовую кювету подложках из монокристаллического кремния и плавяного кварца осаждалась углерод содержащая пленка. Следует отметить, что в области поверхности оптических окон, через которую проходило возбуждающее импульсное лазерное излучение, формируемая пленка одновременно с ростом подвергалась и отжигу этим лазерным излучением (на рис. 2а темные пятна на оптическом окне газовой кюветы). Полученные в результате такого параллельного осаждения и лазерного отжига пленки на поверхности оптических окон исследовались методами КРС и фотоэлектронной спектроскопии. Обнаружено, что в независимости от материала окна (кристаллический BaF_2 или аморфный SiO_2), формируемые на поверхности углеродные пленки получают одинаковыми по составу и структуре.

Спектры КРС углерода, сформированного на оптическом окне BaF_2 (рис. 2б), демонстрируют наличие D-пика в области 1326 см^{-1} и G-пика в области 1597 см^{-1} . Согласно литературным данным, полученное соотношение интенсивности между D и G пиками свидетельствует о формировании графена [8, 9]. Следует отметить, что в процессе формирования этой пленки она постоянно находилась в несфокусированном лазерном луче, что, несомненно, сопровождалось ее нагревом.

Углерод содержащие пленки, которые не подвергались воздействию возбуждающего лазерного излучения во время формирования в газовой кювете, были получены при

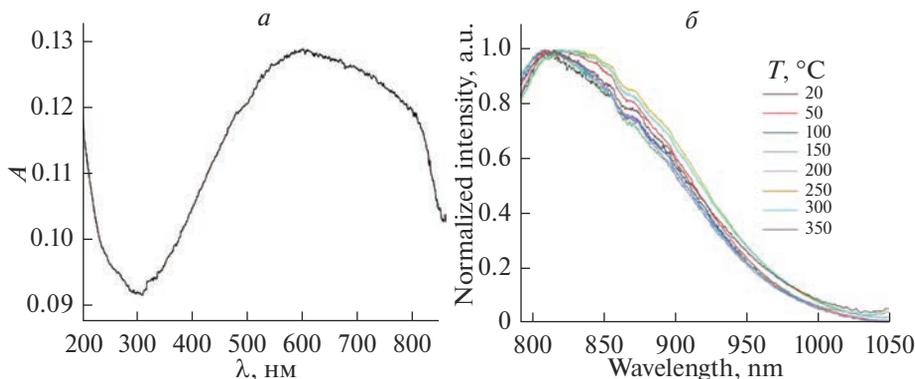


Рис. 3. (а) Спектр поглощения в видимом диапазоне пленки на основе углерода, осажденной на кварцевую подложку. (б) Нормированные по интенсивности спектры люминесценции пленки, осажденной на кварцевую подложку, полученные при накачке 785 нм. Справа указана температура отжига пленки на воздухе перед измерением люминесценции

осаждении на подложки (монокристаллический кремний и плавный кварц), помещенные в кювету на время разложения углеводородов в лазерной плазме. Полученные на кварцевой подложке пленки исследовались методом спектроскопии поглощения. Обнаружено, что спектры поглощения в видимом диапазоне имеют широкую полосу в спектральной области от 300 до 850 нм (рис. 3а). Спектры КРС пленок углерода, которые были получены на холодной подложке кварцевого стекла (и на кремниевой подложке), не удалось зарегистрировать, поскольку полученные углеродные пленки демонстрируют интенсивную люминесценцию.

Можно полагать, что причина состоит в следующем. Углеродная пленка, которая формируется на входном окне, во время осаждения подвергалась воздействию проходящего лазерного излучения, создающего плазму в кювете. Результатом этого является интенсивный прогрев. Поэтому пленки на оптических окнах в области лазерного воздействия демонстрируют колебательные спектры, характерные для графеноподобных материалов, и не люминесцируют. Пленки, полученные на холодной подложке, имеют более сложную структуру, включающую водородсодержащие функциональные группы.

Результаты ИК-Фурье спектроскопии пленки на холодной кремниевой подложке приведены на рис. 4. Полоса в области 1105 см^{-1} соответствует связи Si—O и относится к окисленной поверхности подложки. Колебания при 1620 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям C=C в неокисленных областях графена [9]. Рядом (1593 см^{-1}) расположена полоса рассеяния первого порядка фононов E_{2g} фрагментов графита. А полоса 1352 см^{-1} относится к структурным дефектам в графеновых нанослоях. Полоса в области 1040 см^{-1} , скорее всего, соответствует карбоксильной группе O—C=O, а полоса 3295 см^{-1} — связи C—H. Согласно [10], частоты в интервале $2975\text{--}2950\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным ассиметричным колебаниям группы —CH₃. Частота 2970 см^{-1} попадает в общий диапазон валентных колебаний группы C_{sp³}—H ($2975\text{--}2845$ (сильн.)). Присутствие колебательных полос связей C—H и групп —CH₃ в твердой пленке косвенно указывает на формирование из простейших углеводородов в результате лазерного разряда сложных продуктов, подобных толинам.

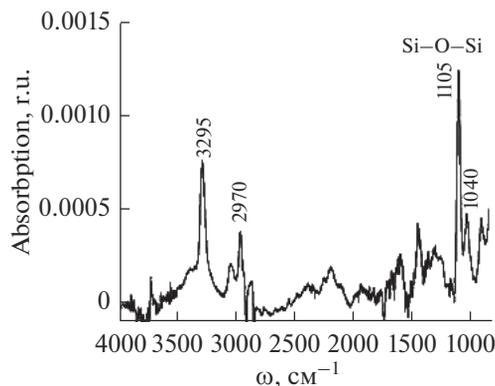


Рис. 4. ИК-Фурье спектр пленки на кремниевой подложке.

Интересно сопоставить полученные результаты со спектрами продуктов коксового угля. Согласно [11] ИК-спектр угля показывает характерные полосы поглощения с максимумами при 2850, 2925 cm^{-1} и 1440, 1380 cm^{-1} , обусловленные соответственно валентными и деформационными колебаниями различных С–Н-связей в насыщенных алифатических структурах. Поглощение с максимумом при 1610 cm^{-1} указывает на присутствие ароматических фрагментов и сопряженных с ними С=О-связей. Полосы для ароматических С–Н-связей в области при 3000–3050 cm^{-1} (валентные колебания) и в низкочастотной области 700–900 cm^{-1} (внеплоскостные колебания С–Н связей) слабо выражены, что отражает низкую степень ароматичности угля.

Люминесценцией обладают многие углеводороды, основой структуры которых являются шестичленные углеродные кольца. К ним относятся: нафталин (C_{10}H_8) с температурой кипения 218°C; антрацен ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) с температурой кипения 340°C; фенантрен ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) с температурой кипения 340°C; 1,2-Бензантрацен (тетрафен, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$) с температурой кипения 438°C и ряд других. Если наблюдаемая люминесценция обусловлена подобными соединениями, то, учитывая их невысокую температуру кипения, следовало бы ожидать, что нагрев пленки до 350°C должен изменить наблюдаемый спектр люминесценции. Однако, как показали измерения температурных зависимостей люминесценции (рис. 3б), прогрев пленки вплоть до 350°C не приводит к изменению спектральной структуры полосы люминесценции. Сказанное дает основание полагать, что центры люминесценции являются частью более крупных молекулярных образований или фрагментов, инкорпорированных в молекулярную структуру пленки.

Помимо отжига в омической печи, пленки, полученные на подложках в газовой кювете, подвергались отжигу лазерным излучением для сравнения с пленками, получаемыми на оптических окнах. Обнаружено, что отжиг лазерным излучением после формирования пленки приводит к схожим результатам, полученным при одновременном формировании пленки и отжиге на оптических окнах. Об этом свидетельствует отсутствие люминесценции после отжига и полученный характерный спектр КРС (рис. 5). Судя по соотношению интенсивности пиков, степень неупорядоченности графеновой структуры, полученной прогревом пленки, осажденной на холодную подложку, незначительно выше, в сравнении с пленкой, выращенной при постоянном облучении лазером.

Для более детального определения структурных особенностей полученных углеродных пленок были измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры. На рис. 6 пред-

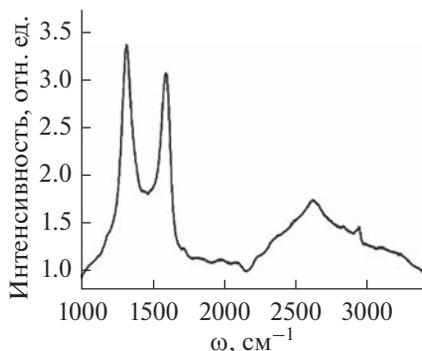


Рис. 5. Спектр КРС углеродной пленки на кремниевой подложке после лазерного отжига.

ставлен обзорный спектр и спектры углерода ($C1s$), кремния ($Si2p$) и кислорода ($O1s$) для свежесажженной пленки на кремниевую подложку. Начнем обсуждение со спектров углерода. Уже упоминавшиеся авторы [12] дают следующую интерпретацию полос: 283.1 эВ соответствует связи $Si-C$; 283.7 эВ соответствует связи $C-NH_3-C=O$. Судя по всему, подобные структуры отсутствуют в свежесажженной пленке. 284.8 эВ, согласно авторам, соответствует связи $C-C$ либо $C-H$. Эти связи несомненно присутствуют. 287.4 эВ соответствует связи $O-C=O$. Разложение спектра на компоненты не обнаружило соответствующую полосу. Однако, учитывая значительную интенсивность спектра и большую полуширину линий, полученных при его разложении в этой области, не следует исключать возможность присутствия в пленке групп $O-C=O$. Близкая интерпретация энергетических полос дается и в работе [13]. Согласно [9], полоса с энергией 284.5 эВ относится к углероду в sp^2 гибридизации; полоса 286.5 эВ — эпоксигруппам ($C-O-C$); а 288.9 эВ — карбоксильным группам ($COOH$ или $HO-C=O$). Эти три полосы присутствуют в экспериментальном спектре.

В работе [14] также изучали разложение органических соединений в плазме. Однако в этом случае разложению радиочастотной плазмой подвергали изопропиловый спирт, который, в отличие от углеводородов, содержит в своей молекуле кислород. Основной полосой в РФЭС являлась полоса с энергией 285.0 эВ, отнесенная к углеводородным группировкам ($C-C/C-H$). Пики, соответствующие одинарным связям $C-O$, например ($C-OH/C-OR$) располагались при 286.5 эВ, а полосы, соответствующие углероду с двумя кислородными связями ($C=O$ или $O-C-O$) при 288.0 эВ.

Сравнивая полученные результаты с известными спектрами, можно сказать, что на кремниевой подложке сформировался sp^2/sp^3 углерод, которому соответствует пик 284.6 эВ на $C1s$ (рис. 6б). Пик в области 286.17 соответствует либо углероду, связанному с гидроксильной группой, либо группе $C-O-C$. 288.67 эВ на $C1s$ соответствует карбоксильной группе $O-C=O$, либо группам $COOH/HO-C=O$. Пик в области 532.63 эВ на спектре кислорода $O1s$ (рис. 7в) соответствует карбоксильной группе ($COOH$) [15], что подтверждает атрибуцию полосы 288.67 эВ на спектре $C1s$. Полоса 532.01 на $O1s$ соответствует кислороду, связанному с углеродом [12, 16].

В [16] наблюдалось восстановление оксида графена при нагреве в вакууме. Отмечается, что карбоксильные группы легко удаляются при нагреве, в то время как карбонильные группы более устойчивы. Полученные результаты последовательно подтверждают образование фенольных групп посредством реакции базальной плоскости эпоксидных групп с соседними гидроксильными группами при умеренных степенях нагрева ($\sim 400^\circ C$). Фенольные группы преобладают над карбонильными группами и

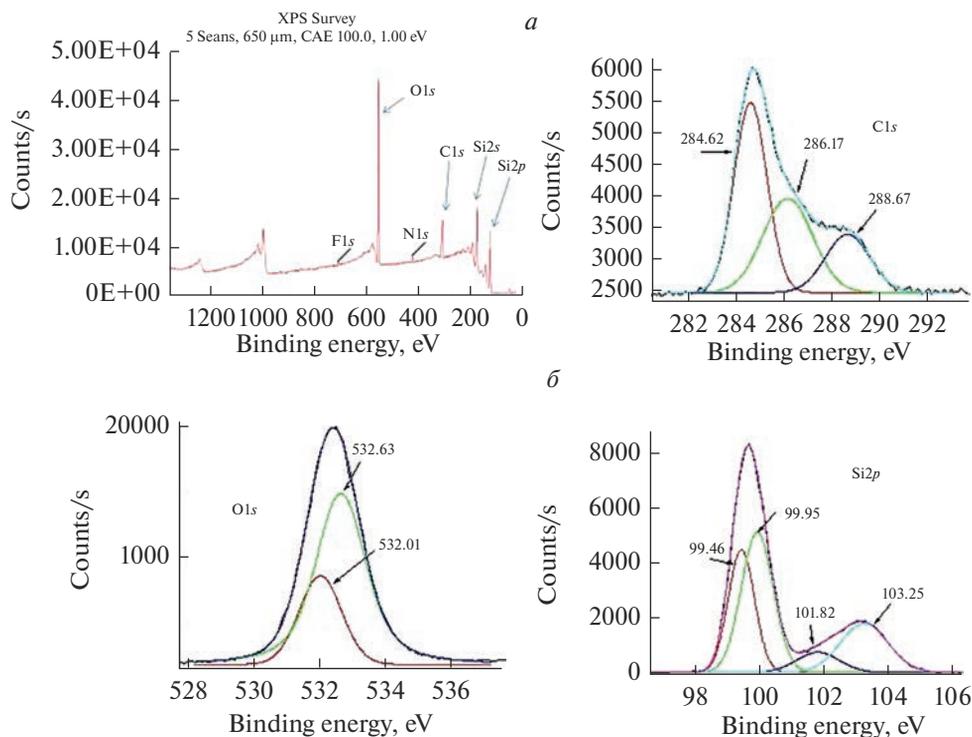


Рис. 6. Рентген фотоэлектронные спектры и результаты их разложения на компоненты для неотожженного образца: (а) – обзорный спектр; (б) – Si2p спектр; (в) – O1s спектр; (г) – C1s спектр.

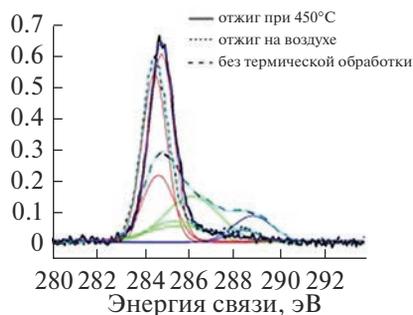


Рис. 7. XPS спектры C1s пленок с различной термической предысторией. Площадь под спектрами нормирована на 1.

сохраняются даже при температуре 1000°C. Авторы также отмечают восстановление ароматической структуры в термически восстановленном оксиде графена. Согласно авторам, пик sp^2 C1s распложен при 284.5 eV. Пик 285.86 eV относится к атомам С связанным с кислородом в конфигурации гидроксила. Пик при 286.55 eV относится к

эпокидным группам (C—O—C), а слабые компоненты при 287.54 и 288.94 eV соответствуют карбонильной (>C=O) и карбоксильной группам (COOH или HO—C=O).

Интересное наблюдение о влиянии интенсивности лазерного излучения на структуру углеродной пленки, полученной методом PLD, сделано авторами [17]. При увеличении интенсивности лазерного облучения (от 1 до 7×10^8 W/cm²) происходит перекачивание интенсивности из полосы 284.4 ± 0.1 eV, соответствующей sp^2 гибризованному углероду в 285.2 ± 0.1 eV, соответствующую sp^3 гибризованному углероду. Это интерпретируется как переход от графитоподобной структуры к алмазоподобной. При этом пленка была получена также на кремниевой подложке. Есть еще слабая полоса при 286.5 eV, которая приписана группам C—O, сформированным примесным кислородом на поверхности пленки при контакте с воздухом. Аналогичная интерпретация РФЭС дается и в [18]. Отличием является то, что sp^3 углероду приписана полоса 285.1 эВ, а группам C—O полоса при 286.8 эВ.

Учитывая изложенное в предыдущем абзаце, было проведено исследование влияния отжига на XPS спектры полученных пленок. Изучены образцы исходных свежеприготовленных пленок (см. выше) и пленок, прошедших отжиг на воздухе (500°C). Затем непосредственно в вакуумной камере спектрометра для одного и того же участка образца были сняты спектры после часовых отжигов при 300°C и при 450°C.

Для уровня C1s получены следующие результаты (рис. 7 и табл. 1). Прежде чем перейти к их обсуждению, следует отметить, что как в этой таблице, так и в табл. 2 и 3 нормирование относительной интенсивности полос проведено таким образом, что суммарная интенсивность всех компонентов каждого спектра равна 1. В процессе отжига интенсивность полосы, соответствующая карбонильным и карбоксильным группам, уменьшается вплоть до исчезновения при 300°C. Существенно уменьшается интенсивность полосы C—O углерода. Этот процесс выходит на насыщение также при 300°C. Полоса, соответствующая sp^2/sp^3 состояниям углерода увеличивает свою интенсивность (рис. 7, табл. 1). Кроме того, наблюдается регулярное смещение ее центра в сторону больших энергий, что соответствует увеличению доли sp^3 углерода по сравнению с sp^2 углеродом, т.е. переходу от графитоподобной к алмазоподобной структуре. На рис. 7 спектр XPS после отжига в вакууме при 300°C не приведен, так как он не отличается от спектра после отжига при 450°C. Интересно, что отжиг на воздухе при 500°C приводит к изменениям спектра той же направленности, что и отжиг в вакууме при 300°C. Но отжиг на воздухе, несмотря на более высокую температуру, менее эффективен. По-видимому, это означает, что происходящие изменения не связаны с окислением карбонильных и карбоксильных групп, а с их термическим отщеплением и испарением, чему благоприятствует вакуум. Таким образом, в результате отжига исчезают кислородсодержащие группировки углерода (карбонильные и карбоксильные группы). При этом начинает преобладать sp^3 гибридизация углерода. Учитывая изображения поверхности пленки, полученные при помощи сканирующего туннельного микроскопа (рис. 8), в данном случае речь может идти о формировании так называемых наноалмазов со средним диаметром около 8 нм.

Результаты рентген фотоэлектронной спектроскопии Si2p свежеполученного осадка на холодную полированную поверхность кремния представлены на рис. 6г. Полосы Si2p с энергией 99.2–99.8 эВ согласно [18] относятся к объемному Si. Полосу 102.61 эВ авторы относят к Si—O—C. В работе [12] полосы 101.04; 101.7; 102.4 эВ приписываются соответственно Si—C, Si—O и Si—O—C группам.

Рассмотрим влияние термообработки на РФЭС Si2p (табл. 2). Полоса 1 со средней энергией 99.7 эВ можно отнести к элементарному кремнию (кремниевая подложка) [20–23]. Некоторое увеличение интенсивности линии в результате отжига следует связать с уменьшением толщины пленки углерода особенно существенной при отжиге на воздухе. Полоса 2 со средней энергией 100.26 эВ соответствует кремнию, связанному с

Таблица 1. Изменения параметров XPS спектра C1s в результате термической обработки

Термическая предыстория	sp^2/sp^3		C–O		Карбонильные и карбоксильные группы	
	положение, эВ	отн. инт.	положение, эВ	отн. инт.	положение, эВ	отн. инт.
Исходная	284.6	0.463	286.2	0.347	287.7	0.191
Отж. Возд.	284.5	0.744	285.5	0.195	288.4	0.061
Отж. Вак. 300	284.9	0.816	286.1	0.184	–	–
Отж. Вак. 450	284.8	0.815	285.8	0.185	–	–

Таблица 2. Изменения параметров РФЭС Si2p в результате термической обработки

Обработка	Полоса 1 Si		Полоса 2 Si–C		Полоса 3 Si–C–O		Полоса 4 Si–O	
	положе- ние	отн. инт.	положе- ние	отн. инт.	положе- ние	отн. инт.	положе- ние	отн. инт.
Исходная	99.46	0.295	99.95	0.411	101.82	0.079	103.25	0.215
Отж. Возд,	99.68	0.354	100.3	0.150	102.1	0.168	103.61	0.326
Отж. Вак. 300	99.81	0.304	100.40	0.205	100.83	0.068	104.00	0.423
Отж. Вак. 450	99.78	0.335	100.38	0.171	101.83	0.092	103.96	0.402

углеродом (Si–C) [24, 25]. Интенсивность этой полосы существенно снижается в результате отжига. Снижение интенсивности особенно заметно при отжиге на воздухе и при максимальной температуре отжига в вакууме. Уменьшение вклада связей Si–C, по-видимому, связано с окислением обоих элементов или одного из них в поверхностном слое (особенно при отжиге на воздухе) либо с разрывом связей Si–C в результате формирования при отжиге сферических углеродных наночастиц (рис. 2). Полоса 3 со средней энергией 101.65 эВ соответствует группам Si–C–O [24, 26]. Ее интенсивность мала. Однако при отжиге на воздухе наблюдается двукратное увеличение ее интенсивности. Судя по всему, это является результатом проявления одного из механизмов снижения интенсивности полосы 2 при отжиге на воздухе. Полоса 4 со средней энергией 103.71 эВ соответствует Si–O [22–24, 27]. Рост ее интенсивности в результате всех видов отжига свидетельствует о накоплении оксидов кремния, которые в отличие от оксидов углерода не улетают, а остаются на поверхности подложки.

Рассмотрим интерпретацию РФЭС O1s и влияние на них термообработки (табл. 3). Согласно [12], полоса при 532.0 эВ соответствует связи C=O, а при 532.1 эВ – группе Q=C–O. Близкую интерпретацию дают и авторы [9]: полоса 531.8 эВ соответствует связи C=O. Согласно авторам [16], полоса при 532.6 эВ соответствует карбоксильной группе O=C–OH. Согласно [28], пик 532.3 эВ следует отнести к кислороду, связанно-

Таблица 3. Изменения параметров РФЭС O1s в результате термической обработки

Обработка	Полоса 1		Полоса 2	
	положение	отн. инт.	положение	отн. инт.
Исходная	532.40	1	–	–
Отж. Возд,	532.42	0.331	532.81	0.669
Отж. Вак. 300	532.59	0.187	533.08	0.813
Отж. Вак. 450	532.70	0.204	533.11	0.796

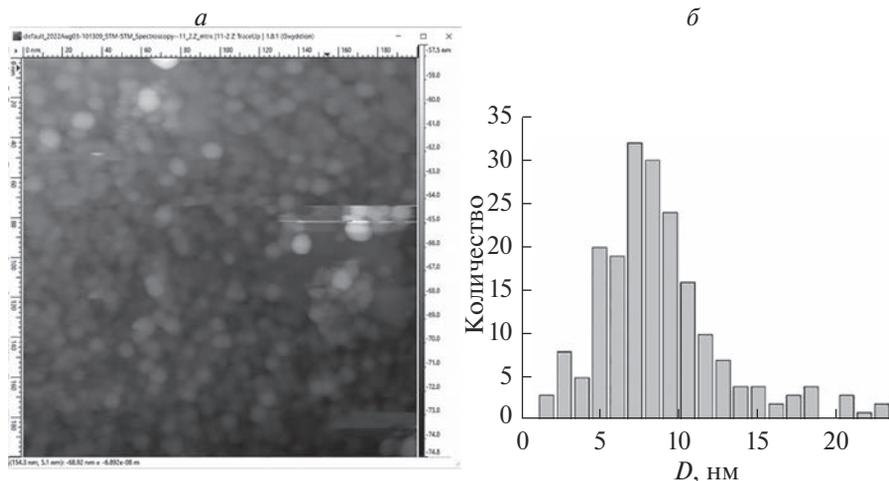


Рис. 8. (а) СТМ изображение углеродной пленки, отожженной при 500°C. (б) Распределение углеродных наночастиц в пленке по размеру.

му с углеродом в следующих группировках С–О; С=О; С–О–Н. Кислороду, связанному с кремнием в группах Si–O–Si соответствует пик при 532.7 eV, а в группах Si–OH пик при 533.2 eV Аналогичную интерпретацию полос дают и авторы [29–32.]. Эти результаты согласуются с полученными для углерода. А именно, в процессе отжига исчезают связи кислорода с углеродом, замещаясь связями кислорода с кремнием.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные пленки, осажденные на холодную подложку в результате воздействия лазерного разряда на газ простейших углеводородов, имеют достаточно сложную природу, близкую к природе толинов. В них присутствуют атомы углерода в sp^2 - и в sp^3 -гибридном состоянии в соизмеримых количествах, различные фрагменты структуры, содержащие водород, кислород. Термический отжиг пленок при всех использованных режимах ведет к снижению концентрации водород- и кислородсодержащих структур, унификации структуры на основе углерода в sp^3 -гибридизации и формированию так называемой алмазоподобной структуры. Лазерный отжиг, а также получение пленки при непосредственном постоянном лазерном воздействии (на оптическом окне кюветы) приводят к формированию графеноподобной структуры, подразумевающей присутствие углерода в sp^2 -гибридизации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и Правительства Санкт-Петербурга (грант № 22-23-20038). Измерения выполнены в Научном парке СПбГУ (ресурсные центры: Оптические и лазерные методы исследования вещества, Междисциплинарный ресурсный центр по направлению “Нанотехнологии”, Рентгенодифракционные методы исследования, Физические методы исследования поверхности, Диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rae J.W.B., Zhang Yi.G., Xiaoqing Liu, Foster G.L., Stoll H.M., Whiteford R.D.M. Atmospheric CO₂ over the Past 66 Million Years from Marine Archives // *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 2021. V. 49. P. 609–641.
2. Fulcheri L., Schwob Y. From methane to hydrogen, carbon black and water // *International J. Hydrogen Energy.* 1995. V. 20. № 3. P. 197–202.
3. <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-fullerene-market>
4. <https://www.fortunebusinessinsights.com/graphene-market-102930>
5. Sagan C., Khare B. Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas // *Nature.* 1979. V. 277. P. 102–107
6. Khare B.N., Sagan C., Arakawa E.T., Suits F., Callcott T.A., Williams M.W. Optical constants of organic tholins produced in a simulated Titanian atmosphere: From soft x-ray to microwave frequencies // *Icarus.* 1984. V. 60. № 1. P. 127–137.
7. WAITE J.H., YOUNG J.D.T., Cravens T.E., Coates A.J., Cray F.J., MAGEE B., WESTLAKE J. The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere // *Science.* 2007. V. 316. № 5826. P. 870–875.
8. Gao Guodong, Liu Dandan, Tang Shangcheng, Huang Can, He Mengci, Guo Yu, Sun Xiudong, Gao Bo. Heat-Initiated Chemical Functionalization of Graphene // *Scientific Reports.* 2016. V. 6. № 1. P. 20034.
9. D'yez N., Sliwak A., Gryglewicz S., Grzyb B., Gryglewicz G. Enhanced reduction of graphene oxide by highpressure hydrothermal treatment // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 81831–81837.
10. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. 2012.
11. Пурэвсүрэн Б., Батбилэг С., Кузнецова Л.И., Батхишиг Д., Намхайноров Г., Батмтсегс М., Наранцурал Г., Кузнецов П.Н. Свойства угля месторождения Баянтиг Монголии и продуктов полукokesования // *Химия твердого топлива.* 2019. № 2. С. 3–9.
12. Sivaranjini B., Mangaiyarkarasi R., Ganesh V., Umadevi S. Vertical Alignment of Liquid Crystals Over a Functionalized Flexible Substrate // *Scientific Reports* 2018. V. 8. № 8891.
13. Dietrich P.M., Horlacher T., Girard-Lauriault P.-L., Gross T., Lippitz A., Min H., Wirth T., Castelli R., Seeburger P., Unger W.E.S. Multimethod Chemical Characterization of Carbohydrate-Functionalized Surfaces // *J. Carbohydrate Chemistry.* 2011. V. 30. P. 361–372.
14. Mitchell S.A., Davidson M.R., Emmison N., Bradley R.H. Isopropyl alcohol plasma modification of polystyrene surfaces to influence cell attachment behaviour // *Surface Science.* 2004. V. 561. P. 110–120.
15. Arjunan Ariharana, Balasubramanian Viswanathana, Vaiyapuri Nandhakumar. Hydrogen sorption in phosphorous substituted carbon material // *Indian J. Chemistry.* 2015. V. 54A. P. 1423–1433.
16. Abhijit Ganguly, Surbhi Sharma, Pagona Papakonstantinou, Jeremy Hamilton. Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 17009–17019.
17. Me'rel P., Tabbal M., Chaker M., Moisa S., Margot J. Direct evaluation of the sp³ content in diamond-like-carbon films by XPS // *Applied Surface Science.* 1998. V. 136. P. 105–110.
18. Murugesan M., Nohira H., Kobayashi H., Fukushima T., Tanaka T., Koyanagi M. Locally Induced Stress in Stacked Ultrathin Si wafers: XPS and μ -Raman study // *IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conference.* 2012. P. 625–629.
19. Lomon J., Chaiyabin P., Saisopa T., Seawsakul K., Saowiang N., Promsakha K., Poolcharuansin P., Pasaja N., Chingsungnoen A., Supruangnet R. XPS and XAS preliminary studies of diamond-like carbon films prepared by HIPIMS technique // *J. Physics: Conf. Series.* 2018. V. 1144. № 012048.
20. Taylor J.A. Further examination of the Si KLL Auger line in silicon nitride thin films // *Appl. Surf. Sci.* 1981. V. 7. № 1–2. P. 168–184.
21. Dane A., Demirok U.K., Aydinli A., Suzer S. X-ray Photoelectron Spectroscopic Analysis of Si Nanoclusters in SiO₂ Matrix // *J. Phys. Chem. B.* 2006. V. 110. № 3. P. 1137–1140.
22. Jensen D.S., Kanyal S.S., Madaan N., Vail M.A., Dadson A.E., Engelhard M.H., Linford M.R. Silicon (100)/SiO₂ by XPS // *Surface Science Spectra.* 2013. V. 20. № 1. P. 36–42.
23. Jensen D.S., Kanyal S.S., Madaan N., Handcock J.M., Vail M.A., Dadson A.E., Shuthanandan V., Zhu Z., Vanfleet R., Engelhard M.H., Linford M.R. Multi-instrument characterization of the surfaces and materials in microfabricated, carbon nanotube-templated thin layer chromatography plates. An analogy to 'The Blind Men and the Elephant' // *Surf. Interface Anal.* 2013. V. 45. № 8. P. 1273–1282.
24. Gallis S., Nikas V., Kaloyeros A.E. Silicon Oxycarbide Thin films and Nanostructures: Synthesis, Properties and Applications // *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings.* Edited by N.N. Nikitenkov. 2017. P. 277–302.
25. Gallis S., Nikas V., Eisenbraun E., Huang M., Kaloyeros A. E. On the effects of thermal treatment on the composition, structure, morphology, and optical properties of hydrogenated amorphous silicon-oxycarbide // *J. Materials Research.* 2009. V. 24. № 8. P. 2561–2573.

26. *Besling W.F.A., Goossens A., Meester B., Schoonman J.* Laser-induced chemical vapor deposition of nanostructured silicon carbonitride thin films // *J. Applied Physics*. 1998. V. 83. № 1. P. 544–553.
27. *Smith K.L., Black K.M.* Characterization of the treated surfaces of silicon alloyed pyrolytic carbon and SiC // *J. Vacuum Science and Technology A*. 1984. V. 2. № 2. P. 744–747.
28. *Post P., Wurlitzer L., Maus-Friedrichs W., Weber A.P.* Characterization and Applications of Nanoparticles Modified in-Flight with Silica or Silica-Organic Coatings // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 530.
29. *Himpsel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J.A., Hollinger G.* Microscopic structure of the SiO₂/Si interface // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. P. 6084–6096.
30. *Hollinger G., Himpsel F.J.* Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission // *Appl. Phys. Lett.* 1984. V. 44. P. 93–95.
31. *Cerofolini G.F., Galati C., Renna L.* Accounting for anomalous oxidation states of silicon at the Si/SiO₂ interface // *Surf. Interface Anal.* 2002. V. 33. P. 583–590.
32. *McCafferty E., Wightman J.P.* Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method // *Surf. Interface Anal.* 1998. V. 26. P. 549–564.

ВЯЗКОСТЬ, СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ КАЛИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ $K_2O-V_2O_3$

© 2023 г. А. А. Хохряков¹, М. А. Самойлова¹*, В. В. Рябов¹,
Л. Б. Ведмидь¹, С. Ю. Мельчаков¹

¹Институт металлургии Уральского отделения РАН,
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: mari.makarenko.1993@mail.ru

Поступила в редакцию 10.11.2022 г.

После доработки 23.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Вязкость калиевооборотных расплавов измерена в интервале температур 918–1699 К с помощью вибрационного вискозиметра. Содержание оксида калия в расплавах варьировалось от 0.74 до 28.46 мол. %. С использованием конфигурационно-активационной модели рассчитаны параметры энергии активации вязкого течения стеклюющихся расплавов (конфигурационная энергия активации (ϵ_n) и энергия переключения мостиковых кислородных связей (U_∞)) для двух температурных интервалов 918–1400 К и 1400–1699 К. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определена температура стеклования (T_g) расплавов, построена концентрационная зависимость температуры стеклования от содержания оксида калия в расплаве.

Ключевые слова: калиевооборотный расплав, вязкость, энергия активации, конфигурационно-активационная модель, структура, температура стеклования

DOI: 10.31857/S0132665122600789, EDN: SJMDAE

ВВЕДЕНИЕ

Вязкость является структурно-чувствительным свойством, зависящим от температуры и состава расплава. В открытой литературе исследованию вязкости калиевооборотных расплавов посвящено немного исследований [1–5]. Гораздо больше работ посвящено изучению вязкости расплавов, содержащих оксиды лития и натрия. На концентрационных зависимостях вязкости от содержания оксидов щелочных металлов в расплавах обнаруживается отклонение зависимости вязкости от линейности. Согласно современным представлениям о структуре расплавов [6], найденное отклонение объясняется существованием “борной аномалии”.

Как видно из рис. 1, данные разных авторов по вязкости калиевооборотных расплавов различаются. Так, например, в работах [1, 2] разными методами исследована вязкость расплавов с высоким содержанием оксида калия с шагом по концентрации K_2O до 5 мол. %. Авторы работ [4, 5] изучали вязкость расплавов с содержанием K_2O до 10 мол. %. В работе [3] измерения вязкости сделаны только для двух составов. В связи с ограниченностью имеющихся в литературе данных по вязкости расплавов $K_2O-V_2O_3$ задачами настоящей работы стали систематизация данных и более детальные исследования вязкости калиевооборотных расплавов в широких температурном и концентрационном интервалах.

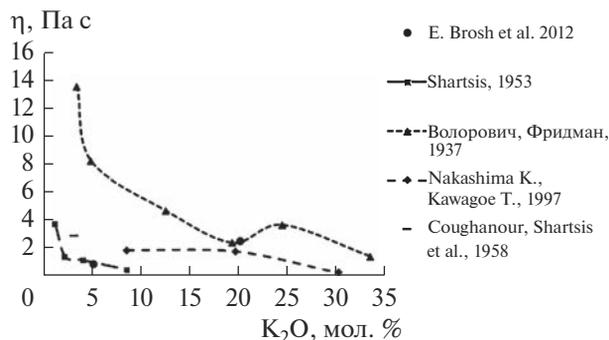


Рис. 1. Изотермическая зависимость вязкости расплавов $K_2O-B_2O_3$ при $T = 1173$ К (литературные данные).

Данная работа является продолжением предыдущих работ [6, 7], где рассматривались зависимости вязкости бинарных боратных расплавов от содержания щелочных оксидов (Li_2O , Na_2O) и от температуры. Целями данной работы являются измерение вязкости и энергий активации вязкого течения расплавов, определение температуры их стеклования в области $0 \leq x \leq 30$ мол. % K_2O и температурном интервале 918–1699 К, а также выявление влияния оксида-модификатора на вязкость бинарных боратных расплавов. Используемые нами температурный и концентрационный интервалы интересны сложной зависимостью вязкости от температуры и состава расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Боратные смеси готовили из предварительно переплавленного оксида бора (B_2O_3) и карбоната калия (K_2CO_3 (“х. ч.”)). Оксид бора выплавляли из порошка при 1173 К в течение часа в платиновом тигле, затем при перемешивании добавляли необходимые количества K_2CO_3 . Полученную смесь нагревали и выдерживали в течение часа при 1700 К, затем выливали на массивную стальную плиту. Подготовленные таким образом стекла далее использовали в опытах по измерению вязкости. Значения составов стекол представлены по синтезу (табл. 1)

Вязкость расплавов измеряли вибрационным методом [8] на вискозиметре, работающем в режиме вынужденных колебаний [9, 10] с точностью измерений $\pm 5\%$, а температуру стеклования расплавов измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре фирмы DSC 214 Polyma Netzsch (Германия) при скорости нагрева 10 К/мин с точностью определения температуры для ДСК сигнала ± 0.1 К. Термические эксперименты проводили в алюминиевых тиглях с крышкой, имеющей отверстие для газообмена между твердой и газовой фазой в атмосфере азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость вязкости от температуры приведена на рис. 2, а зависимость $\ln \eta$ от обратной температуры – в табл. 1 и на рис. 3.

Из рис. 2, 3 видно, что при повышении температуры вязкость всех расплавов снижается независимо от концентрации K_2O . При достижении $T = 1300$ К (рис. 2) для расплавов с концентрацией оксида-модификатора 3.74; 4.5; 5.27 мол. % вязкость имеет практически одинаковую величину (в пределах погрешности эксперимента) и при увеличении температуры изменяется слабо. При увеличении концентрации K_2O $14.7 \leq x \leq 28.46$ мол. % происходит более резкое снижение вязкости уже при достижении

Таблица 1. Значения вязкости расплавов $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ при температурах ($T_1 = 1173 \text{ K}$, $T_2 = 1273 \text{ K}$, $T_3 = 1373 \text{ K}$)

Мол. % K_2O	1173 К		1273 К		1373 К	
	η , [Па с]	$\ln \eta$	η , [Па с]	$\ln \eta$	η , [Па с]	$\ln \eta$
0.74	13.82	2.63	9.21	2.22	5.76	1.75
1.49	9.21	2.22	5.12	1.63	3.56	1.27
2.23	11.62	2.45	7.29	1.99	5.12	1.63
2.99	4.27	1.45	2.44	0.89	1.61	0.47
3.74	4.03	1.39	2.60	0.96	1.78	0.58
4.50	5.12	1.63	2.96	1.08	1.99	0.69
5.27	3.35	1.21	1.93	0.66	1.22	0.2
6.04	5.76	1.75	2.96	1.08	1.90	0.64
7.59	4.03	1.39	2.78	1.02	1.65	0.50
10.74	3.57	1.27	1.82	0.6	1.20	0.18
14.77	1.92	0.65	0.95	-0.05	0.57	-0.55
17.25	4.03	1.39	1.47	0.39	0.79	-0.23
24.05	1.64	0.49	0.64	-0.44	0.34	-1.08
28.46	1.51	0.41	0.57	-0.56	0.33	-1.09

$T = 1100 \text{ K}$. Значение вязкости расплавов при $T = 1100 \text{ K}$ для составов 2–6 мол. % значительно выше, чем у составов с большим содержанием оксида калия (рис. 3). Угол наклона логарифмических кривых меняется неравномерно с ростом концентрации оксида щелочного металла. На зависимостях $\ln \eta = f(1/T)$ хорошо виден излом, связанный с распадом кольцевых структур (тетраборатных и пентаборатных колец) [11–16].

Зависимость вязкости расплавов от содержания K_2O при трех температурах приведена на рис. 4.

Как видно из рис. 4, зависимость вязкости от состава расплава и температуры имеет немонотонный характер, который обусловлен различными структурными изменениями в сетке расплава. Наблюдается 4 хорошо различимых максимума: 2.23; 4.5; 6.04; 17.26 мол. %. Так в области от 0–4 мол. % происходит образование “субмикронеоднородной структуры”. [12] В работах [6, 7] было предложено, что эта микроструктура представляет собой цепочки полиэдров BO_4^- , что снижает вязкость расплава. Пик в области 2.23 мол. % обусловлен образованием некоторой доли кольцевых триборатных группировок.

Область составов 2.23–14.7 мол. % K_2O связана не только с перестройкой локальной структуры, но с изменением состава и концентрации надструктурных единиц, т.е. меняется структура на уровне среднего порядка. К примеру, пентаборатные группы могут распадаться на борокислородные и триборатные кольца [11]. Такие процессы могут происходить и с другими типами надструктурных единиц. Образование борокислородных колец в данных случаях служит восстановлению слоистой структуры отдельных фрагментов. Этот процесс приводит к снижению вязкости в области ~5 мол. % K_2O и при $x > 6$ мол. % K_2O . Рост вязкости расплавов в пределах 14.7–17.25 мол. % вызван началом образования диборатных группировок ($\text{B}_4\text{O}_{4/2}\text{O}_3^{2-}$). При $x > 17.25$ мол. % K_2O снижение вязкости вызвано разбиением борокислородной сетки на фрагменты, в которых увеличивается количество немостиковых кислородов, что увеличивает размеры и протяженность каналов с ионными связями. Кроме того, в этой области составов мо-

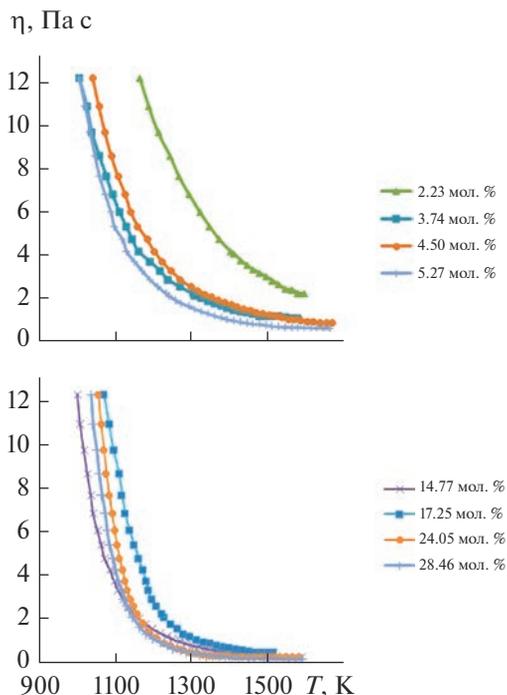


Рис. 2. Зависимость вязкости η (Па с) калиевоборатных расплавов $K_2O-B_2O_3$ от состава и температуры.

жет происходить частичное диспропорционирование тетраборатных групп с образованием метаборатных единиц BO_2O^- , что доказано различными методами [13–16].

По данным табл. 2 и рис. 4, на логарифмических зависимостях наблюдаются отклонения от линейности, и есть излом, который вызван распадом кольцевых группировок. Как видно из табл. 2, излом не удалось зарегистрировать для некоторых составов, что может означать, что он находится в более высокотемпературной области.

Для расчетов энергетических параметров калиевоборатных расплавов на двух температурных интервалах использовали конфигурационно-активационную модель вязкого течения Д.С. Сандитова [17]. Аналогичный метод расчета был выполнен ранее в работах [6, 7].

Энергетические параметры: конфигурационная энергия активации (ϵ_h), энергия активации переключения мостиковых кислородов (U_∞) и свободная энергия активации (F_h) для каждого состава приведены в табл. 3 и рис. 5. В последнем столбце табл. 3 приведены только полиборатные группировки, в состав которых входят полиэдры BO_4^- .

Согласно табл. 3, у составов, где нет излома, расчеты проводились в одном температурном интервале и найдена только конфигурационная энергия активации (ϵ_h). Энергию вязкого течения расплавов рассчитывали по формуле:

$$E_h = R \frac{\ln \eta_1 - \ln \eta_2}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad T_1 > T_2,$$

где $\ln \eta_1$ и $\ln \eta_2$ (Па с) – значения натуральных логарифмов вязкости (экспериментальные данные), а T_1 и T_2 – соответствующие этим значениям температуры (К).

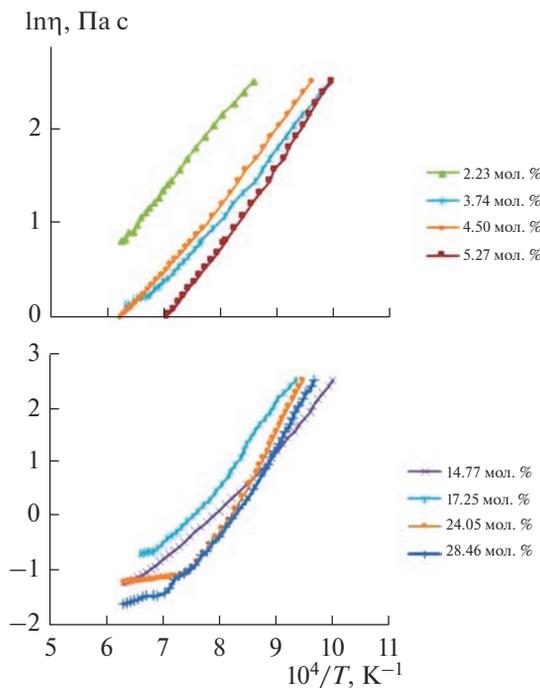


Рис. 3. Зависимость логарифмов вязкости $\ln \eta$ (Па с) калиевооборотных расплавов от обратной температуры ($10^4/T$, K^{-1}).

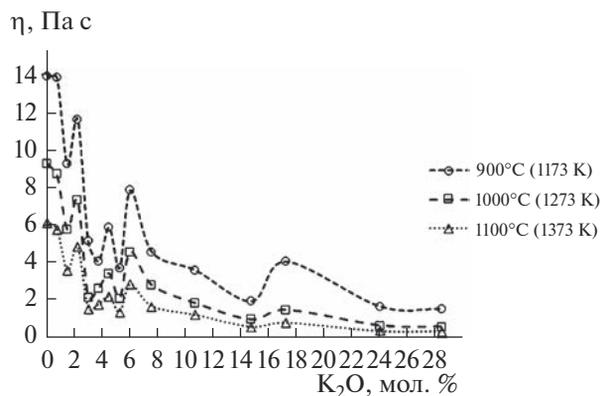


Рис. 4. Зависимость вязкости расплавов $K_2O-B_2O_3$ от состава при температурах ($T_1 = 1173$ К, $T_2 = 1273$ К, $T_3 = 1373$ К).

На рис. 5 представлена зависимость энергий активации (на высоко- и низкотемпературном интервалах) от состава расплава.

Из табл. 3 и видно, что максимумы свободной энергии активации F_η и U_∞ приходятся на составы (2.23, 4.5, 7.59, 17.25 мол. %), где формируется наибольшее количе-

Таблица 2. Значения $\lg \eta$ (Па с) расплавов $x\text{K}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ для двух температурных участков 1000–1400 и 1400–1600 К

Содержание K_2O , мол. %	$\lg \eta = A + B/T$ (Па с)					ΔT , К
	A	B	$\pm \Delta_A$	$\pm \Delta_B$	$\pm \lg \eta$	
0	-1.657	3182	0.027	39	0.012	1173–1613
0.74	-1.628	3262	0.035	48	0.012	1173–1506
	-0.356	1340	0.20	310	0.008	1506–1589
1.49	-1.844	3303	0.018	25	0.012	1103–1664
2.23	-1.719	3300	0.048	66	0.018	1168–1547
	-0.949	2089	0.339	534	0.018	1547–1600
2.99	-2.224	3361	0.052	66	0.046	1103–1664
3.74	-2.06	3169	0.053	65	0.031	1009–1464
	-0.82	1389	0.232	353	0.016	1464–1581
4.50	-2.117	3329	0.052	66	0.033	1045–1539
	-1.317	2125	0.153	245	0.012	1539–1672
5.27	-2.464	3593	0.054	63	0.024	1017–1380
	-1.209	1880	0.122	181	0.02	1380–1597
6.04	-2.21	3453	0.062	83	0.051	1060–1664
7.59	-2.309	3476	0.093	111	0.044	1028–1414
	-1.818	2686	0.116	179	0.023	1414–1664
10.74	-2.491	3584	0.081	106	0.08	1023–1688
14.77	-3.632	4641	0.114	135	0.079	1000–1473
	-2.051	2392	0.26	398	0.018	1473–1699
17.25	-4.305	5751	0.187	228	0.088	1068–1448
	-1.18	1329	0.608	900	0.021	1448–1514
24.05	-6.291	7739	0.224	260	0.082	1054–1346
	-0.908	599	0.028	41	0.005	1346–1581
28.46	-5.442	6675	0.25	290	0.121	1034–1389
	-1.783	1708	0.319	476	0.047	1389–1589

ство мостиковых связей $\text{B}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$, $\text{B}^{\text{III}}-\text{O}-\text{B}^{\text{IV}}$ как в линейных, так и в кольцевых фрагментах. Эти максимумы также хорошо видны на зависимости вязкости от состава расплавов (рис. 4). Кроме того, происходит трансформация кольцевых группировок в те виды, при которых увеличивается энергия переключения мостиковых кислородных связей (U_∞) свыше 5 мол. %. Конфигурационная энергия активации практически не меняется вплоть до 10 мол. % K_2O , но при $x > 10$ мол. % K_2O резко возрастает с увеличением связности борокислородной сетки. Из табл. 3 видно, что значения U_∞ , меньше, чем ϵ_{h} , то есть перескок мостикового атома кислорода является низкоактивационным процессом. Увеличение концентрации диборатных групп при концентрации K_2O свыше 23 мол. % снижает конфигурационную энергию активации и увеличивает энергию переключения мостиковых кислородных связей. В целом сложный характер энергий активации от состава объясняется изменением структуры среднего порядка по мере последовательного увеличения содержания оксида калия.

Температура стеклования является важным параметром, характеризующим энергетическую составляющую сетки расплава [18]. Температура стеклования зависит от ви-

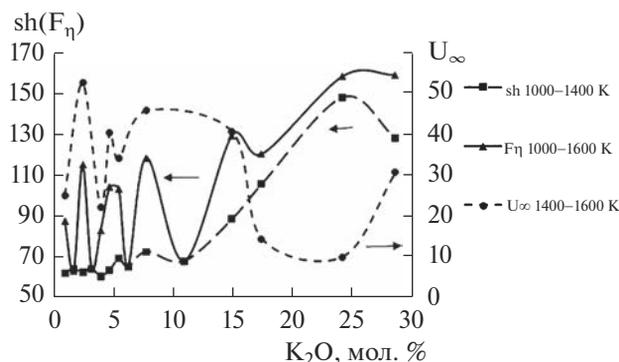


Рис. 5. Зависимость энергии активаций от состава для калиевоборатных расплавов на температурных интервалах (1000–1400 К, 1400–1600 К).

дов оксида-сеткообразователя и катионов-модификаторов, а также от скорости нагрева в ходе эксперимента.

На рис. 6 представлено сравнение экспериментально полученной температуры стеклования от состава с литературными данными. В отличие от вязкости, она имеет более монотонный характер [19–21]. Тем не менее, наблюдаемые отклонения от монотонности указывают на ее зависимость от состава расплава. В целом температура стеклования с увеличением содержания оксида калия растет, что объясняется увеличением степени связности сетки боратных расплавов из-за образования сложных кольцевых полиборатных групп (табл. 3). В нашем случае, в отличие от литературных данных, видны незначительные отклонения в интервале 0–6 мол. %. В основном, значения температуры стеклования измерены у систем с высоким содержанием K_2O [19–21].

Таблица 3. Параметры конфигурационно-активационной модели для расплавов $xK_2O-(100-x)B_2O_3$

Содержание K_2O , мол. %	T_g , К	ϵ_h , кДж/моль	U_∞ , кДж/моль	F_η , кДж/моль	Полиборатные единицы [6, 7, 11]
0.74	566	62.3	25.1	87.4	Цепочки BO_4
1.49	571.6	64.2	—	63.2	
2.23	562.3	62.6	52.7	115.3	$B_3O_{4/2}O_3^-$
2.99	587.7	64.4	—	64.3	—
3.74	578.6	60.8	22.1	82.9	
4.50	588.5	63.7	40.5	104.2	$B_3O_{4/2}O_3-$
5.27	586.7	69.2	34.1	103.3	$B_8O_{10}O_6-$
6.04	604.8	65.4	—	65.4	$B_5O_{4/2}O_6$
7.59	609.6	72.7	45.9	118.6	
10.74	629.2	68.0	—	68.0	$BO_4 \leftrightarrow BO_2O^-$
14.77	674.1	88.7	40.8	129.5	в кольцевых метаборатных группах
17.25	679.4	105.7	14.5	120.2	
24.05	725	148.3	10.1	158.4	$B_4O_{4/2}O_5^{2-}$
28.46	722.5	128.1	30.7	158.9	

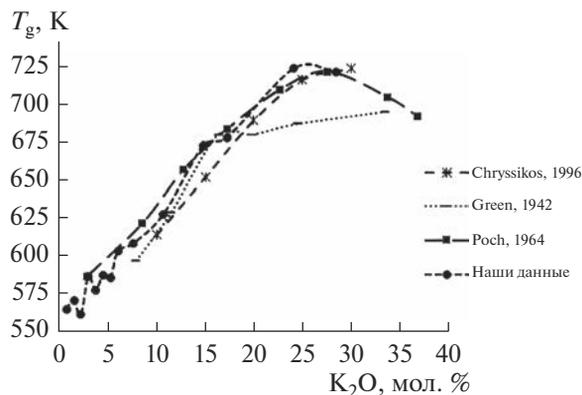


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования расплавов $K_2O-B_2O_3$ от состава в сравнении с литературными данными.

Основной вклад в температуру стеклования до 20 мол. % вносит связность борокислородной сетки, где доминируют в основном мостиковые группы $B^{III}-O-B^{IV}$, $B^{IV}-O-B^{IV}$. При концентрации $K_2O > 20$ мол. % происходит распад борокислородной сетки на фрагменты, разделенные ионными связями, т.е. образованием более высокой концентрации метаборатных единиц, заряд которых компенсируется ионом калия. Рост оксида калия в этой области составов приводит не только к увеличению доли разделенных фрагментов, и, соответственно, к увеличению размеров ионных каналов, из-за процессов диспропорционирования: $VO_4 \leftrightarrow VO_2O^-$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была измерена вязкость калийборатных расплавов в области температур 918–1699 К и в концентрационном интервале 0.74–28.46 мол. % K_2O . Показано, что изменение вязкости расплавов от состава происходит немонотонно, что связано с изменением координации атомов бора (борная аномалия) и с образованием разного типа кольцевых надструктурных единиц расплава. Используя конфигурационно-активационную теорию Д.С. Сандитова, вычислены конфигурационная энергия активации, энергия переключения мостиковых кислородных связей и свободная энергия активации (ϵ_h , U_∞ , F_η). Установлено, что на зависимостях $\ln \eta$ есть излом, который объясняется распадом кольцевых группировок разного типа в высокотемпературной области. Методом ДСК измерена температура стеклования расплавов, выявлена ее монотонная зависимость от содержания K_2O в расплаве. Увеличение температуры стеклования в области перехода “жидкость–стекло” указывает на разную степень связности борокислородной сетки расплавов.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakashima K., Kawagoe T., Ookado T., Mori K. Viscosity of Binary Borate and Ternary Borosilicate Melts. // Slags, Fluxes and Salts. Conference.1997. P. 215.
2. Воларович М.П., Фридман Р.С. Исследование вязкости системы $K_2B_4O_7-B_2O_3$ в расплавленном состоянии // Журн. Физической Химии. 1937. Т. 9. № 2. С. 177–181.

3. *Brosh I.E., Pelton A.D., Decterov S.A.* A model to calculate the viscosity of silicate melts Part IV: Alkali-free borosilicate melts // *International J. Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)*. 2012. V. 103. № 5. P. 494.
4. *Coughanour L.W., Shartsis L., Shermer H.F.* Viscosity, Density, and Electrical Resistivity of Molten Alkaline-Earth Borate Glasses with 3 Mol. % of Potassium Oxide // *J. American Ceramic Society*. 1958. V. 41. № 8. P. 324–329.
5. *Shartsis L., Capps W., Spinner S.* Density, Expansivity, and Viscosity of Molten Alkali Silicates // *J. American Ceramic Society*. 1953. V. 36. № 10. P. 319–326.
6. *Мельчаков С.Ю., Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.В., Ягодин Д.А.* Вязкость и свободная энергия активации вязкого течения натриевоборатных расплавов // *Физ. и хим. стекла*. 2022. Т. 48. № 3. С. 253–261.
7. *Мельчаков С.Ю., Хохряков А. А., Самойлова М. А., Рябов В.В.* Исследование зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения литиевоборатных расплавов от содержания оксида лития // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58. № 5. С. 1–7.
8. *Соловьев А.Н., Каплун А.Б.* Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 140 с.
9. *Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Бочегов В.А.* Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // *Заводская лаборатория*. 1985. Т. 51. № 9. С. 56–57.
10. *Козин Р.В., Григоренко Г.М.* Физико-химические свойства флюсов для электрошлаковых технологий // *Современная металлургия*. 2016. Т. 125. № 4. С. 10–15.
11. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н.* Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол. Екатеринбург–Миасс: УрО РАН. 2009. 174 с.
12. *Голубков В.В.* Структура B_2O_3 и щелочных боратов в стеклообразном и расплавленном состоянии // *Физ. и хим. стекла*. 1992. Т. 18. № 2. С. 14–33.
13. *Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомина С.А.* Электронные спектры расплавленных смесей $xNa_2O-(100-x)B_2O_3$ и $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Re_2O_3$ (Re = Sm, Eu) // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 538–549.
14. *Handa K., Kita Y.* Structure of $M_2O-B_2O_3$ (M: Na and K) glasses and melts by neutron diffraction // *J. Physics and Chemistry of Solids* 1999. V. 60. P. 1465–1471.
15. *Umesaki N., Kira Y.* Structure of $K_2O-B_2O_3$ Glasses and Melts // *Electrochemistry*. 1999. № 6. P. 541–546.
16. *Akagi R., Umesaki N.* Raman spectra of $K_2O-B_2O_3$ glasses and melts. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 293. № 1. P. 471–476.
17. *Сандитов Д.С.* Сдвиговая вязкость стеклообразующих расплавов в области перехода “жидкость–стекло” // *Доклады АН* 2005. Т. 403. С. 498–501.
18. *Boora M. Malik S., Kumar V., Bala M., Arora S., Rohilla S., Kumar A., Dalal J.* Investigation of structural and impedance spectroscopic properties of borate glasses with high Li^+ concentration. // *Solid State Ionics*. 2021. V. 368. P. 115704.
19. *Chryssikos G.D., Kamitsos E.I.* Effect of Li_2SO_4 on the structure of $Li_2O-B_2O_3$ glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 1996. V. 202. № 3. P. 222–232.
20. *Green R.L.* X-ray diffraction and physical properties of potassium borate glasses // *J. American Ceramic Society*. 1942. V. 25. № 3. P. 83.
21. *Poch W.* Vollständige Entwässerung einer B_2O_3 – Schmelze und einige Eigenschaftswerte des daraus erhaltenen Glases. // *Glastech. Ber.* 964. V. 37. P. 533–535.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДВУМЯ МАГНИТНЫМИ ПОДСИСТЕМАМИ (Fe_3O_4 И Mn_xO_y)

© 2023 г. О. А. Пшенко¹, Т. В. Антропова^{1, *}, Л. Н. Куриленко¹,
И. Г. Полякова¹, И. Н. Анфимова¹

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

*e-mail: antr2@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Синтезированы новые стеклообразные композиционные материалы (КМ) с двумя магнитными подсистемами путем пропитки магнетитсодержащих матриц из железосодержащих нанопористых стекол в водных растворах MnCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и последующего формирования оксидов марганца Mn_xO_y ($x = 1, 2, 3$; $y = 1, 2, 3, 4$) внутри порового пространства матриц в результате термолиза продукта реакции допантов (MnC_2O_4). Исследованы химический (элементный) и фазовый составы, валентно-координационное состояние железа и марганца, а также характеристики магнитного состояния синтезированных КМ в сравнении с характеристиками нанопористых матриц.

Ключевые слова: пористое стекло, магнетит, оксиды марганца, композиты, бимагнитные материалы, магнитные свойства, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0132665122600984, EDN: SPXFSC

ВВЕДЕНИЕ

Растущий интерес к многофазным структурам, к которым можно отнести материалы с двумя магнитными подсистемами, обусловлен их функциональностью и практической значимостью (см. обзор в [1]), в частности, в связи с широким развитием технологий, в которых используются магнитные носители, например, в качестве функциональных элементов энергонезависимой резистивной памяти [2–4] или нанореакторов селективного катализа [5].

Такого рода материалами могут быть наночастицы [1], тонкие пленки [6], нанокристаллы [7], а также композиты, в которых две наноразмерные магнитные подсистемы разделены в пространстве слоем диэлектрика [8].

Известные (би-)магнитные материалы различаются по типу сочетаний магнитных подсистем (ферромагнетик/ферримагнетик [7], ферромагнетик/антиферромагнетик [8], ферромагнетик/ферромагнетик [9]), а также по величине магнитного отклика, например, магнитомягкие и магнитотвердые ферромагнетики [10]. Естественно, что в зависимости от сочетания используемых исходных магнитных компонентов можно получить разные магнитные свойства конечного материала. Наличие в материале одновременно двух магнитных подсистем позволяет получать вариации магнитных свойств (остаточной намагниченности, коэрцитивной силы, компенсационной тем-

пературы, обменного смещения, намагниченности насыщения и др.) (см. обзор в [9]). На магнитное поведение бимагнитных наноматериалов оказывают влияние и характерные размеры магнитных компонентов [1, 7, 9–11].

Таким образом, для направленного синтеза и воспроизводимых характеристик материалов с бимагнитными свойствами в виде наночастиц, нанокристаллов либо тонких пленок необходим тщательный контроль состава, геометрических параметров и взаимного расположения магнитных подсистем. Помимо этого важным является предотвращение агрегации наночастиц и окисления ионов переходных металлов на воздухе.

Одним из способов предотвращения окисления является покрытие магнитного материала оболочкой, например, диэлектриком (кремнеземом) [5, 8]. Эффективным способом подавления агрегации наноразмерных частиц и, одновременно, способом защиты частиц от окисления на воздухе, является их внедрение внутрь порового пространства различных нанопористых матриц, например, высококремнеземных нанопористых стекол (НПС). Известно, что НПС-матрицы обладают регулируемыми структурными параметрами [12] и уникальным комплексом свойств [13], что позволяет эффективно их использовать для создания функциональных композиционных материалов путем либо введения в поры различных веществ из солевых расплавов или растворов, либо формирования допантов внутри пор за счет химических превращений [14–20].

Особый интерес вызывают материалы, в которых одновременно присутствуют оксиды железа (например, магнетит (Fe_3O_4) [5], который при комнатной температуре является ферромагнетиком¹ и проявляет свойства магнитомягкого материала [21] (при определенной форме и морфологии наночастиц [22]), либо $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11]) и оксиды марганца (например, MnO [5] либо Mn_3O_4 [11]), которые проявляют различные магнитные свойства в зависимости от степени окисления марганца².

Целью настоящей работы являлась разработка методики, синтез и изучение магнитных свойств композиционных материалов (КМ) с двумя магнитными подсистемами (магнетит и оксиды марганца) на основе НПС-матриц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания композитов с двумя магнитными подсистемами были использованы матрицы (в виде плоско-параллельных полированных пластин размером $10 \times 10 \times 1.5$ мм) из железосодержащих высококремнеземных НПС со средним диаметром пор 3–5 нм, магнитные свойства которых обусловлены присутствием кристаллитов магнетита в кремнеземном каркасе НПС [23, 24].

Пластины НПС были получены из двухфазного стекла состава по синтезу, мас. %: $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Fe}_2\text{O}_3$ в результате сквозного выщелачивания образцов в водных растворах HCl в соответствии с процедурой [24].

Образцы КМ с двумя магнитными подсистемами $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 1, 2, 3$; $y = 1, 2, 3, 4$) были получены путем последовательных пропиток магнетитсодержащих НПС-матриц в водных растворах хлорида марганца (MnCl_2) и шавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) с последующей тепловой обработкой для разложения продукта взаимодействия указанных солей – оксалата марганца MnC_2O_4 – до образования оксидов марганца в соответствии с процедурой, разработанной нами ранее для получения марганецсодержащих композитов на основе диэлектрических НПС-матриц [15].

¹ Химическая энциклопедия: В 5 т. Том 2. / Под ред. Кнунянц И. Л // М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 131.

² Химическая энциклопедия: В 5 т. Том 2. / Под ред. Кнунянц И. Л // М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 649–650.

Химический анализ образцов НПС и синтезированных на их основе КМ на содержание железа и марганца проводили пламенно-фотометрическим методом на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3300 (Thermo Fisher Scientific, USA). Относительная погрешность определения этих элементов (в пересчете на оксиды) не превышает $\pm 3\%$.

Определение элементного состава (Si, O, Fe, Mn, B) синтезированных композитов, исследование электронной структуры и валентно-координационного состояния железа и марганца в них проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с помощью комплексного фотоэлектронного и растрового оже-электронного спектрометра ThermoFisher Scientific Escalab 250Xi (США) с алюминиевым анодом (линия AlK_{α}) при давлении 2×10^{-9} мбар. Сглаживание спектров осуществлено в программе OriginLab 8 методом фильтрации Савицкого–Голея.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на модифицированной установке ДРОН-2.0, излучение CuK_{α} , скорость вращения счетчика 2 град/мин с использованием международной базы данных ICDD PDF-2 и литературных источников [25–29] для идентификации кристаллических фаз. Сглаживание профилей дифрактограмм осуществлено в программе Origin Pro 9.1 32-bit методом Adjacent-Averaging.

Магнитные измерения проводили на вибрационном магнитометре 7410 VSM (Lake-Shore Cryotronics, США) при 293 К при приложенном магнитном поле до 18 кЭ.

Для проведения исследований методами РФА и РФЭС образцы НПС и КМ были расфасованы в порошок в агатовой ступке. Магнитные измерения проводили на пластинах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования химического состава НПС-матриц и КМ, синтезированных на их основе, приведены в табл. 1. Видно, что валовое содержание железа в образцах практически не изменяется после пропитки.

На рис. 1 представлены рентгенограммы НПС-матриц и КМ, синтезированных на их основе. Широкий максимум, наблюдаемый на обеих рентгенограммах в области углов рассеяния $2\theta \sim 20^{\circ}–25^{\circ}$, это гало от аморфного рассеяния стеклообразного кремнезема. На рентгенограммах присутствуют пики, характерные для кристаллических фаз магнетита Fe_3O_4 [25] и оксидов марганца, значения которых по данным [26–29] приведены в табл. 2.

Следует отметить, что идентификация оксидов марганца по результатам РФА затруднена по следующим причинам. Отсутствие интенсивных пиков, характерных для кристаллических фаз Mn_xO_y ($x = 1, 2, 3; y = 1, 2, 3, 4$) может быть обусловлено либо их малым содержанием в образцах (табл. 1), либо слишком малыми размерами кристаллитов. Небольшие пики могут быть замаскированы фоном, повышенным из-за вторичной флюоресценции, возникающей в образцах при одновременном присутствии железа и марганца и съемке с использованием рентгеновской трубки с медным анодом. Это предположение основано на том факте, что по данным РФА микрокристаллические фазы оксидов марганца (MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4) были сформированы в об-

Таблица 1. Содержание железа и марганца (в пересчете на оксиды) в НПС-матрице и композиционном материале (КМ) на ее основе

Обозначение образца	Содержание, мас. %	
	MnO	Fe ₂ O ₃
НПС-матрица	0	7.38
КМ	0.11	7.88

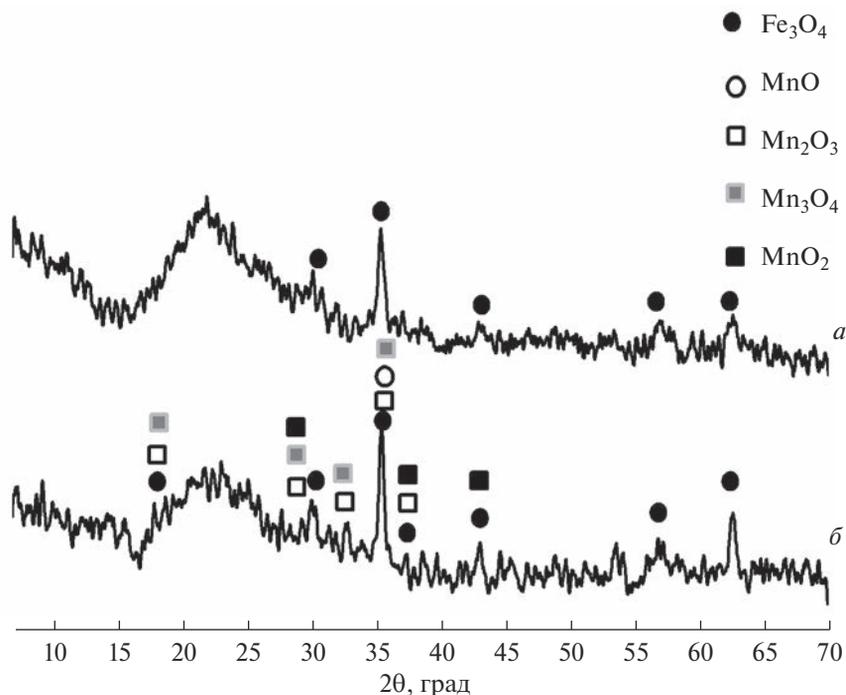


Рис. 1. Рентгенограммы НПС-матрицы (а) и композита, синтезированного на ее основе (б).

Таблица 2. Сравнение близких по величине углов рассеяния 2θ , град, характерных для магнетита Fe_3O_4 и оксидов марганца Mn_xO_y ($x = 1, 2, 3; y = 1, 2, 3, 4$). По данным [25–29]

Оксид				
Fe_3O_4	MnO	Mn_2O_3	Mn_3O_4	MnO_2
2θ , град				
18.221		17.798	18.015	
29.970		28.966	28.966	28.749
		32.655	32.411	
35.299	34.958	36.190	36.040	
36.924		37.603		37.459
	40.585			41.108
42.897				42.933
			44.369	
46.966				
53.211				
56.720				56.821
	58.744	59.597	60.024	59.540
62.279				
65.480				72.499

разцах марганецсодержащих композитов на основе НПС-матриц без оксидов железа и с близким размером пор (~3 нм). [15].

Помимо этого, в некоторых случаях значения 2θ , характерные для различных оксидов марганца, близки (либо практически совпадают) с положением более интенсивных пиков магнетита (табл. 2).

Еще одной существенной причиной, затрудняющей определение в композитах оксидов марганца по рентгенограммам, может являться их аморфизация с течением времени в условиях ограниченной геометрии. Например, при внедрении монооксида марганца (MnO) внутрь наноразмерных силикатных матриц типа МСМ-41 большая часть допанта переходит из кристаллического в аморфное состояние [30]. Доля аморфного MnO обратно пропорциональна размеру пор [31]. Помимо размерного эффекта, на аморфизацию/кристаллизацию оксидов марганца оказывают влияние параметры поверхности стенок пор матриц (такие как смачиваемость, шероховатость и т.п. [32]), а также ее химические свойства, например, наличие гидроксильных групп [33].

На рис. 2 представлены результаты исследования образцов синтезированного композита методом РФЭС при комнатной температуре: обзорный спектр (рис. 2а) и фотоэлектронные спектры Fe 2p (рис. 2б), Mn 2p (рис. 2в), Mn 3p (рис. 2г), Mn 3s (рис. 2д). Значения энергии связи и атомной концентрации отдельных элементов КМ приведены в табл. 3.

Рассмотрим обзорный РФЭС спектр (рис. 2а). Наиболее интенсивный пик O1s (энергия связи 531.48 эВ) представляет собой стандартные O—M (M = Si, C, Na, B, Fe, Mn) связи (см. обзор в [34]) в НПС-матрице и синтезированном композите. Спектр Si 2p (энергия связи 102.45 эВ) соответствует SiO₂. Спектр В1s (энергия связи 192.33 эВ) соответствует В₂O₃. Интенсивность пика Na1s (энергия связи 1070–1072 эВ [35]), соответствующего Na₂O, в рассматриваемом случае близка к фоновому уровню за счет практически полного извлечения натрия из двухфазного стекла в выщелачивающий раствор при получении НПС-матрицы. Следует отметить, что пик, обнаруженный при 283.78 эВ, отвечает C1s, однако его появление на РФЭС спектре обусловлено условиями измерения, при которых углеродные примеси адсорбируются на поверхности образцов, закрепленных в держателе вакуумным углеродным скотчем перед помещением их в вакуумную камеру, либо при использовании пика углерода C1s в качестве эталона для коррекции заряда [36]. Поэтому в табл. 3, помимо экспериментальных значений атомной концентрации элементов, приведен расчетный элементный состав КМ за вычетом содержания углерода, привнесенного в образец при съемке.

На фотоэлектронном спектре Fe 2p (рис. 2б) отмечены два пика Fe 2p_{3/2} и Fe 2p_{1/2}, энергии связи которых составляют ~711 и ~723 эВ соответственно. Эти пики имеют связанные с ними спутательные пики при ~717 эВ (связан с пиком Fe 2p_{3/2}) и при ~726 и ~730 эВ (связаны с пиком Fe 2p_{1/2}). Отмеченные значения энергии связи пиков Fe 2p согласуются с ранее полученными данными для смешанного оксида Fe₃O₄ (FeO·Fe₂O₃, Fe²⁺ : Fe³⁺ = 1 : 2) (см. [36–38] и обзоры в них).

На рис. 2 также приведены фотоэлектронные спектры Mn 2p (рис. 2в), Mn 3p (рис. 2г) и Mn 3s (рис. 2д), анализ которых свидетельствует о мультивалентности образцов. На спектре Mn 2p (рис. 2в) отмечены пики Mn 2p_{3/2} и Mn 2p_{1/2} в области между первичными участками спин–орбитального расщепления, значения энергии связи которых составляют ~639 и ~653 эВ соответственно, и спутательный пик при ~644 эВ (связан с пиком Mn 2p_{3/2}). На спектрах Mn 3p (рис. 2г) и Mn 3s (рис. 2д) отмечены пики при ~47 и при ~85.5 эВ соответственно. С учетом параметров для стандартных образцов оксидов марганца (РФЭС данные поверхности минералов – см. [39–41] и обзоры в них) и принимая во внимание относительные сдвиги, характерные для мультива-

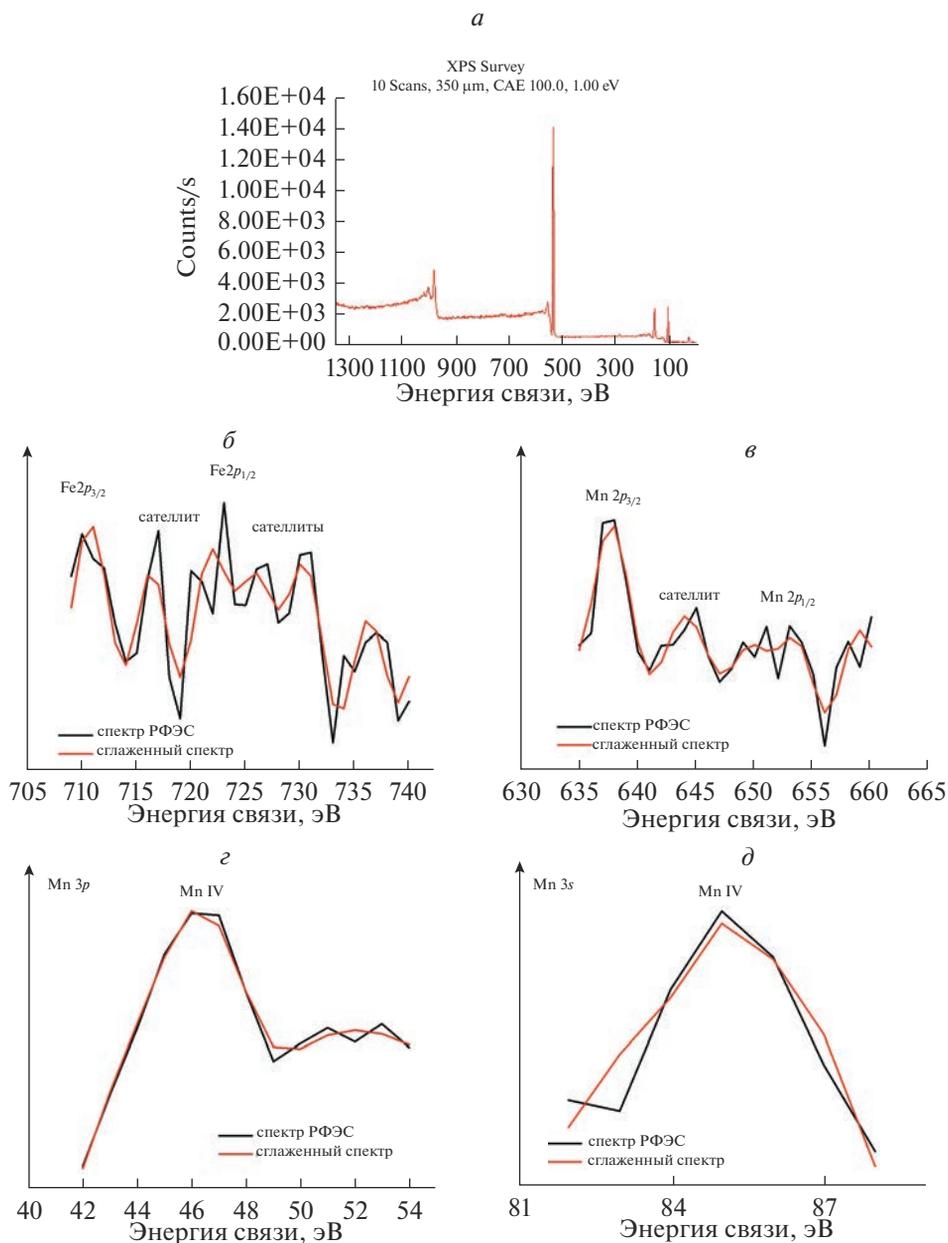


Рис. 2. Обзорный РФЭС спектр (а) и фотоэлектронные спектры Fe 2p (б), Mn 2p (в), Mn 3p (г), Mn 3s (д) синтезированного композита, снятые при 293 К.

лентных образцов, наблюдаемые пики можно соотнести с Mn II, Mn III, Mn IV (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4).

На рис. 3 приведены результаты исследования характеристик магнитного состояния магнетитсодержащей НПС-матрицы и композиционного материала, содержаще-

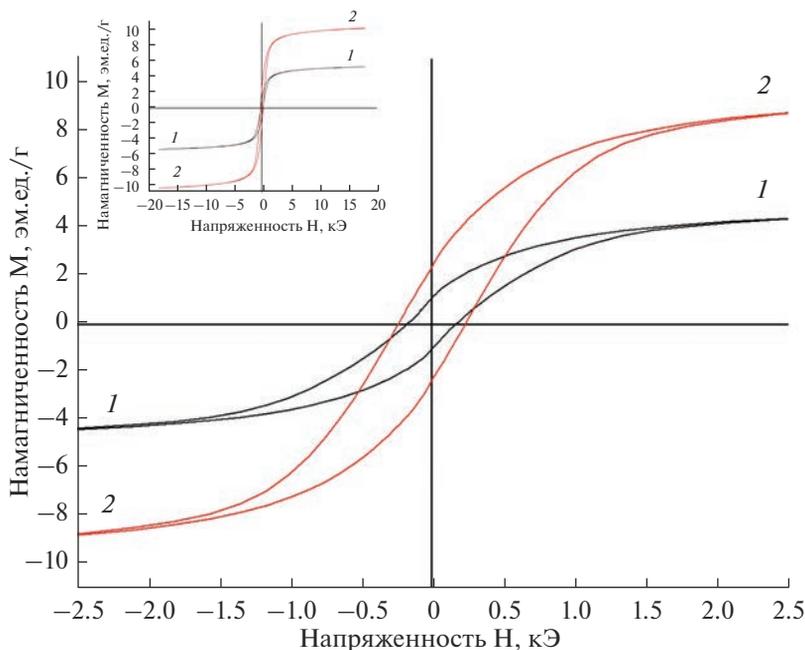


Рис. 3. Зависимости намагниченности НПС-матрицы (1) и композита (2), синтезированного на ее основе, от приложенного магнитного поля до 2.5 кЭ и до 18 кЭ (на врезке) при 293 К.

го оксиды марганца, синтезированного на ее основе. Наличие магнитных свойств у матрицы и композита подтверждается наличием петель гистерезиса на кривых намагничивания. Значения коэрцитивной силы (H_c), остаточной намагниченности (M_r) и намагниченности насыщения (M_s) образцов приведены в табл. 4.

Таблица 3. Элементный состав синтезированного композиционного материала по данным РФЭС

Элемент	Энергия связи, эВ	Состав, атомные %	
		эксперимент	расчет*
O1s	531.48	64.63	67.53
Si2p	102.45	27.07	28.28
C1s	283.78	4.30	0
B1s	192.33	2.99	3.12
Fe2p	710.45	0.83	0.87
Mn2p	639.86	0.19	0.20

Примечание. * Элементный состав КМ за вычетом содержания углерода, привнесенного в образец при съемке.

Таблица 4. Характеристики магнитного состояния при 293 К НПС-матрицы и композиционного материала (КМ), синтезированного на ее основе

Обозначение образца	Коэрцитивная сила H_c , кА/м	Остаточная намагниченность M_r , эм.ед./г	Намагниченность насыщения M_s , эм.ед./г
НПС-матрица	13.3	1.02	5.30
КМ	17.9	2.41	10.32

Вид петли магнитного гистерезиса (рис 3, 1) и магнитное состояние (табл. 4) НПС-матрицы обусловлены присутствием в ее составе магнетита (Fe_3O_4), проявляющего при $T = 293$ К ферромагнитные свойства¹. Видно, что намагниченность компонента, представленного в НПС магнетитом, достигает насыщения в полях ~ 2 кЭ, что наблюдалось ранее при исследовании НПС, полученного из двухфазного железосодержащего натриевоборосиликатного стекла другой варки [23].

В случае марганецсодержащего композита (рис. 3, 2), синтезированного на основе магнетитсодержащей НПС-матрицы, максимально возможная величина намагничивания не меняется при увеличении напряженности поля ≥ 2 кЭ. Сравнение с НПС-матрицей (рис 3, 1) показывает, что у КМ наблюдается изменение (небольшое расширение и значительное удлинение) петли магнитного гистерезиса. Значения характеристик магнитного состояния КМ увеличиваются по сравнению с НПС-матрицей соответственно в ~ 2.5 раза (M_r) и в 2 раза (M_s). Наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы (H_c) на 25% может свидетельствовать о том, что синтезированный композит является относительно более магнито жестким материалом, чем исходная НПС-матрица.

Таким образом, присутствие в материале двух различных магнитных подструктур – ферромагнитной (магнетит) и парамагнитной (оксиды марганца) – приводит к различию внешнего вида петле гистерезиса и, соответственно, магнитных характеристик магнетитсодержащей НПС-матрицы и марганецсодержащего КМ на ее основе.

При этом следует отметить, что марганецсодержащий композиционный материал, полученный нами ранее на основе НПС-матриц без железа [15], проявляет слабую способность к намагничиванию, обусловленную присутствием оксидов марганца, являющихся при $T = 293$ К парамагнетиками (MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4)² либо антиферромагнетиками (MnO)², магнитная восприимчивость которых, как известно, мала. Об этом свидетельствуют относительно низкие значения магнитных параметров синтезированного композита ($H_c = 9.8$ кА/м, $M_r = 0.0015$ эм.ед./г, $M_s = 0.019$ эм.ед./г) [42].

Полученные результаты показывают, что для более детальной оценки магнитных свойств композитов с двумя магнитными подструктурами ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mn}_x\text{O}_y$) целесообразно проведение дополнительных измерений полной намагниченности КМ в зависимости от температуры T в интервале от 5 до 360 К в магнитном поле напряженностью $H = 2$ кЭ и в зависимости от напряженности магнитного поля при нескольких постоянных значениях T в указанном температурном интервале в соответствии с общепринятой процедурой по двум режимам: ZFC (“zero fieldcooled”) и FC (“field cooled”), а именно, при нагревании образца, предварительно охлажденного в нулевом магнитном поле до температуры 5 К, либо охлажденного во внешнем (измерительном) постоянном магнитном поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы стеклообразных композиционных материалов (КМ), содержащих микрокристаллические фазы магнетита (Fe_3O_4) и оксидов марганца в разной степени окисления (MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4), наличие которых установлено в результате рентгено-фазового анализа и исследования методом рентгено-флуоресцентной электронной спектроскопии.

Определены зависимости намагниченности КМ и использованных для их получения матриц из железосодержащих силикатных нанопористых стекол (НПС) от напряженности приложенного магнитного поля до 18 кЭ при 293 К.

Обнаружено изменение характеристик магнитного состояния (увеличение коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и намагниченности насыщения) КМ по сравнению с характеристиками НПС-матриц, что обусловлено присутствием двух магнитных подструктур – ферромагнитной (магнетит) и парамагнитной (оксиды марганца).

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

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Физические методы исследования поверхности” и “Инновационные технологии композитных наноматериалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *López-Ortega A., Estrader M., Salazar-Alvarez G., Roca A.G., Nogués J.* Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles // *Physics Reports*. 2015. V. 553. P. 1–32.
2. *Yang M.K., Park J.-W., Ko T. K., Lee J.-K.* Bipolar resistive switching behavior in Ti/MnO₂/Pt structure for nonvolatile memory devices // *Applied Physics Letters*. 2009. V. 95. P. 042105.
3. *Prasad B., Parkin S., Prodromakis T., Eom C.-B., Sort J., MacManus-Driscoll J.L.* Material challenges for nonvolatile memory // *APL Materials*. 2022. V. 10. № 9. P. 090401.
4. *Akerman J.* Applied physics: toward a universal memory // *Science*. 2005. V. 308. № 5721. P. 508–510.
5. *Lee K.S., Anisur R.M., Kim K.W., Kim W.S., Park T.J., Kang E.J., Lee I.S.* Seed size-dependent formation of Fe₃O₄/MnO hybrid nanocrystals: selective, magnetically recyclable catalyst systems // *Chem. Mater.* 2012. V. 24. № 4. P. 682–687.
6. *Zhang L., Lian J., Wu L., Duan Z., Jiang J., Zhao L.* Synthesis of a thin-layer MnO₂ nanosheet-coated Fe₃O₄ nanocomposite as a magnetically separable photocatalyst // *Langmuir*. 2014. V. 30. № 23. P. 7006–7016.
7. *Casavola M., Falqui A., García M. A., García-Hernández M., Giannini C., Cingolani R., Cozzoli P. D.* Exchange-coupled bimagnetic cobalt/iron oxide branched nanocrystal heterostructures // *Nano Letters*. 2009. V. 9. № 1. P. 366–376.
8. *Okada T., González-Alfaro Y., Espinosa A., Watanabe N., Haeiwa T., Sonehara M., Mishima S., Sato T., Muñoz-Noval A., Aranda P., Garcia-Hernández M., Ruiz-Hitzky E.* Magnetic and electronic properties of bimagnetic materials comprising cobalt particles within hollow silica decorated with magnetite nanoparticles // *J. Applied Physics*. 2013. V. 114. P. 124304.
9. *Anderson N.R., Camley R.E.* Temperature-dependent magnetization in bimagnetic nanoparticles with antiferromagnetic interfacial exchange // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 94. P. 134432.
10. *Zeng H., Li J., Wang Z.L., Liu J.P., Sun S.* Bimagnetic core/shell FePt/Fe₃O₄ nanoparticles // *Nano Letters*. 2014. V. 4. № 1. P. 187–190.
11. *Juhin A., López-Ortega A., Sikora M., Carvallo C., Estrader M., Estradé S., Peiró F., Baró M.D., Sainctavit P., Glatzel P., Nogués J.* Direct evidence for an interdiffused intermediate layer in bi-magnetic core–shell nanoparticles // *Nanoscale*. 2014. V. 6. № 20. P. 11911–11920.
12. *Kreisberg V.A., Antropova T.V.* Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. V. 190. P. 128–138.
13. *Антропова Т.В.* Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. “ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии” / Под об. ред. ак. В.Я. Шевченко // СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. С. 117–137.
14. Патент RU 2594183 “Способ получения композитного мультиферроика на основе ферромагнитного пористого стекла” / Антропова Т.В., Пшенко О.А., Анфимова И.Н., Дроздова И.А.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2015113421; заявл. 10.04.2015; опубл. 10.08.2016. Бюл. № 22
15. *Пшенко О.А., Арсентьев М.Ю., Курilenko Л.Н., Антропова Т.В.* Новые композиционные материалы на основе нанопористых стекол, содержащие оксиды марганца // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47. № 5. С. 525–532. [*Pshenko O.A., Arsentiev M. Yu., Kurylenko L.N., Antropova T.V.* New Com-

- posite Materials Based on Nanoporous Glasses Containing Manganese Oxides // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 5. P. 446–450].
16. Cizman A., Bednarski W., Antropova T.V., Pshenko O., Rysiakiewicz-Pasek E., Waplak S., Poprawski R. Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics // Composites: Part B. 2014. № 64. P. 16–23.
 17. Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Polyakova I., Pshenko O., Cizman A. New Insight into Phase Transitions of Porous Glass-Based Ferroelectric Nanocomposites // Materials. 2020. V. 13. № 17. P. 3698/1–3698/10.
 18. Вахрушев С.Б., Голосовский И.В., Королева Е.Ю., Набережнов А.А., Окунева Н.М., Смирнов О.П., Фокин А.В., Товар М., Глазман М. Структура и диэлектрический отклик нанокompозитных твердых растворов // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 8. С. 1489–1495.
 19. Antropova T., Girsova M., Anfimova I., Drozdova I., Polyakova I., Vedishcheva N. Structure and Spectral Properties of the Photochromic Quartz-Like Glasses Activated By Silver Halides // J. Non-Cryst. Solids. 2014. V. 401. P. 139–141.
 20. Lebedev D., Novomlinsky M., Kochemirovsky V., Pyzhkov I., Anfimova I., Panov M., Antropova T. Glass/Au Composite Membranes with Gold Nanoparticles Synthesized inside Pores for Selective Ion Transport // Materials. 2020. V. 13. № 7. P. 1767/1–1767/16.
 21. Балаев Д.А., Семенов С.В., Дубровский А.А., Красиков А.А., Попков С.И., Якушкин С.С., Кириллов В.Л., Мартынов О.Н. Синтез и магнитные свойства наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ со структурной ядро/оболочка // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 2. С. 235–240.
 22. Хабибуллин В.Р., Степанов Г.В. Влияние низкочастотного магнитного поля на тепловыделение магнитных наночастиц различной формы // Журн. физической химии. Фотохимия и магнетохимия. 2020. Т. 94. № 2. С. 313–318.
 23. Пшенко О.А., Дроздова И.А., Полякова И.Г., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T.V. Ферромагнитные железосодержащие пористые стекла // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 215–222. [Pshenko O.A., Drozdova I.A., Polyakova I.G., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T.V. Ferromagnetic Iron-Containing Porous Glasses // Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. № 2. P. 167–172].
 24. Патент RU 2540754 “Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами” / Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук; Заявка № 2013154214; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.
 25. Okudera H., Kihara K., Matsumoto T. Temperature dependence of structure parameters in natural magnetite: single crystal X-ray studies from 126 to 773 K // Acta Crystallographica. Section B. Structural Science. 1996. V. 52. № 3. P. 450–457.
 26. Moore T.E., Ellis M., Selwood P.W. Solid oxides and hydroxides of manganese // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 2. P. 856–866.
 27. Bricker O. Some stability relations in the system $\text{Mn}-\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ at 25° and one atmosphere total pressure // American Mineralogist. 1965. V. 50. P. 1296–1254.
 28. Кондрашев Ю.Д., Заславский А.И. Структура модификаций двуокиси марганца // Известия академии наук СССР. 1951. Т. 15. С. 179–184.
 29. Barrett C.A., Evans E.B. Solid solubility and lattice parameter of $\text{NiO}-\text{MnO}$ // J. American Ceramic Society. 1964. V. 47. № 10. P. 533.
 30. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Fauth F., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A. Low-temperature phase transition in nanostructured MnO embedded within the channels of MCM-41-type matrices // Physical Rev. B. 2006. V. 74. № 5. Article ID 054433 (1–5).
 31. Golosovsky I.V., Arcon D., Jaglicic Z., Ceve P., Sakhnenko V.P., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A. ESR studies of MnO embedded into silica nanoporous matrices with different topology // Physical Rev. B. 2005. V. 72. № 14. Article ID 144410 (1–6).
 32. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Elkaim E., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A. Structure of MnO nanoparticles embedded into channel-type matrices // Eur. Phys. J. B. 2005. V. 47. P. 55–62.
 33. Pradhan A.C., Nanda B., Parida K.M., Rao G.R. Fabrication of the Mesoporous $\text{Fe@MnO}_2\text{NPs}$ –MCM-41 Nanocomposite: An Efficient Photocatalyst for Rapid Degradation of Phenolic Compounds // The J. Physical Chemistry C. 2015. V. 119. № 25. P. 14145–14159.
 34. Cizman A., Idczak K., Krupinski M., Girsova M., Zarzycki A., Rysiakiewicz-Pasek E., Zielony E., Staniorowski P., Wrzesinska P., Perlikowski I., Jach E., Ermakova L., Antropova T. Comprehensive

- studies of activity of Ni in inorganic sodium borosilicate glasses doped with nickel oxide // *Applied Surface Science*. 2021. V. 558. P. 149891.
35. *Wagner C.D.* The NIST X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS) database – Washington, USA.: U.S. Government Printing Office, 1991. P. 18.
 36. *Yamashita T., Hayes P.* Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials // *Applied Surface Science*. 2008. V. 254. № 8. P. 2441–2449.
 37. *Lesiak B., Rangam N., Jiricek P., Gordeev I., Tóth J., Kövér L., Mohai M., Borowicz P.* Surface Study of Fe₃O₄ Nanoparticles Functionalized With Biocompatible Adsorbed Molecules // *Frontiers in Chemistry*. 2019. V. 7. Article 642.
 38. *Fujii T., de Groot F.M.F., Sawatzky G.A., Voogt F.C., Hibma T., Okada K.* In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy // *Physical Review B*. 1999. V. 59. № 4. P. 3195–3202.
 39. *Lei K., Han X., Hu Y., Liu X., Cong L., Cheng F., Chen J.* Chemical etching of manganese oxides for electrocatalytic oxygen reduction reaction // *Chem. Commun.* 2015. V. 51. P. 11599–11602.
 40. *Rosso J.J., Hochella M.F.Jr.* Natural iron and manganese oxide samples by XPS // *Surface Science Spectra*. 1996. V. 4. № 3. P. 253–265.
 41. *Ilton E.S., Post J.E., Heaney P.J., Ling F.T., Kerisit S.N.* XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides // *Applied Surface Science*. 2016. V. 366. P. 475–485.
 42. *Пшенко О.А., Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.* Синтез и функциональные свойства нанокмозитов на основе пористых стекол, содержащих оксиды марганца // *Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием “IV Байкальский материаловедческий форум” (1–7 июля 2022 г., Улан-Удэ – оз. Байкал): электронное издание. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2022. С. 409–410.*

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИСТИВНЫХ СВОЙСТВ СВИНЦОВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ПОСЛЕ ХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2023 г. О. Г. Ашхотов¹, *, И. Б. Ашхотова¹, Т. Т. Магкоев²

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

²Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова,
ул. Ватутина, 44–46, Владикавказ, РСО-Алания, 362025 Россия

*e-mail: oandi@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.02.2022 г.

После доработки 19.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Исследовано изменение резистивных характеристик свинцовосиликатных стекол после обработки в щелочных и кислотных растворах. Установлено, что химическая обработка стекол и, соответственно, заготовок микроканальных пластин влияет на высокотемпературную ионную проводимость при неизменной энергии активации электропроводности. Показано, что обработка стекол в растворах NaOH и HF способна значительно изменить электрическое сопротивление.

Ключевые слова: свинцовосиликатные стекла, обработка, электропроводность, ионы, катионы, характеристики, поверхность

DOI: 10.31857/S013266512360005X, EDN: SQDODK

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1], что свинцовосиликатные стекла (ССС) используются как конструкционные материалы в микроканальных пластинах (МКП). Анализ литературы показал, что современные исследования в области изготовления специальных оптических стекол для микроканальных усилителей ориентированы на создание стекол, позволяющих решить задачу улучшения характеристик конечного прибора. Эта задача решается счет свойств реализуемых при изготовлении стекол, включая повышение химической устойчивости стекла микроканальной вставки и монолитного обрамления, снижения удельного электрического сопротивления (10^9 – 10^{12} Ом см), повышения температуры размягчения и улучшения согласованности по вязкости и термическому расширению [1]. Общим в данных разработках является обязательное наличие в составе стекол оксида свинца, который, благодаря специальной термоводородной обработке, поверхностно восстанавливается, в результате чего на стенках каналов формируется резистивно-эмиссионный слой с высоким коэффициентом вторичной эмиссии электронов. По этой причине свинцово-силикатные стекла остаются практически единственным конструкционным материалом, из которого изготавливаются (МКП), используемые во многих приборах вакуумной электронной техники [2].

В процессе производства МКП стекла подвергаются различным физическим и химическим воздействиям. Например, при обработке в кислотных и щелочных раство-

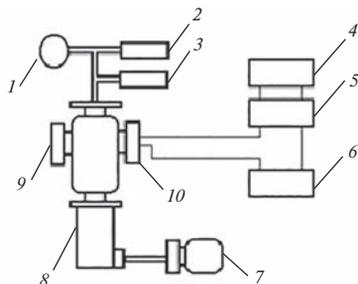


Рис. 1. Установка измерения резистивных свойств МКП и дисков ССС: 1 – манометр ОБВ1-100, 2 – термопарный манометр ПМТ-2, 3 – ионизационный манометр ПМИ-2, 4 – вольтметр В7-40/5, 5 – электрометрический усилитель У5-11, 6 – стабилизированный источник напряжения В1-13, 7 – форвакуумный насос ЗНВР-1Д, 8 – диффузионный насос НВД-0.15, 9 – смотровое окно вакуумной камеры, 10 – измерительная ячейка.

рах в стеклах происходят процессы, приводящие к изменению важных в практическом плане электрических и оптических параметров.

В литературе [1, 3, 4] имеется некоторая информация о вольтамперных характеристиках (ВАХ) МКП, зависимость сопротивления МКП от приложенного напряжения, полимеры сопротивления МКП и пр. Все исследования, описанные в литературе, проводились для заготовок или МКП в целом. Важными, на наш взгляд, были бы исследования резистивных характеристик не только полуфабрикатов и готовых приборов, но и стекол, используемых в конструкции.

Поэтому задачей настоящего исследования явилось изучение резистивных свойств стекол, составляющих МКП. В работе нами изучены электрические свойства свинцово-силикатных стекол *C87-2* (массовое содержание, %: 40.2SiO₂, 41.0PbO, 7.0Na₂O, 7.0BaO, 3.5Al₂O₃, 1.0Bi₂O₃, 0.3As₂O₃) и *C78-4* (массовое содержание, %: 36.8SiO₂, 54.0PbO, 3.0BaO, 2.0Al₂O₃, 1.0Bi₂O₃, 1.7K₂O, 0.5Na₂O) после воздействия используемыми в технологии производства МКП кислотным (0.05 н HF) и щелочным (1.39 н NaOH) растворами [5]. Помимо этого, был изучен образец МКП, при изготовлении которого использовались указанные растворы. Образцы для исследований были предоставлены производителем МКП – ВТЦ БАСПИК (г. Владикавказ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа резистивных свойств МКП и дисков ССС после указанных воздействий нами была собрана установка (рис. 1), состоящая из вакуумной камеры, на которой смонтированы смотровое окно (9) и ячейка для измерения сопротивления образцов МКП или ССС (10). Измерительная ячейка размещена в печи, выполненной из кварцевой трубы с резистивным нагревом (для контроля температуры хромель-алюмелевая термопара), и представляет собой два электрода (нержавеющая сталь Х18Н10Т) в виде колец с геометрическими параметрами, соответствующими обрамлению МКП. Electrodes ячейки с помощью экранированных токовводов подключены к стабилизированному источнику напряжения (6) (В1-13, напряжение U до 1000 В). Для измерения тока в цепи использовался электрометрический усилитель (5) (У5-11, ток I до 10^{-12} А, погрешность – не более 2.5%) и вольтметр (4) (В7-40/5).

Выбор метода измерения сопротивления, а также используемые электрические величины, выбирались с учетом требуемой информации, особенностей исследуемого материала, возможности обеспечения электрических контактов, геометрической формы образца, метрологических характеристик метода измерения. Сопротивление образцов определялось как отношение приложенного постоянного напряжения (750 В) к протекающей в цепи силе тока. При каждом измерении производилась выдержка в течение времени, достаточного для стабилизации тока в цепи. Перед измерениями ячейка обрабатывалась 95% этиловым спиртом, а непосредственно перед каждым опытом контролировались токи утечки. Все приборы установки, а также экранирующая оплетка токоведущих проводов, были надежно заземлены.

Для получения необходимого вакуума в установке использовались форвакуумный насос (7) (ЗНВР-1Д) и диффузионный насос (8) (НВД-0.15), обеспечивающих предельное разрежение 1×10^{-3} Па. В высоковакуумном модуле предусмотрена защита рабочей камеры от паров масла. Давление в камере измерялось с помощью нескольких манометров: на начальной стадии откачки – механический манометр (1) (ОБВ1-100), средний вакуум – термоманометр (2) (ПМТ-2), а высокий вакуум – ионизационный манометр (3) (ПМИ-2).

Исследуемые образцы после химической обработки промывались по следующей схеме. После травления в щелочи проводилась пятикратная промывка образцов в горячей (343–353 К) дистиллированной воде + обработка в 1.59 н растворе азотной кислоты + пятикратная промывка в дистиллированной воде (293 К). После травления в HF выполнялась пятикратная промывка в дистиллированной воде (293 К).

Опыты показали, что стекла С87-2 и С78-4 в NaOH и HF травятся с примерно одинаковой скоростью. По потере массы образцов после воздействия растворами HF, NaOH была рассчитана глубина травления, которая составила 30 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из [6] следует, что рабочее электрическое напряжение МКП обычно составляет 700–1000 В. При этом неизбежен разогрев МКП и, как следствие, рост ее проводимости. Падение сопротивления влечет увеличение тока проводимости и мощности рассеяния, вследствие чего сопротивление продолжает уменьшаться и, в итоге, разогрев пластины может принять катастрофический характер. Сказанное подтверждается данными по сопротивлению МКП, полученными в высоковакуумных (10^{-3} Па) условиях, когда измерялась температура МКП при напряжении 1000 В (рис. 2а). Как видно из рис. 2а, время процесса стабилизации, т.е. прихода системы в равновесное состояние, при остаточном давлении в камере 2×10^{-3} Па составило около 3 ч. Увеличение температуры образцов (более 473 К) значительно снижает сопротивление МКП в сотни раз (рис. 2б).

Для решения проблемы саморазогрева МКП в рабочем режиме требуется анализ высокотемпературной проводимости конструкционных стекол МКП в зависимости от химической обработки. Для этого нами исследовались диски стекол С87-2 и С78-4, прошедшие, как принято в технологии производства МКП, 30 мин обработку при комнатной температуре в 1.39 н растворе NaOH и в 0.05 н растворе HF.

На рис. 3 представлены вольтамперные характеристики этих стекол, полученные в вакууме при комнатной температуре после обработки в указанных растворах. Как видно, в обоих случаях ВАХ практически совпадает. Различие начинает проявляться при температурах от 473–523 К и выше.

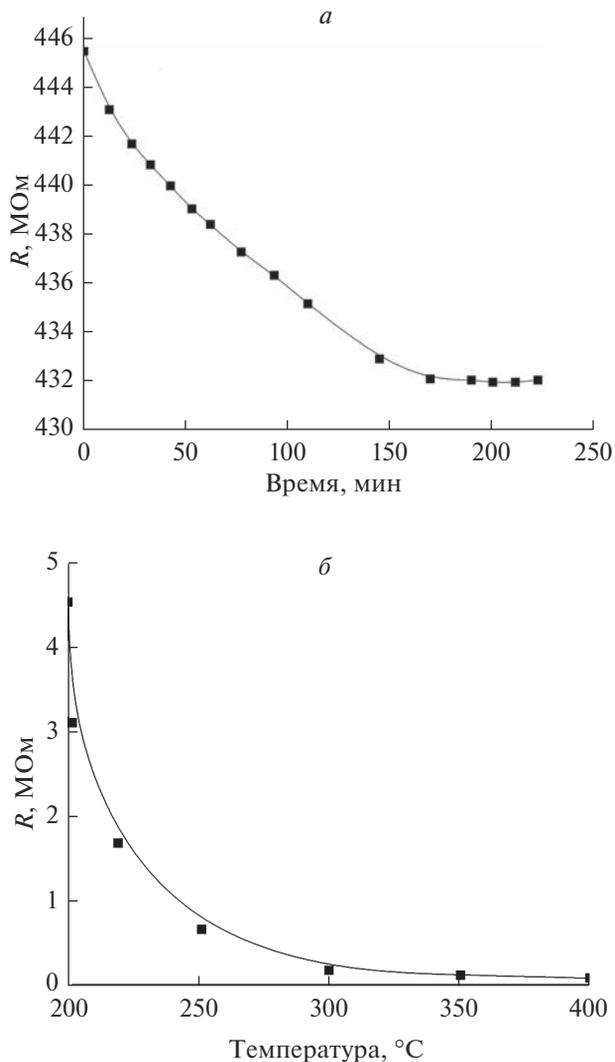


Рис. 2. Сопротивление МКП, изготовленной по технологии ВТЦ Баспик (г. Владикавказ) [1]: при саморазогреве (а), в зависимости от температуры (б).

На рис. 4 приведены данные по температурной зависимости сопротивления дисков стекол С87-2 (рис. 4а) и С78-4 (рис. 4б). Видно, что оба раствора – кислотный и щелочной, повышают проводимость стекол, но NaOH влияет на сопротивление сильнее. По полученным данным были построены политермы изменения электропроводности $\ln(1/R)$ в зависимости от обратной температуры (рис. 5). Анализ угловых коэффициентов рассчитанных прямых показал равенство энергий активации электропроводности (E_a) для всех дисков, которая составила порядка 0.7–0.8 эВ.

Интерпретировать полученные результаты можно следующим образом. Известно, что полная электропроводность стекол складывается из объемной и поверхностной

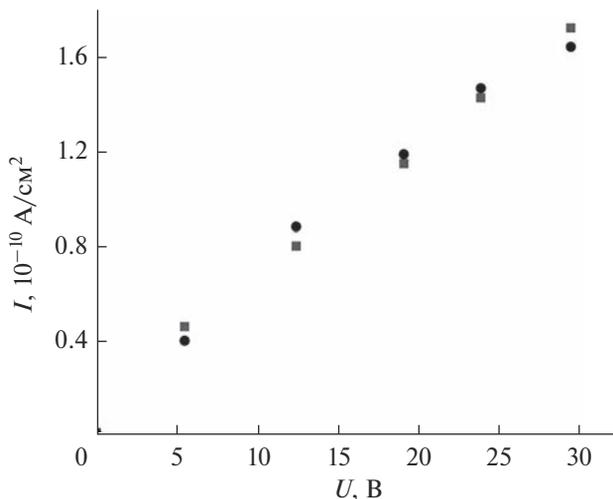


Рис. 3. ВАХ стекол С87-2 (●) и С78-4 (■).

проводимости. Объемную электропроводность стекол определяет их химический состав, поэтому ее невозможно изменить, не изменяя химический состав. Напротив, поверхностная проводимость изменяется не только в зависимости от химического состава стекла, но от температуры и состава поверхностного слоя, на который, в свою очередь, оказывает влияние окружающая среда. В нашем случае такой средой являются кислотный или щелочной растворы, с которыми контактировали образцы. Значительным свойством этих растворов является способность взаимодействовать с диоксидом кремния SiO_2 , входящего в состав стекол. Можно предположить, что разрушение кремниевого каркаса стекла приводит к выходу в растворы подвижных щелочных и щелочноземельных ионов. В пользу этого говорят данные [7], где авторы, анализируя отработанные травящие растворы HF (10^{-3} – 10^{-1} моль/л), показали, что для свинцовосиликатных стекол помимо растворения кремния наблюдалось и выщелачивание свинца. Очевидно, что помимо растворения компонентов стекол будет наблюдаться и обратный процесс адсорбции растворенных частиц на поверхность. В результате на поверхности стекол формируется слой, содержащий помимо прочего катионы щелочных и щелочноземельных элементов.

По механизму переноса тока в силикатных стеклах преобладает ионная проводимость, а именно катионная, причем носителями заряда являются главным образом ионы щелочных металлов в силу малого размера и единичного заряда. Из объемного состава изученных стекол следует, что концентрация катионов натрия в образцах С87-2 составляет 7.0 мас. %, а в С78-4 – 0.5 мас. %. Из других однозарядных частиц представлен только калий и только в С78-4, но его доля в стекле составляет 1.7 мас. %. В меньшей степени свой вклад в перенос заряда вносят ионы щелочноземельных металлов. Для наших образцов это ионы бария (С87-2 7.0%, С78-4 3.0%). Катионы с большими зарядами менее подвижны и сильнее связаны с ионами кислорода. По этим причинам катионы натрия и бария определяют величину электропроводности свинцовосиликатных стекол, что отражено на рис. 4. Источником катионов является объем стекол и поверхностный слой, причем значительное различие носителей заряда в объемных

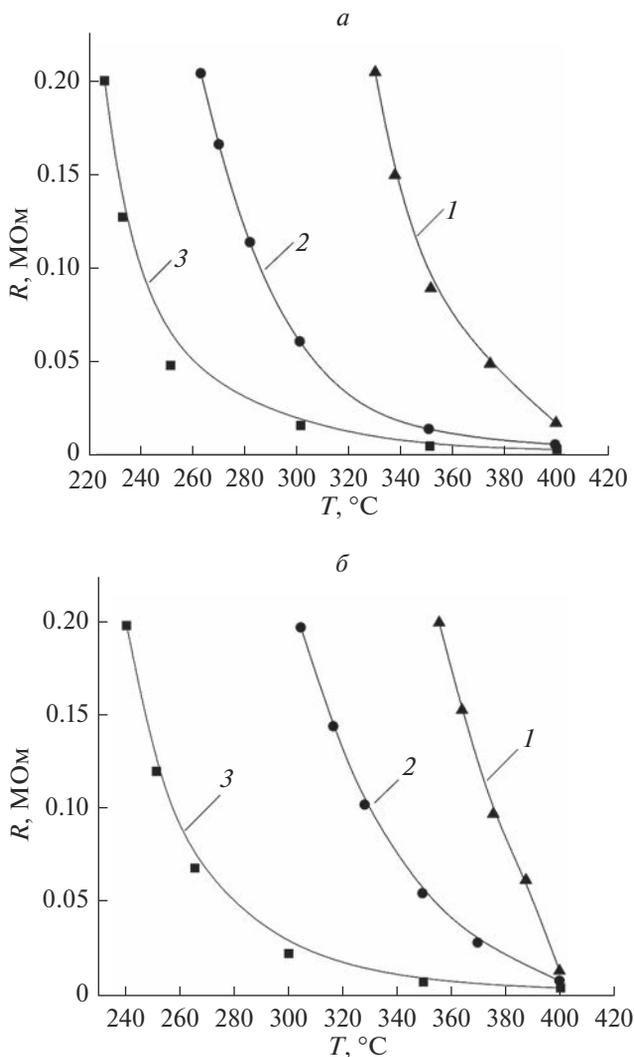


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления стекол: (а) С87-2 (1 – до обработки, 2 – после обработки в HF, 3 – после обработки в NaOH), (б) С78-4 (1 – до обработки, 2 – после обработки в HF, 3 – после обработки в NaOH).

концентрациях нивелируется адсорбционными процессами щелочных ионов из растворов на поверхность образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют утверждать, что химическая обработка свинцовосиликатных стекол С87-2 и С78-4 и, соответственно, заготовок МКП влияет на высокотемпературную ионную проводимость при неизменной энергии активации электропроводности. Постоянство энергии активации говорит о неизменности механизма

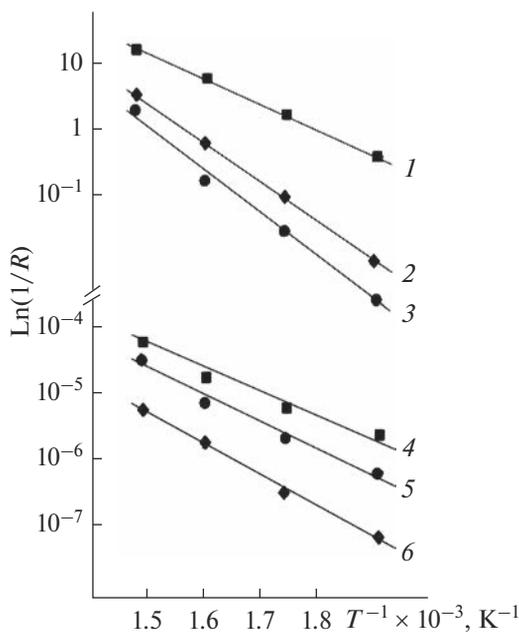


Рис. 5. Зависимость $\ln(1/R) = f(1/T)$ для стекол C78-4 (1 – после NaOH, 2 – после HF, 3 – исходн.) и C87-2 (4 – после NaOH, 5 – после HF, 6 – исходн.).

проводимости и типа носителей заряда независимо от типа химической обработки. Обработка в 1.39 н растворе NaOH и 0.05 н растворе HF способна изменить электрическое сопротивление стекол C87-2 и C78-4 при температуре 573 К на два порядка. Этому способствует растворение щелочных и щелочноземельных компонент стекол в изученных растворах и обратный переход подвижных, в основном, однозарядных ионов из раствора в поверхностные слои стекол.

Работа выполнена в рамках госзадания СОГУ FEFN-2021_0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулов С.К. Микроканальные пластины. Владикавказ. СКГТУ. 2005 г.
2. Арчегова О.Р., Ерёмкина А.Ф., Эсенов Р.С. Донорно-акцепторная проводимость в свинцово-силикатных стеклах // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 7-1. С. 15–20.
3. Алкацева Т.Д. Закономерности формирования и минимизация дефектов электронного изображения микроканальных пластин: дис. ... канд. техн. наук. Владикавказ, 1999. 236 с.
4. Хатухов А.А., Аишхотов О.Г. Измерение сопротивления каналов микроканальных пластин с минимизацией токов утечки // Прикладная физика. 2003. № 4. С. 123–125.
5. Аишхотова И.Б. Влияние физико-химических операций на процесс формирования исполнительной поверхности микроканальных пластин: дис. канд. техн. наук. Владикавказ, СКГТУ, 2003. 167 с.
6. Хатухов А.А. Закономерности формирования резистивных свойств микроканальных пластин: дис. ... канд. техн. наук. Владикавказ, СКГТУ, 2003. 137 с.
7. Толмачев В.А., Окатов М.А., Пальчевский В.В., Константинова Г.В., Абакумова Р.А. Взаимодействие свинцовосиликатного стекла с разбавленными растворами плавиковой кислоты // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 1. С. 107–110.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВОВ SiO_2 И ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ СТЕКОЛ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2023 г. А. С. Мысовский¹, *, А. С. Паклин¹

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

*e-mail: mysovsky@gmail.com

Поступила в редакцию 13.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Методом молекулярной динамики с использованием потенциалов ReaxFF исследован процесс плавления кварца и кристобалита, а также аморфные структуры, полученные путем охлаждения расплава на разных стадиях плавления. В расплавах кварца обнаружено длительное сохранение унаследованного от кристаллической фазы избытка 8-звенных колец. При этом в расплавах кристобалита аналогичного сохранения 6-звенных колец не наблюдается. Таким образом, можно сказать, что расплавы кварца и полученные из них стекла обладают структурной памятью, в отличие от расплавов кристобалита. Выявлено увеличение количества 4-звенных колец с ростом температуры. Обсуждается ряд других особенностей полученных аморфных структур, рассматриваемых нами как модели стекол.

Ключевые слова: молекулярная динамика, кварц, кристобалит, кварцевое стекло, структурная память

DOI: 10.31857/S0132665122600480, **EDN:** SJIWVE

ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием высокотехнологичных отраслей, во всем мире растут потребности в особо чистом и оптически однородном кварцевом стекле. Сфера применимости кварцевого стекла разнообразна: волоконно-оптические линии связи, оптические стекла для приборов ночного видения, в космической отрасли создание новых сенсоров, в науке – радиационно стойкие окна для приборов.

В промышленном производстве однородных кварцевых стекол используют различные многостадийные техники наплава, в основном включающие в себя газофазный метод осаждения. Это довольно дорогостоящий и вредный для экологии способ. Для того, чтобы удешевить производство и сделать более экологически чистым, было бы неплохо использовать обогатненное минеральное сырье. Останавливают два фактора – это химические примеси элементов-заместителей, которые невозможно удалить с помощью химического обогащения и оптическая неоднородность полученных стеклянных слитков. Довольно сложно при производстве стекла контролировать однородность фазового состава исходного кристаллического вещества. Для этого кварц можно перевести в кристобалит и затем из него наплавлять стекло.

Общепринятая гипотеза структуры кварцевого стекла в виде трехмерной непрерывной случайной сетки, предложенная Захариасеном [1], не предполагает каких-либо отличий в структуре стекла, полученных из различного фазового состава SiO_2 , поскольку считается, что базовой структурной единицей стекла является кремний-кис-

лородный тетраэдр, а дальний порядок нарушен случайным распределением угла Si–O–Si в широком диапазоне (от 120° до 180°). Что было впоследствии подтверждено измерениями структуры кварцевого стекла методом рентгеновской дифракции в работе Уоррена [2].

На практике стекла, синтезированные из кварца и кристобалита, обладают рядом отличий. Такие стекла были, например, получены в нашем коллективе, и в работе [3] наблюдались отличия в парамагнитных свойствах радиационных дефектов. Впоследствии также были обнаружены ощутимые различия и в полосах оптического поглощения и люминесценции точечных дефектов [4]. В этой связи вопрос о структурных различиях и особенностях стекол, полученных из разных кристаллических модификаций SiO₂, приобретает большую практическую значимость. В данной работе мы исследовали методом молекулярной динамики особенности плавления кварца и кристобалита, а также различия в полученных из них аморфных структурах, которые мы воспринимаем как модели стекол.

Есть, однако, и более фундаментальный и общий вопрос физики конденсированного состояния, на который данная работа может попытаться ответить: “помнит” ли стекло, как оно было кристаллом? А именно, сохраняются ли в стекле какие-либо структурные особенно той кристаллической фазы вещества, из которой оно было выплавлено? Разумеется, ответ на данный вопрос может оказаться совершенно различным для стекол разной химической композиции и с разной термической историей. В рамках данной краткой работы мы вряд ли дадим исчерпывающий ответ на этот весьма интересный вопрос для всех стекол из диоксида кремния, но, возможно, какие-то предположительные контуры ответов у нас и получится наметить.

Несмотря на большое количество работ, посвященных моделированию аморфного и кристаллического SiO₂ методом молекулярной динамики, и длительную историю таких исследований, вопрос о структурной памяти стекла ранее не был исследован в указанном ключе — чем могут отличаться стекла, синтезированные из разных кристаллических фаз SiO₂.

Начиная с самой ранней работы (Woodcock, 1976 [5]), а затем в работах 1988–1990 гг. Feuston & Garofalini [6, 7], Vessal [8], Vashishta [9] молекулярная динамика успешно справлялась с генерацией аморфной структуры SiO₂. В частности, полученная в этих работах радиальная функция распределения (Radial Distribution Function, RDF) хорошо согласовывалась с экспериментальной, однако в том, что касается механических свойств материала, согласие с экспериментом оказалось существенно хуже. При этом для короткодействующей части взаимодействия ионов использовались потенциалы Борна–Майера–Хаггинса (Born–Mayer–Huggins).

Ситуация улучшилась с появлением в 1990 г. потенциала BKS [10]. Данный потенциал не только успешно описывает различные кристаллические фазы SiO₂ и реалистично предсказывают структуру аморфной фазы, но справляются также и с описанием механических свойств этих материалов. Короткодействующая часть BKS основана на потенциалах Бакингема (Buckingham). Забегая вперед, можно сказать, что BKS оказался на удивление удачным потенциалом, несмотря на свою простоту и древность. Не так давно в работе [11] проводилось сравнение ряда потенциалов, предназначенных для описания SiO₂. Эти потенциалы включали BKS, PMMCS [12], а также потенциалы из работ [13–16]. В описании статических свойств кристаллического и аморфного SiO₂ потенциал PMMCS оказался точнее, чем BKS, хотя и BKS везде дает качественно верные и количественно удовлетворительные результаты. Однако PMMCS на удивление плохо воспроизводит фононную плотность состояний материала, с чем BKS, опять же, на уровне качественного согласия, вполне справляется. В работе [11] сделан вывод, что из рассмотренных потенциалов только BKS адекватно описывает как статические, так и динамические свойства SiO₂.

Еще до работы [11] потенциалы для SiO_2 были подогнаны на основе неэмпирических расчетов молекулярной динамики Кара-Паринелло [17]. Использовалось два подхода: FM (force matching) – подгонка по силам и СНІК [18] – подгонка по структурным данным. Многообещающий, на первый взгляд, подход FM дал удивительно плохие, качественно неверные результаты. Потенциал СНІК оказался, возможно, чуть лучше, чем BKS. Еще раньше аналогичные подходы и потенциалы сравнивались в работе [19]. Сравнивались потенциалы BKS, СНІК, Soules 1990 [20] и Takada 2004 [21]. Сделан вывод, что BKS и СНІК воспроизводят основные свойства SiO_2 , однако делают это при завышенных, по сравнению с экспериментом, температурах. Известны также попытки использовать потенциалы Терсофа [22], параметризованные на основе неэмпирического расчета [23], и подгонять параметры потенциалов по неэмпирически рассчитанным силам и их градиентам [24].

По истории молекулярной динамики кристаллического и аморфного SiO_2 с подобными потенциалами имеются обзорные работы, например [25, 26]. Следует отметить также использование различных параметризаций потенциалов Китинга [27] для моделирования аморфной структуры SiO_2 по методологии WWW [28]. Но данный подход не имеет ничего общего с молекулярной динамикой, а является разновидностью методов Монте-Карло.

Однако, все перечисленные выше потенциалы используют фиксированные значения эффективных зарядов атомов кремния и кислорода, и не способны описывать их различные зарядовые состояния. Это делает проблематичным описание разрыва и образования ковалентных связей, а также многочисленных собственных дефектов в структуре SiO_2 .

Ситуация улучшилась с появлением потенциалов ReaxFF, предложенных впервые для углеводородов в работе [29]. Успех потенциалов ReaxFF не случаен. Идея применять в молекулярной динамике эквивалентные заряды, видимо, “носились в воздухе”. Например, в 2003 г. в работе [30] предлагалось использовать для этого метод QE [31].

Для SiO_2 потенциалы типа ReaxFF появились впервые также в 2003 г. в работе [32]. Затем они дополнялись и обобщались, например, для взаимодействия SiO_2 –вода [33]. С помощью таких потенциалов был исследован процесс гидроксирования и растворения в воде поверхности аморфного SiO_2 . Затем потенциалы ReaxFF для этих систем улучшались и дорабатывались [34, 35], что позволило исследовать процесс растворения диоксида кремния и боросиликатных стекол через формирования пористых областей [36].

Более подробную информацию о развитии потенциалов ReaxFF и их применении для исследования стекол, и в частности аморфного SiO_2 , можно найти в недавнем обзоре [37]. Приведенные данные убеждают, что эти потенциалы позволяют правильно описывать многие свойства стекол и происходящие в них процессы. При этом все же отметим, что полноценное сравнение структур аморфного SiO_2 , полученных с помощью ReaxFF и BKS, с экспериментом и друг с другом, насколько нам известно, не проводилось.

Плавление кристаллического SiO_2 в молекулярной динамике приходится моделировать при температурах, значительно превышающих экспериментальную температуру плавления, вплоть до значения 7500 К [25]. При этом начальная стадия плавления в молекулярной динамике едва ли сопоставима с экспериментом: экспериментально плавление начинается с поверхности, межзеренных границ и прочих дефектов [38] и является гетерогенным процессом [39]. Однако полученная в ходе симуляции аморфная структура уже, как правило, соответствует экспериментальным данным, о чем говорят функции парного и углового распределения [25], структурный фактор [40]. В структуре доминируют 5- и 6-членные кольца, есть в небольшом количестве и 3-член-

ные, которые могут отвечать за пик комбинационного рассеяния 606 см⁻¹ [41]. Не все потенциалы одинаково удачны. Так, полученная в работе [42] с помощью потенциалов CMAS94 [43] плотность аморфного SiO₂ величиной 2.39 г/см³ представляется существенно завышенной.

Наряду с классической молекулярной динамикой, для SiO₂ велись и расчеты из первых принципов. В 1995 г. Sarnthein, Pasquarello и Car [44, 45] использовали для этого приближение LDA и ячейку из 72 атомов. После нагрева до 3500 К и охлаждения им удалось получить аморфную структуру без дефектов координации, при этом структурный фактор согласовывался с экспериментом. Молекулярную динамику из первых принципов использовали для расчета инфракрасных и рамановских спектров [46, 47], зависимости температуры плавления от давления [48], сравнения структуры расплавов силикатов и SiO₂ [49] и других исследований.

В ряде работ исследовалась диффузия атомов кремния и кислорода [50–58]. Эти данные мы приведем чуть позже, когда будем обсуждать диффузию в моделируемых в данной работе расплавах.

В серии основательных работ [55–60] процесс перехода расплав–стекло исследован с фундаментальной точки зрения. Выдвинут ряд аргументов в пользу МСТ (mode coupling theory, теория связанных мод) [61], в частности показано [60], что зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения плохо описывается соотношением Вогеля–Фалчера–Тамманна (Vogel–Fulcher–Tammann) [62], и гораздо лучше описывается с помощью МСТ.

В последнее время в молекулярной динамике SiO₂ интерес к моделированию структуры объемного материала снизился в связи с большим количеством уже посвященных этому работ, зато исследуется поверхность SiO₂ и ее взаимодействие с различными средами [63–65], пористый оксид кремния [66, 64], формирование треков заряженных частиц при облучении материала [67]. Ряд работ посвящен SiO₂ при высоких давлениях [48, 68, 69]. Несколько ранее была предсказана экзотическая фаза SiO₂, существующая только в условиях неаксиального стресса [70]. Молекулярная динамика может использоваться также в сочетании с другими расчетно-теоретическими методами, например, для исследования электронных и оптических свойств разнообразных дефектов в SiO₂ [71–73].

Однако, несмотря на весь этот колоссальный массив исследований, из которого мы здесь процитировали лишь малую часть, нам неизвестны работы, в которых ставился бы вопрос о структурной памяти стекол, полученных из различных кристаллических фаз SiO₂. Мы полагаем этот вопрос достаточно интересным как с фундаментальной, так и с практической точки зрения (из какой фазы выплавлять стекло с требуемыми свойствами), и в данной работе постараемся ответить на него для стекол, выплавленных из кварца и кристобалита.

МЕТОД РАСЧЕТА

Расчеты выполнялись методом молекулярной динамики (МД, MD) в программе LAMMPS [74]. Взаимодействие атомов кислорода и кремния моделировалось с помощью реактивных потенциалов ReaxFF [29, 32]. Как уже указывалось выше, данная методика успешно применялась в ряде работ [34, 36, 75–77, и др]. Достоинством потенциалов ReaxFF является способность описывать реакции, например, разрыв и образование ковалентных связей. Был выбран шаг интегрирования по времени в размере 0.5 фс. Расчетная ячейка кристобалита содержала 3000 атомов и имела форму куба с ребром 37.3 Å. Ячейка кварца содержала 3024 атома и имела близкую к кубической форму и схожие размеры. На расчетную ячейку были наложены периодические граничные условия.

Для моделирования синтеза стекол с кислородно-дефектными центрами (ODC, oxygen deficiency centers) из ячеек бездефектного кварца и кристобалита удалялось по 30 случайно выбранных атомов кислорода. Таким образом, содержание вакансий кислорода в этих ячейках составило около 1.5% от общего числа атомов кислорода, и мы будем называть их “кварц с 1.5% ODC” и “кристобалит с 1.5% ODC”.

Начальная эквilibрация системы производилась при температурах 300 или 500 К в течении 40 пс в ансамбле NVT, а затем еще 40 пс в ансамбле NPT. После этого в течении 200 пс производился нагрев системы до температур от 3500 до 5000 К. При таких температурах расчетная ячейка кварца или кристобалита выдерживалась в течении 500 пс. При необходимости это время могло быть увеличено до 750 пс, или же, наоборот, уменьшено, после чего во всех случаях фиксировалось разрушение кристаллической структуры и образование расплава. Охлаждение до низких температур (1 К) производилось в течении 50 пс.

Таким образом, были смоделированы 4 основные плавки: бездефектного кварца и кварца с 1.5% ODC при 4050 К, а также бездефектного кристобалита и кристобалита с 1.5% ODC при 4000 К. Кроме того, был смоделирован ряд вспомогательных плавков — для бездефектных ячеек при температурах 4200 и 4500 К, а для ячеек с ODC при более низких температурах: 3500 и 3900 К. В результате всех плавков были получены аморфные структуры SiO_2 , которые затем можно было анализировать. Однако, при данном подходе невозможно контролировать степень аморфизации расплава, и структурные особенности стекол из кварца и кристобалита оказываются утрачены.

Более полезной оказалась техника взятия мгновенных снимков системы, или “снэпшотов”, в ходе перечисленных выше основных плавков. На протяжении всего плавления каждые 1000 шагов записывался файл рестарта, позволяющий возобновить расчет с данного момента. Для каждого из рассмотренных материалов (бездефектные кварц и кристобалит, они же с 1.5% ODC) было отобрано от 6 до 8 снимков. Затем для этих снимков была сделана очень быстрая заморозка (за 10 пс), а также отжиг при температурах 3000, 3250 и 3500 К длительностью в 250 пс с последующим охлаждением в течении 100 пс. Анализируя аморфные структуры, полученные из последовательно взятых снимков, удается шаг за шагом отслеживать, как именно изменяется структура SiO_2 в ходе плавления и отжига.

ДИФФУЗИЯ В РАСПЛАВЕ SiO_2

Для того, чтобы наблюдать за диффузией атомов на всем протяжении расчетов молекулярной динамики, был организован регулярный (каждые 100 шагов МД) вывод такой величины, как средний квадрат отклонения (СКО) атомов от своих начальных позиций. Усреднение производилось отдельно для атомов кислорода и кремния, что дало две величины: $\langle \Delta r_{\text{O}}^2 \rangle$ и $\langle \Delta r_{\text{Si}}^2 \rangle$. Если бы коэффициент диффузии (КД) во время моделирования был постоянным, то эти величины подчинялись бы хорошо известному соотношению $\Delta r^2 = 6Dt$. Однако мы моделируем процесс плавления кристалла и застывания расплава, поэтому КД очевидным образом не должен быть постоянным. В этом случае для его вычисления нужно использовать соотношение

$$D = \frac{1}{6} \frac{d \langle \Delta r^2 \rangle}{dt}, \quad (1)$$

На врезке рис. 1а приведена зависимость $\langle \Delta r_{\text{O}}^2 \rangle$ от времени для случая плавления кварца с ODC. Эта величина флуктуирует, как и следует ожидать, в силу хаотичного теплового движения атомов, что затрудняет ее дифференцирование по времени. Различные методики численного дифференцирования шумных данных не дают здесь хо-

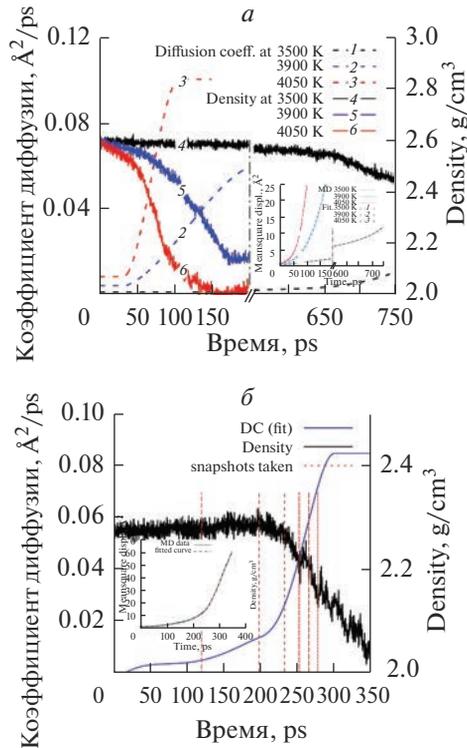


Рис. 1. Поведение коэффициента диффузии атомов кислорода и плотности расплава при плавлении кварца с 1.5% ОДС при различных температурах (а); бездефектного кристобалита при 4000 К (б). На врезках приведены соответствующие кривые СКО атомов кислорода.

роших результатов, поэтому эти данные были подогнаны аналитической функцией, которая и была затем продифференцирована для нахождения коэффициента диффузии.

Для этой функции был выбран очень простой вид: мы обратили внимание, что на начальной стадии плавления СКО зависит от времени практически линейно, затем следует изгиб этой кривой вверх, и потом она снова выходит на линейную зависимость. Поэтому была использована следующая функция:

$$f(t) = \begin{cases} a_1t + b_1, & t < t_1 \\ P_4(t), & t_1 \leq t < t_2 \\ a_3t + b_3, & t_2 \leq t \end{cases}$$

Здесь $P_4(t)$ — полином четвертой степени. Коэффициенты этого полинома, а также моменты времени t_1 и t_2 были подгоночными параметрами при нахождении данной функции. Параметры a_1, b_1, a_3, b_3 подобраны так, чтобы обеспечить непрерывность $f(t)$ и ее производной. На рис. 1а показано поведение коэффициента диффузии при температурах 3500, 3900 и 4050 К (кривые 1–3), полученного из такой функции. На том же графике показано поведение плотности в ходе плавления (кривые 4–6), и корреляция между изменением плотности и ростом коэффициента диффузии видна очень хорошо. При плавлении кристобалита с 1.5% ОДС поведение СКО, плотности и коэффициента диффузии выглядит аналогично.

Это позволяет разделить наблюдаемый процесс на три хорошо определенных стадии, которые мы будем называть в дальнейшем стадиями 1, 2 и 3:

Начальная стадия, когда происходит первоначальное накопление дефектов. Характеризуется низким коэффициентом диффузии и сохранением кристаллической структуры, что видно как из значений плотности, так и при визуализации расчетной ячейки.

Стадия активного плавления, которая характеризуется резким ростом КД и одновременным изменением плотности. При этом происходит разрушение кристаллической решетки.

Стадия равновесного расплава, когда все, что могло, уже расплавилось. КД и плотность больше не изменяются. Расплав достигает состояния термодинамического равновесия.

Следует отметить, что стадию 1 едва ли возможно напрямую сравнивать с экспериментальными наблюдениями. Как уже отмечалось во введении, экспериментально плавление начинается с поверхности, межзеренных границ и других дефектов. Однако, начиная со стадии 2 сопоставление симуляции с экспериментом вполне возможно, во всяком случае, никаких очевидных препятствий к этому нет.

Плавление кристобалита с 1.5% ODC качественно подобно плавлению кварца с ODC. Плавление же бездефектного кварца и кристобалита несколько отличается от них на начальной стадии, а именно, подогнать зависимость СКО от времени прямой линией не представляется возможным. Это означает, что на начальной стадии плавления бездефектного кварца и кристобалита КД не имеет постоянного значения, а увеличивается, начиная с близкого к нулю значения. Для подгонки этих кривых были использованы полиномы 5ой степени для стадий 1 и 2 и линейная функция для стадии 3. В моменты t_1 и t_2 эти функции сшивались по значению, а также по первой и второй производной. Результаты подгонки показаны на рис. 1б. Стадии 2 и 3 во всех случаях (плавление кристобалита и кварца; бездефектного и с 1.5% ODC) выглядят очень похоже. Также на рис. 1б показан вертикальными пунктирными линиями выбор моментов времени для взятия снимков – мы старались отобрать их таким образом, чтобы покрыть ими стадию активного плавления.

В результате проделанного анализа данных оказалось возможным оценить коэффициенты диффузии для: 1) бездефектного кварца на стадии 3 при температурах 4050, 4200, 4500 и 5000 К; 2) бездефектного кристобалита на стадии 3 при температурах 4000, 4200, 4500 и 5000 К; 3) кварца с 1.5% ODC на стадиях 1 и 3 при температурах 4050, 3900 и 3500 К; 4) кристобалита с 1.5% ODC на стадиях 1 и 3 при температурах 4000, 3900 и 3500 К. Это позволяет построить для всех этих систем диаграммы Аррениуса (рис. 2) и определить энергии активации, а также префактор для коэффициента диффузии.

Все эти данные представлены в табл. 1. Для каждого из расплавов приведены значения энергии активации (E_O^A и E_{Si}^A) и префактора (D_O^0 и D_{Si}^0) для атомов кислорода и кремния соответственно. Следует отметить несколько моментов касательно этих данных. Во-первых, определение КД на начальной стадии плавления, судя по всему, сопровождается значительной численной ошибкой. Об этом говорит большой разброс между E_O^A и E_{Si}^A в случае кварца и отличающееся на три порядка значение префактора для атомов кремния. Во-вторых, в конечной стадии плавления все энергии активации для расплава кристобалита оказываются выше соответствующих величин в расплаве кварца на 0.8–1 эВ. Это не совсем понятно и свидетельствует либо об, опять же, численной ошибке, либо о том, что данные расплавы в ходе симуляции все же не достигли полного термодинамического равновесия, иначе систематическое различие между ними трудно объяснить. В третьих, наличие ODC понижает энергию активации диффузии для атомов кремния (но не кислорода) в расплавах как кварца, так и кристобалита, примерно на 0.3–0.5 эВ. Данная закономерность вполне может реальной и име-

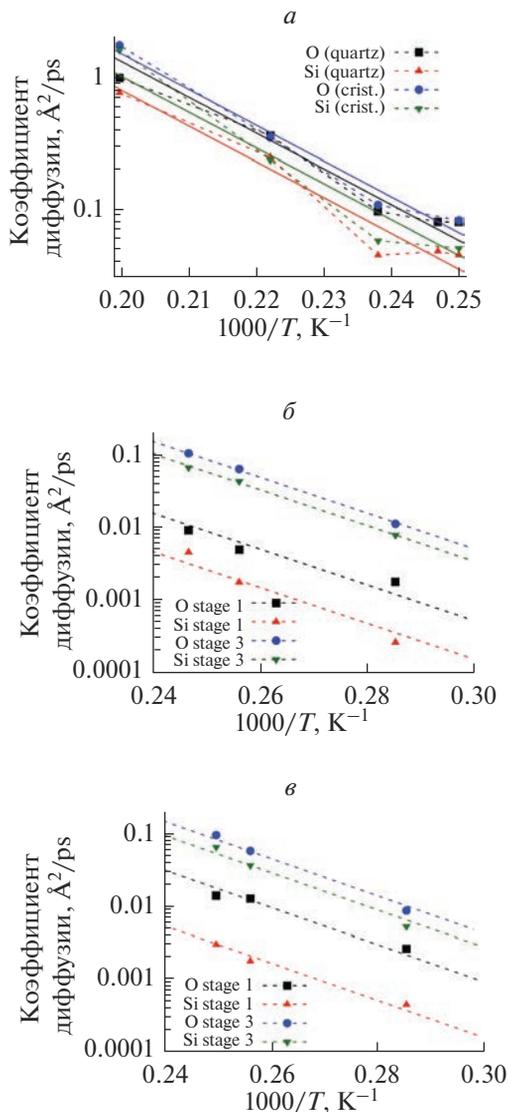


Рис. 2. Диаграммы Аррениуса для коэффициента диффузии при плавлении бездефектного кварца и кристобалита (а); кварца с 1.5% ODC (б); кристобалита с 1.5% ODC (в).

ет разумное объяснение — наличие вакансий кислорода может облегчать диффузию атомов кремния.

Учитывая значительную численную ошибку представленных данных, делать окончательные выводы на их основании пока рано. Требуется дополнительные расчеты, с большими временами выдержки расплавов и с большим количеством значений температуры, для уточнения этих результатов. Однако, в пределах ошибки определения полученные значения энергии активации для диффузии в расплаве SiO_2 удовлетворительно согласуются с экспериментальным значением 4.7 эВ [82], которая пользуется

Таблица 1. Энергии активации и префакторы для коэффициента диффузии в моделируемых расплавах

Стадия плавления	Кристалл	Наличие ODC	E_O^A , эВ	D_O^0 , Å ² /пс	E_{Si}^A , эВ	D_{Si}^0 , Å ² /пс
Начальная	Кварц	1.5%	3.48	1.7×10^2	6.15	1.8×10^5
	Кристобалит	1.5%	4.23	3.3×10^3	4.41	9.9×10^2
Конечная	Кварц	Нет	4.64	4.9×10^4	5.26	1.5×10^5
		1.5%	4.98	1.6×10^5	4.80	6.3×10^4
	Кристобалит	Нет	5.48	5.3×10^5	6.29	3.1×10^6
		1.5%	5.70	1.4×10^6	5.95	1.9×10^6

наибольшим доверием исследователей. Также они хорошо согласуются и с заключением работы [78] о том, что наиболее надежное значение для энергии активации вязкости расплава SiO₂ составляет 5.34 эВ. Учитывая, что вязкость и коэффициент диффузии связаны друг с другом соотношением Стокса–Эйнштейна, их энергии активации должны быть, по крайней мере, близки друг к другу.

Затем были определены коэффициенты диффузии для всех снимков при различных температурах отжига. На рис. 3а показаны данные по СКО атомов кислорода для снимков кварца с 1.5% ODC при температурах 3000, 3250 и 3500 К. Эти зависимости хорошо и достоверно подгоняются прямыми линиями, что дает значения КД при данных температурах, а значение при 4050 К (или 4000 К для кристобалита) вычислено при помощи подогнанной функции (1). По всем этим данным были построены диаграммы Аррениуса (пример для кристобалита с ODC показан на рис. 3б, остальные три выглядят похоже) и были определены энергии активации и префакторы КД.

Как оказалось, все энергии активации диффузии, определенные таким образом, имеют величину около 3 эВ, которая существенно отличается от определенной выше величины около 5 эВ. При этом, если для каждого снимка индивидуально подгонять энергию активации, то они варьируются от 2.5 до 3.6 эВ. Однако последовательные снимки, взятые с одной плавки, хорошо подгоняются и одной общей энергией активации. Для кварца и кристобалита без дефектов данные энергии активации составляют 3.31 и 3.21 эВ, а для кварца и кристобалита с ODC – 3.12 и 2.85 эВ соответственно.

Самое подходящее время обсудить полученные результаты и сопоставить их с литературными данными. Различие между энергиями активации диффузии для расплавов (около 5 эВ) и для снимков (около 3 эВ), на первый взгляд, обескураживающее, легко объяснимо. Это давно известное различие между равновесными и изоструктурными характеристиками стекла, подробно разъясненное, например, в книге [79]. Дело в том, что расплавы SiO₂, выдержанные при разных температурах, структурно отличаются друг от друга, поскольку их структура успевает подстроиться под заданную температуру. По ним получено равновесное значение $E_{eq}^A \approx 5$ эВ, которое характеризует изменение КД в разных структурах при разных температурах. В то же время снимки, почти мгновенно охлажденные до температуры 3000, 3250 или 3500 К, не успели претерпеть структурных изменений, характерных для их новой температуры. Поэтому можно сказать, что значение $E_{iso}^A \approx 3$ эВ получено для одной и той же структуры при разных температурах и является, таким образом, изоструктурным.

Данное обстоятельство было известно еще в 1951 г. [80], когда для наблюдаемого отличия энергий активации диффузии в расплаве и в стекле, а также для неаррениусового поведения КД в области перехода было предложено похожее объяснение. Однако, обращает на себя внимание то обстоятельство, что многие зарубежные авторы не ак-

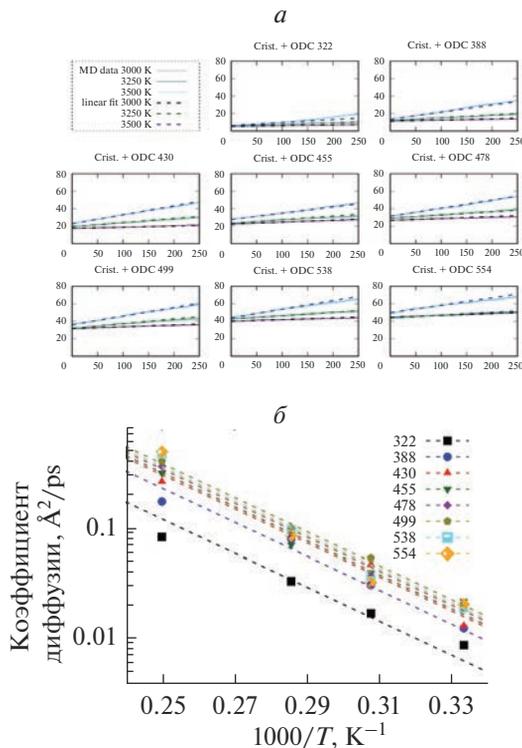


Рис. 3. Определение коэффициентов диффузии для снимков расплава кристобалита с 1.5% ODC (а) и построенная из них диаграмма Аррениуса (б).

центрируют внимания на различии равновесных и изоструктурных характеристик стекол, а в отдельных случаях, возможно, и не подозревают о нем. Так, например, авторы расчетно-теоретической работы [81] рассчитывают энергию активации диффузии кислорода методом функционала плотности в локальном приближении (DFT-LDA), однозначно понимая ее как энергетический барьер для этого процесса. Получив значение 3.8 эВ (в неплохом согласии с изоструктурной величиной, причем, судя по графикам, эта величина должна быть еще меньше), они, тем не менее, находят согласие с экспериментом неудовлетворительным и начинают манипулировать положением уровня Ферми. В результате они все-таки добиваются значения 4.6 эВ, в согласии с результатами работы [82], причем эта величина равновесная и уже не имеет смысла энергетического барьера.

Экспериментальные данные по диффузии кислорода в кристаллическом и аморфном SiO₂ имеют весьма широкий разброс энергий активации: от 1.25 [83] до 4.7 эВ [82]. Однако в действительности это не должно обескураживать. Значения в районе 1–2 эВ [83, 84] относятся к диффузии молекулярного кислорода. Затем следует группа значений в районе 3–3.5 эВ (например, [85, 86]). К этим экспериментальным данным примыкают и некоторые теоретические результаты, например, в работе [54] в ситуации, аналогичной нашим “снимкам”, получена энергия активации 3.09 ± 0.18 эВ. Мы полагаем, что все эти результаты правильные и согласуются между собой в пределах точности использованных методов.

Точно так же правильной мы считаем и величину 4.7 эВ, полученную в результате очень тщательных измерений в работе [82]. Важная для интерпретации результатов деталь: в этой работе Mikkelsen длительно выдерживал образец при каждой из промежуточных температур. Несколько выше, но в том же интервале, лежит величина 5.34 эВ, полученная для энергии активации коэффициента вязкости расплава SiO_2 [87]. В обзоре [88] именно эта величина выделена как наиболее надежная. Экспериментальное значение энергии активации диффузии атомов кремния составляет 5.2 эВ, по данным работы [89]. Большинство теоретических работ также дают близкие к 5 эВ величины: 4.9 эВ [50, 51], 5.2 эВ [52], 4.77 эВ [53]. В работах [55–58] получены энергии активации 4.66 и 5.18 эВ для диффузии атомов кислорода и кремния соответственно.

Итак, мы полагаем, что все эти величины правильные. Просто величины в районе 3–3.5 эВ относятся к изоструктурной, а в районе 5 эВ – к равновесной энергии активации диффузии. Длительная выдержка образца при заданной температуре (работа [82], величина 4.7 эВ) как раз и означает, что структура успела перестроиться в состояние термодинамического равновесия при этой температуре. Наши результаты, таким образом, находятся в согласии с экспериментальными и теоретическими данными других авторов, и тоже ярко демонстрируют отличие равновесных и изоструктурных характеристик расплавов и стекол.

Разность равновесной $E_{eq}^A \approx 5$ эВ и изоструктурной $E_{iso}^A \approx 3$ эВ энергий активации диффузии можно назвать структурным или конфигурационным вкладом в энергию активации диффузии атомов кислорода $\Delta E_{conf}^A = E_{eq}^A - E_{iso}^A$. Интересно здесь то, что эта величина позволяет оценить температурную зависимость конфигурационной энтропии, связанной с актом диффузии. Изоструктурная энергия активации E^A представляет собой энергетический барьер для акта диффузии. Выразим равновесную и изоструктурную зависимости КД:

$$D_{eq} = D_{eq}^0 e^{-E_{eq}^A/kT}, \quad D_{iso} = D_{iso}^0 e^{-E_{iso}^A/kT}.$$

С другой стороны, те же величины можно выразить через барьер свободной энергии Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Энтальпия диффузии ΔH одинакова для равновесного и изоструктурного КД, и, по-видимому, должна совпадать с изоструктурной энергией активации:

$$D_{eq} \sim e^{-\Delta H/kT} e^{\Delta S(T)/k}, \quad D_{iso} \sim e^{-\Delta H/kT} e^{\Delta S(T_0)/k}.$$

Энтропия диффузии разделяется на колебательный и конфигурационный вклады $\Delta S = \Delta S_{vib} + \Delta S_{conf}$, причем колебательный вклад в гармоническом приближении определяется отношением частот колебаний в переходном и в начальном состоянии и от температуры не зависит. Также не зависит от температуры величина $\Delta S_{conf}^{iso} = \Delta S_{conf}(T_0)$ – конфигурационная энтропия в изоструктурном случае, поскольку здесь сама структура не успевает подстроиться к изменяющейся температуре и соответствует начальной температуре эксперимента T_0 . Логарифмируя отношение двух КД, получим

$$\Delta S_{conf}(T) = -\frac{\Delta E_{conf}^A}{T} + const.$$

Данная функция является монотонно возрастающей и означает, что с ростом температуры структура расплава перестраивается таким образом, что диффузия становится более интенсивной. При этом барьер диффузии не изменяется, изменяется только число доступных для диффузии конфигураций. Эта же зависимость обеспечивает Аррениусовский характер поведения величины $D_{eq}(T)$. Отметим также, что в большинстве работ конфигурационная энтропия считается независимой от температуры, по-

сколько она определяется только числом доступных для диффузии конфигураций. Эта величина очевидным образом не зависит от температуры для кристаллов, и это соображение, по всей видимости, автоматически переносится некоторыми исследователями и на аморфные структуры, что уже не вполне верно.

ХАРАКТЕРИСТИКИ АМОРФНЫХ СТРУКТУР

В результате проведенных расчетов в нашем распоряжении оказалось множество полностью или частично аморфных структур SiO_2 . Во-первых, это, конечно, замороженные расплавы кварца и кристобалита, которые подверглись плавлению при разных температурах от 3500 до 4500 К. Во-вторых, и это оказалось интереснее, это все снимки, взятые с активной фазы плавления, и подвергнутые почти мгновенному охлаждению, либо выдержанные при разных температурах и потом замороженные. Всего из снимков получилось 120 различных структур SiO_2 , и из них можно получить немало ценной информации о структурных особенностях расплавов и стекол.

Ближний порядок можно охарактеризовать с помощью RDF. Для мгновенно замороженных снимков кварца и кристобалита с 1.5% ОДС радиальные функции распределения приведены на рис. 4. По ним очень хорошо видно, что если в начале стадии активного плавления они имеют характерные для соответствующей кристаллической фазы максимумы и минимумы, то к ее окончанию эта структурная информация полностью утрачивается. Для наглядности на врезке рис. 4а приведены кривые для кварца и кристобалита в начале плавления, и они существенно отличаются друг от друга. На врезке же рис. 4б аналогичные же кривые приведены в конце плавления, и они практически неразличимы. Частичные функции радиального распределения (т.е. построенные отдельно для пар Si–Si, Si–O, O–O), а также функции углового распределения в данной статье не приводятся, но они демонстрируют точно такое же поведение.

Данное поведение означает, что ближний порядок расплавов кварца и кристобалита к концу стадии активного плавления становится одинаковым. Это полностью согласуется с нашим представлением о том, что этому моменту расплавы достигают термодинамического равновесия. В таком состоянии между ними и не должно быть структурных различий, иначе говоря, к данному моменту структурная “память” расплава оказывается полностью утерянной.

Вместе с тем этот процесс постепенный и не мгновенный, поэтому существует промежуток времени, когда кристаллическая решетка уже разрушилась, и вещество перешло в расплав, однако многие структурные особенности кристаллической фазы еще сохраняются.

Это становится видно, если проанализировать статистику колец в полученных аморфных структурах. С этой целью в них все были найдены К-кольца, или кольца Кинга [90]. Статистика колец для всех снимков кварца и кристобалита с 1.5% ОДС показана на рис. 5. На каждой из гистограмм по оси абсцисс отложен размер, или число звеньев кольца (звенном считается элемент Si–O, т.е. атом кремния вместе с мостиковым атомом кислорода, осуществляющим ковалентную связь с соседним звеном). По оси ординат отложено число таких колец в структуре, приходящихся на один атом кремния.

Первая особенность, на которую стоит обратить внимание — это избыток 8-звенных колец в структурах, полученных из кварца. В кристаллическом кварце на один атом кремния приходится одно 6-звенное и 7 штук 8-звенных колец. На гистограммах рис. 5а видно, что избыток 8-звенных колец уменьшается от снимка к снимку, но все же сохраняется даже еще в предпоследнем снимке № 455. При этом радиальные функции распределения практически сливаются с таковыми для равновесного расплава уже к снимку № 415. Это говорит о том, что топологические особенности расплава сохраняются дольше, чем его ближний порядок, и могут затем обнаруживаться и в стеклах.

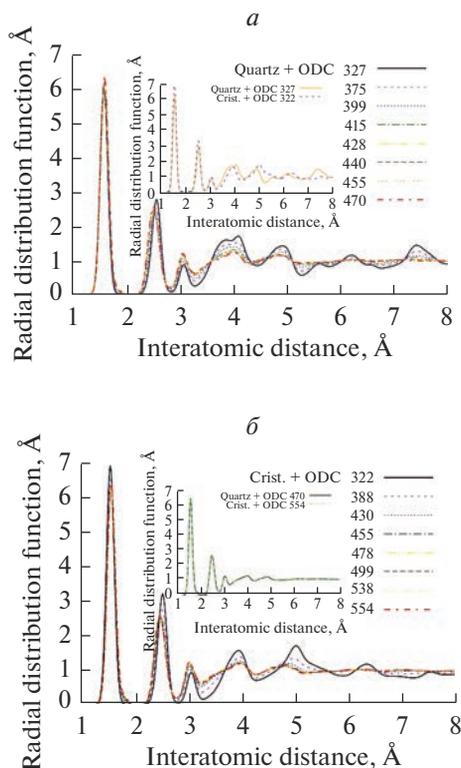


Рис. 4. Радиальные функции распределения для снимков кварца с 1.5% ODC (а); кристобалита с 1.5% ODC (б). На врезках: сравнение RDF в начальных снимках кварца и кристобалита с ODC (а); то же в конечных снимках (б).

В кристобалите же единственный имеющийся вид колец — это 6-звенные, их приходится по 2 штуки на один атом кремния. Пик 6-звенных колец разрушается быстро, и уже к третьему снимку (№ 430) он отсутствует. Возможно, это говорит о том, что потеря структурной “памяти” у расплава кристобалита происходит быстрее, чем у расплава кварца, и кристобалит при плавлении практически сразу же превращается в равновесный расплав.

Ближе к концу активного плавления (последние 3 снимка для кварца и последние 6 — для кристобалита) обнаруживается еще одно немаловажное обстоятельство. А именно, соотношение 4-звенных и 5-звенных колец сильно зависит от температуры, при которой был выдержан расплав. “Мгновенно замороженные” снимки (instant) до этого плавилась при 4000 или 4050 К. В них 4-звенные кольца доминируют над 5-звенными. По мере убывания температуры отжига (3500, 3250 и 3000 К) количество 4-звенных колец монотонно убывает, а количество 5-звенных — растет. В какой-то мере одновременно с 5-звенными возрастает и число 6-ти и 7-звенных колец. Соотношение 4-звенных и 5/6/7-звенных колец может являться, пожалуй, самым ярким температурным маркером расплава и полученных из него стекол. Следует отметить, что это соотношение одинаковым образом зависит от температуры и в равновесном расплаве, и в расплаве со структурной памятью. Именно это обстоятельство наиболее отчетливо иллюстрирует то, что структурные особенности расплава меняются с ростом темпера-

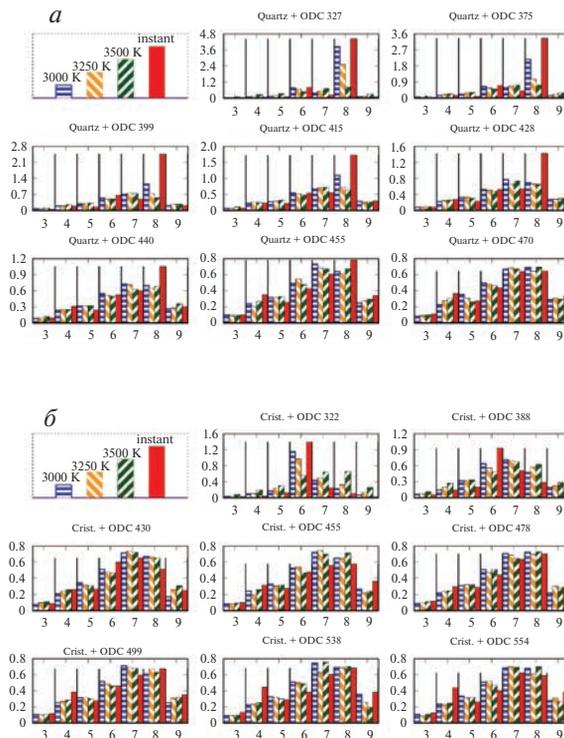


Рис. 5. Статистика колец для снимков кварца с 1.5% ODC (а); кристобалита с 1.5% ODC (б)

туры, что и приводит к различию изоструктурных и равновесных энергий активации диффузии.

Наконец, мы рассмотрели дефектные, то есть недокоординированные, атомы кремния. За редкими исключениями дефекты во всех структурах с 1.5% ODC (из которых были удалены по 30 атомов кислорода) сводятся к 60 атомам кремния, координированным тремя атомами кислорода. Для каждого такого атома можно определить расстояние r_{\min} до ближайшего соседнего атома кремния. Если это проделать, а потом усреднить по всей структуре, то между расплавами кварца и кристобалита не обнаруживается никакой разницы (рис. 6, нижние кривые).

Но если поставить вопрос несколько иначе — на каком расстоянии от данного 3-координированного атома кремния находится ближайший к нему атом кремния, не связанный с ним через кислородный мостик, то между расплавами кварца и кристобалита обнаружится различие. А именно, данное расстояние r_{NB} , усредненное по всей структуре, для снимков кристобалита оказывается примерно на 0.2 Å больше, чем для снимков кварца. Это видно по двум верхним кривым на рис. 6.

Надо сказать, что именно эти, не связанные кислородным мостиком атомы кремния, и должны образовывать кислородно-дефицитный центр ODC. На том же рисунке показаны и характерные структуры ODC, взятые из этих снимков. Наименьшие значения r_{NB} отвечают паре 3-координированных атомов кремния. Такие структуры оказываются ближе к модели ODC(I) центра [91].

Большие значения r_{NB} отвечают или паре 3-координированных атомов, связанных короткой цепочкой звеньев Si—O, либо паре 3-х и 4-координированного атомов крем-

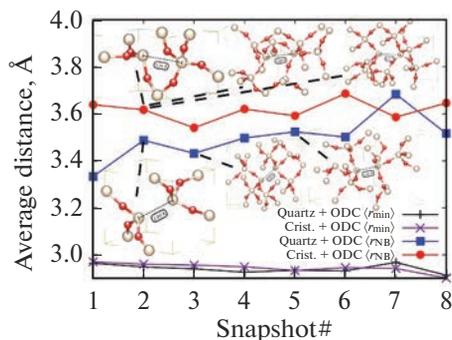


Рис. 6. Среднее расстояние между 3-координированным атомом кремния и ближайшим несвязанным с ним через кислородный мостик атомом кремния ($\langle r_{NB} \rangle$) и усредненное наименьшее расстояние между 3-координированным атомом кремния и другим атомом кремния ($\langle r_{min} \rangle$).

ния. Все это существенно влияет на тип и свойства ОДС. Таким образом, указанное различие может оказаться значимым для объяснения разницы в оптических свойствах стекол, синтезированных из кварца и из кристобалита.

Указанное различие существует практически до конца фазы активного плавления. Это наводит на предположение, что некоторые структурные особенности расплава могут дольше сохраняться именно вблизи дефектов, т.е. атомов, имеющих дефекты координации. Иными словами, дефекты могут играть существенную роль в сохранении структурной памяти расплава и стекол.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного моделирования процессов плавления и образования стекол из SiO_2 методом молекулярной динамики можно считать надежно установленным следующие особенности плавления кварца и кристобалита:

В расплавах кварца долго, практически до самого установления термодинамического равновесия, сохраняется унаследованный от кристаллической фазы избыток 8-звенных колец. Это позволяет утверждать, что расплав кварца в таком состоянии обладает структурной памятью, и такими же будут полученные из него стекла.

С другой стороны, в расплавах кристобалита длительного сохранения характерного для кристаллической структуры избытка 6-звенных колец не наблюдается. Исходя из всех проанализированных нами данных можно предположить, что кристобалит при плавлении практически сразу же переходит в равновесный расплав.

Соотношение количества 4-звенных колец к 5-звенным в равновесном расплаве монотонно растет с температурой расплава.

Структуры ОДС в стеклах из кварца и кристобалита несколько отличаются. Среднее расстояние между атомами кремния, образующими ОДС, в стеклах из кварца меньше, а кратчайшая цепочка звеньев Si–O, соединяющих эти атомы, наоборот, длиннее.

Кроме того, в данной работе нами выдвинуто два предположения, нуждающихся в дальнейшей проверке и уточнении. Первое касается роли дефектов в сохранении структурной памяти расплава – особенности ближнего порядка и топологии расплава, унаследованные от кристаллической фазы, возможно, дольше сохраняются именно вблизи дефектов координации и примесных атомов. Второе касается влияния кис-

лородных вакансий на диффузию атомов кремния – наличие вакансий кислорода, возможно, понижает энергию активации диффузии для этих атомов.

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0004. Расчеты проведены на вычислительном кластере “Академик В.М. Матросов” (Иркутский суперкомпьютерный центр СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zachariasen W.H.* The atomic arrangement in glass // *J. American Chemical Society.* 1932. V. 54. № 10. P. 3841–3851.
2. *Warren B.E.* X-ray diffraction of vitreous silica // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials.* 1933. V. 86. № 1–6. P. 349–358.
3. *Mashkovtsev R.I., Nepomnyashchikh A.I., Zhaboedov A.P., Paklin A.S.* EPR study of the E' defects in optical glasses and cristobalite // *Europhysics Letters.* 2021. V. 133. № 1. P. 14003.
4. *Garmysheva T.Y., Nepomnyashchikh A.I., Shalaev A., Kaneva E., Paklin A., Chemenko K., Kozlova A.P., Pankratov V., Shendrik R.* Luminescence of ODC (II) in quartz and cristobalite glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 2022. V. 575. P. 121199.
5. *Woodcock L.V., Angell C.A., Cheeseman P.* Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silica // *The J. Chemical Physics.* 1976. V. 65. № 4. P. 1565–1577.
6. *Feuston B.P., Garofalini S.H.* Empirical three-body potential for vitreous silica // *The J. Chemical Physics.* 1988. V. 89. № 9. P. 5818–5824.
7. *Feuston B.P., Garofalini S.H.* Oligomerization in silica sols // *J. Physical Chemistry.* 1990. V. 94. № 13. P. 5351–5356.
8. *Vessal B., Amini, M., Fincham D., Catlow C.R.A.* Water-like melting behaviour of SiO₂ investigated by the molecular dynamics simulation technique // *Philosophical Magazine B.* 1989. V. 60. № 6. P. 753–775.
9. *Vashishta P.P., Kalia R.K., Rino J.P., Ebbsjö I.* Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlations // *Physical Review B.* 1990. V. 41. № 17. P. 12197.
10. *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. № 16. P. 1955.
11. *Afify N.D., Mountjoy G., Haworth R.* Selecting reliable interatomic potentials for classical molecular dynamics simulations of glasses: The case of amorphous SiO₂ // *Computational Materials Science.* 2017. V. 128. P. 75–80.
12. *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 // *The J. Physical Chemistry B.* 2006. V. 110. № 24. P. 11780–11795.
13. *Tsuneyuki S., Tsukada M., Aoki H., Matsui Y.* First-principles interatomic potential of silica applied to molecular dynamics // *Physical Review Letters.* 1988. V. 61. № 7. P. 869.
14. *Cormack A.N., Du J., Zeitler T.R.* Alkali ion migration mechanisms in silicate glasses probed by molecular dynamics simulations // *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2002. V. 4. № 14. P. 3193–3197.
15. *Flikkema E., Bromley S.T.* A new interatomic potential for nanoscale silica // *Chemical Physics Letters.* 2003. V. 378. № 5–6. P. 622–629.
16. *Du J., Cormack A.N.* The structure of erbium doped sodium silicate glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 2005. V. 351. № 27–29. P. 2263–2276.
17. *Carré A., Ispas S., Horbach J., Kob W.* Developing empirical potentials from ab initio simulations: The case of amorphous silica // *Computational Materials Science.* 2016. V. 124. P. 323–334.
18. *Carre A., Horbach J., Ispas S., Kob W.* New fitting scheme to obtain effective potential from Car-Parrinello molecular-dynamics simulations: Application to silica // *EPL (Europhysics Letters).* 2008. V. 82. № 1. P. 17001.
19. *Soules T.F., Gilmer G.H., Matthews M.J., Stolken J.S., Feit M.D.* Silica molecular dynamic force fields – A practical assessment // *J. Non-Crystalline Solids.* 2011. V. 357. № 6. P. 1564–1573.
20. *Soules T.F.* Computer simulation of glass structures // *J. Non-Crystalline Solids.* 1990. V. 123. № 1–3. P. 48–70.
21. *Takada A., Richet P., Catlow C.R.A., Price G.D.* Molecular dynamics simulations of vitreous silica structures // *J. Non-Crystalline Solids.* 2004. V. 345. P. 224–229.
22. *Tersoff J.* Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon // *Physical Review Letters.* 1988. V. 61. № 25. P. 2879.
23. *Munetoh S., Motooka T., Moriguchi K., Shintani A.* Interatomic potential for Si–O systems using Tersoff parameterization // *Computational Materials Science.* 2007. V. 39. № 2. P. 334–339.
24. *Tangney P., Scandolo S.* An ab initio parametrized interatomic force field for silica // *The J. Chemical Physics.* 2002. V. 117. № 19. P. 8898–8904.

25. *Garofalini S.H.* Molecular dynamics simulations of silicate glasses and glass surfaces // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2001. V. 42. № 1. P. 131–168.
26. *Pedone A.* Properties calculations of silica-based glasses by atomistic simulations techniques: a review // *The J. Physical Chemistry C*. 2009. V. 113. № 49. P. 20773–20784.
27. *von Alfthan S., Kuronen A., Kaski K.* Realistic models of amorphous silica: a comparative study of different potentials // *Physical Review B*. 2003. V. 68. № 7. P. 073203.
28. *Wooten F., Winer K., Weaire D.* Computer generation of structural models of amorphous Si and Ge // *Physical Review Letters*. 1985. V. 54. № 13. P. 1392.
29. *Van Duin A.C., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W.A.* ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons // *The J. Physical Chemistry A*. 2001. V. 105. № 41. P. 9396–9409.
30. *Wang C., Kuzuu N., Tamai Y.* Molecular dynamics study on surface structure of α -SiO₂ by charge equilibration method // *J. Non-Crystalline Solids*. 2003. V. 318. № 1–2. P. 131–141.
31. *Rappe A.K., Goddard III W.A.* Charge equilibration for molecular dynamics simulations // *The J. Physical Chemistry*. 1991. V. 95. № 8. P. 3358–3363.
32. *Van Duin A.C., Strachan A., Stewman S., Zhang Q., Xu X., Goddard W.A.* ReaxFFSiO reactive force field for silicon and silicon oxide systems // *The J. Physical Chemistry A*. 2003. V. 107. № 19. P. 3803–3811.
33. *Fogarty J.C., Aktulga H.M., Grama A.Y., Van Duin A.C., Pandit S.A.* A reactive molecular dynamics simulation of the silica-water interface // *The J. Chemical Physics*. 2010. V. 132. № 17. P. 174704.
34. *Rimsza J.M., Yeon J., Van Duin A.C.T., Du J.* Water interactions with nanoporous silica: comparison of ReaxFF and ab initio based molecular dynamics simulations // *The J. Physical Chemistry C*. 2016. V. 120. № 43. P. 24803–24816.
35. *Yeon J., Van Duin A.C.T.* ReaxFF molecular dynamics simulations of hydroxylation kinetics for amorphous and nano-silica structure, and its relations with atomic strain energy // *The J. Physical Chemistry C*. 2016. V. 120. № 1. P. 305–317.
36. *Rimsza J.M., Du J.* Interfacial structure and evolution of the water–silica gel system by reactive force-field-based molecular dynamics simulations // *The J. Physical Chemistry C*. 2017. V. 121. № 21. P. 11534–11543.
37. *Musgraves J.D., Hu J., Calvez L.* Springer handbook of glass // Cham: Springer; 2019. P. 326.
38. *Cahn R.W.* Materials science: melting and the surface // *Nature*. 1986. V. 323. № 6090. P. 668–669.
39. *Wolf D., Yip S.* MRS Bulletin. 1995. V. 20. Issue 1. P. 63.
40. *Nakano A., Kalia R.K., Vashishta P.* First sharp diffraction peak and intermediate-range order in amorphous silica: finite-size effects in molecular dynamics simulations // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 171. № 2. P. 157–163.
41. *Galeener F.L., Mikkelsen Jr J.C.* Vibrational dynamics in O₁₈-substituted vitreous SiO₂ // *Physical Review B*. 1981. V. 23. № 10. P. 5527.
42. *Bin L., Jing-Yang W., Yan-Chun Z., Fang-Zhi L.* Temperature dependence of elastic properties for amorphous SiO₂ by molecular dynamics simulation // *Chinese Physics Letters*. 2008. V. 25. № 8. P. 2747.
43. *Matsui M.* A transferable interatomic potential model for crystals and melts in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ // *Mineral. Mag.* 1994. V. 58. P. 571–572.
44. *Sarnthein J., Pasquarello A., Car R.* Structural and electronic properties of liquid and amorphous SiO₂: An ab initio molecular dynamics study // *Physical Review Letters*. 1995. V. 74. № 23. P. 4682.
45. *Sarnthein J., Pasquarello A., Car R.* Model of vitreous SiO₂ generated by an ab initio molecular-dynamics quench from the melt // *Physical Review B*. 1995. V. 52. № 17. P. 12690.
46. *Spiekermann G., Steele-MacInnis M., Schmidt C., Jahn S.* Vibrational mode frequencies of silica species in SiO₂–H₂O liquids and glasses from ab initio molecular dynamics // *The J. Chemical Physics*. 2012. V. 136. № 15. P. 154501.
47. *Spiekermann G., Steele-MacInnis M., Kowalski P.M., Schmidt C., Jahn S.* Vibrational properties of silica species in MgO–SiO₂ glasses obtained from ab initio molecular dynamics // *Chemical Geology*. 2013. V. 346. P. 22–33.
48. *Usui Y., Tsuchiya T.* Ab initio two-phase molecular dynamics on the melting curve of SiO₂ // *J. Earth Science*. 2010. V. 21. № 5. P. 801–810.
49. *Benoit M., Ispas S., Tuckerman M.E.* Structural properties of molten silicates from ab initio molecular-dynamics simulations: Comparison between CaO–Al₂O₃–SiO₂ and SiO₂ // *Physical Review B*. 2001. V. 64. № 22. P. 224205.
50. *Litton D.A., Garofalini S.H.* Vitreous silica bulk and surface self-diffusion analysis by molecular dynamics // *J. Non-Crystalline Solids*. 1997. V. 217. № 2–3. P. 250–263.
51. *Litton D.A., Garofalini S.H.* Modeling of hydrophilic wafer bonding by molecular dynamics simulations // *J. Applied Physics*. 2001. V. 89. № 11. P. 6013–6023.
52. *Soules T.F.* Molecular dynamic calculations of glass structure and diffusion in glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 1982. V. 49. № 1–3. P. 29–52.
53. *Kubicki J.D., Lasaga A.C.* Molecular dynamics simulations of SiO₂ melt and glass; ionic and covalent models // *American Mineralogist*. 1988. V. 73. № 9–10. P. 941–955.

54. Della Valle R.G., Andersen H.C. Molecular dynamics simulation of silica liquid and glass // The J. Chemical Physics. 1992. V. 97. № 4. P. 2682–2689.
55. Horbach J., Kob W., Binder K. Molecular dynamics simulation of the dynamics of supercooled silica // Philosophical Magazine B. 1998. V. 77. № 2. P. 297–303.
56. Horbach J., Kob W., Binder K. The dynamics of supercooled silica: acoustic modes and boson peak // J. Non-Crystalline Solids. 1998. V. 235. P. 320–324.
57. Horbach J., Kob W., Binder K. Specific heat of amorphous silica within the harmonic approximation // The J. Physical Chemistry B. 1999. V. 103. № 20. P. 4104–4108.
58. Horbach J., Kob W. Static and dynamic properties of a viscous silica melt // Physical Review B. 1999. V. 60. № 5. P. 3169.
59. Binder K., Horbach J., Knoth H., Pfleiderer P. Computer simulation of molten silica and related glass forming fluids: recent progress // J. Physics: Condensed matter. 2007. V. 19. № 20. P. 205102.
60. Vollmayr K., Kob W., Binder K. Cooling-rate effects in amorphous silica: A computer-simulation study // Physical Review B. 1996. V. 54. № 22. P. 15808.
61. Gotze W., Sjogren L. Relaxation processes in supercooled liquids // Reports on Progress in Physics. 1992. V. 55. № 3. P. 241.
62. Garca-Cohn L.S., Del Castillo L.F., Goldstein P. Theoretical basis for the Vogel-Fulcher-Tammann equation // Physical Review B. 1989. V. 40. № 10. P. 7040.
63. Quenneville J., Taylor R.S., Van Duin A.C.T. Reactive molecular dynamics studies of DMMP adsorption and reactivity on amorphous silica surfaces // The J. Physical Chemistry C. 2010. V. 114. № 44. P. 18894–18902.
64. Tranh D.T.N., Van Hoang V. Molecular dynamics simulation of amorphous SiO₂ thin films // The European Physical J. Applied Physics. 2015. V. 70. № 1. P. 10302.
65. Athanasopoulos D.C., Garofalini S.H. Molecular dynamics simulations of the effect of adsorption on SiO₂ surfaces // The J. Chemical Physics. 1992. V. 97. № 5. P. 3775–3780.
66. Vo T., He B., Blum M., Damone A., Newell P. Molecular scale insight of pore morphology relation with mechanical properties of amorphous silica using ReaxFF // Computational Materials Science. 2020. V. 183. P. 109881.
67. Pakarinen O.H., Djurabekova F., Nordlund K., Kluth P., Ridgway M.C. Molecular dynamics simulations of the structure of latent tracks in quartz and amorphous SiO₂ // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2009. V. 267. № 8–9. P. 1456–1459.
68. Takada A., Bell R.G., Catlow C.R.A. Molecular dynamics study of liquid silica under high pressure // J. Non-Crystalline Solids. 2016. V. 451. P. 124–130.
69. Le V.V., Nguyen G.T. Molecular dynamics simulation of structural transformation in SiO₂ glass under densification // J. Non-Crystalline Solids. 2019. V. 505. P. 225–233.
70. Badro J., Barrat J.L., Gillet P. Numerical simulation of α -quartz under nonhydrostatic compression: memory glass and five-coordinated crystalline phases // Physical Review Letters. 1996. V. 76. № 5. P. 772.
71. Szymanski M.A., Shluger A.L., Stoneham A.M. Role of disorder in incorporation energies of oxygen atoms in amorphous silica // Physical Review B. 2001. V. 63. № 22. P. 224207.
72. Mukhopadhyay S., Sushko P.V., Stoneham A.M., Shluger A.L. Modeling of the structure and properties of oxygen vacancies in amorphous silica // Physical Review B. 2004. V. 70. № 19. P. 195203.
73. El-Sayed A.M., Watkins M.B., Afanas'ev V.V., Shluger A.L. Nature of intrinsic and extrinsic electron trapping in SiO₂ // Physical Review B. 2014. V. 89. № 12. P. 125201.
74. <https://lammmps.sandia.gov>
75. Newsome D.A., Sengupta D., Foroutan H., Russo M.F., Van Duin A.C. Oxidation of silicon carbide by O₂ and H₂O: a ReaxFF reactive molecular dynamics study, Part I // The J. Physical Chemistry C. 2012. V. 116. № 30. P. 16111–16121.
76. Yu Y., Wang B., Wang M., Sant G., Bauchy M. Revisiting silica with ReaxFF: towards improved predictions of glass structure and properties via reactive molecular dynamics // J. Non-Crystalline Solids. 2016. V. 443. P. 148–154.
77. Yeon J., Van Duin A.C.T. ReaxFF molecular dynamics simulations of hydroxylation kinetics for amorphous and nano-silica structure, and its relations with atomic strain energy // The J. Physical Chemistry C. 2016. V. 120. № 1. P. 305–317.
78. Doremus R.H. Viscosity of silica // J. Applied Physics. 2002. V. 92. № 12. P. 7619–7629.
79. Мазируин О.В. Стеклование. Наука, Ленинград, 1986, 158 с.
80. Johnson J.R., Bristow R.H., Blau H.H. Diffusion of ions in some simple glasses // J. American Ceramic Society. 1951. V. 34. № 6. P. 165–172.
81. Roma G., Limoge Y., Martin-Samos L. Oxygen and silicon self-diffusion in quartz and silica: the contribution of first principles calculations // Defect and Diffusion Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2006. V. 258. P. 542–553.
82. Mikkelsen Jr J.C. Self-diffusivity of network oxygen in vitreous SiO₂ // Applied Physics Letters. 1984. V. 45. № 11. P. 1187–1189.

83. *Williams E.L.* Diffusion of oxygen in fused silica // *J. American Ceramic Society.* 1965. V. 48. № 4. P. 190–194.
84. *Kalen J.D., Boyce R.S., Cawley J.D.* Oxygen tracer diffusion in vitreous silica // *J. American Ceramic Society.* 1991. V. 74. № 1. P. 203–209.
85. *Rodriguez-Viejo J., Sibleude F., Clavaguera-Mora M.T., Monty C.* ^{18}O diffusion through amorphous SiO_2 and cristobalite // *Applied Physics Letters.* 1993. V. 63. № 14. P. 1906–1908.
86. *Sucov E.W.* Diffusion of oxygen in vitreous silica // *J. American Ceramic Society.* 1963. V. 46. № 1. P. 14–20.
87. *Richet P., Bottinga Y., Denielou L., Petitot J.P., Tequi C.* Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO_2 : drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1982. V. 46. № 12. P. 2639–2658.
88. *Doremus R.H.* Viscosity of silica // *J. Applied Physics.* 2002. V. 92. № 12. P. 7619–7629.
89. *Takahashi T., Fukatsu S., Itoh K.M., Uematsu M., Fujiwara A., Kageshima H., Takahashi Y., Shirai-shi K.* Self-diffusion of Si in thermally grown SiO_2 under equilibrium conditions // *J. Applied Physics.* 2003. V. 93. № 6. P. 3674–3676.
90. *King S.V.* Ring configurations in a random network model of vitreous silica // *Nature.* 1967. V. 213. № 5081. P. 1112–1113.
91. *Skuja L.* Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *J. Non-Crystalline Solids.* 1998. V. 239. № 1–3. P. 16–48.

ФОРМИРОВАНИЕ ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА К-8, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОРАДИАЦИОННЫМ ИОННЫМ ОБМЕНОМ

© 2023 г. Иззатилло Нуритдинов^{2, *}, Аъзамкул Анорбоевич Эшбеков^{1, **}, Бекзод Нуриддинович Туйманов¹

¹Самаркандский государственный университет,
Университетский бульвар, 15, Самарканд, 140100 Узбекистан

²Институт ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,
поселок Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

*e-mail: izzatilloh@yahoo.com

**e-mail: eshbekov-a@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Произведена низкотемпературная термообработка стекла К-8 при температурах 350–500°C в щелочных расплавах солей NaNO_3 и CsNO_3 как в поле гамма-излучения источника ^{60}Co при мощности дозы 3000 Р/с, так и вне поля. Под влиянием терморadiационной обработки вследствие ионообменной диффузии $\text{Na}_{\text{стекла}}^+ \leftrightarrow \text{Cs}_{\text{расплав}}^+$ в поверхностном слое стекла создавались механические сжимающие напряжения, которые приводили к формированию волноводного слоя заданной толщины, увеличению прироста показателя преломления, количества волноводных мод и глубины волноводного слоя.

Ключевые слова: стекло, терморadiационная обработка, обмен щелочными ионами, глубокие волноводные слои, волноводные моды

DOI: 10.31857/S0132665123600085, **EDN:** SQOSCT

ВВЕДЕНИЕ

Силикатные стекла с ионами щелочных металлов являются перспективными материалами для устройств интегральной оптики [1, 2]. Они технологичны и обладают высокими оптическими и механическими характеристиками.

В настоящее время низкотемпературная обработка стекол посредством ионного обмена, в частности ионообменная обработка в расплаве солей $A + \text{стекло} \leftrightarrow B + \text{расплав соли}$ ($A + \text{стекло}$ – одновалентные катионы, содержащихся в матрице стекла, $B + \text{расплав соли}$ – одновалентные катионы солевого расплава), является актуальной и востребованной в оптической и стекольной промышленности. Низкотемпературный ионный обмен заключается в замене ионов стекла на ионы из расплавов или растворов солей при температурах ниже интервала стеклования. При низкотемпературном ионном обмене изменяются механические и оптические свойства стекла как за счет модификации химического состава стекла, так и под влиянием действующих в них макроскопических и микроскопических напряжений [1, 2]. Макроскопические напряжения, определяющие прирост твердости, показателя преломления (ПП) в ионообменном слое и двойное лучепреломление, возникают в результате взаимодействия ионообменного слоя и незатронутой диффузией подложки, а при взаимодействии иона диф-

фузианта со своим непосредственным окружением возникают микроскопические напряжения, которые определяют изотропный прирост ПП [3–6].

Для формирования поверхностного ионообменного слоя стеклянная пластина приводится в соприкосновение с расплавом соли, содержащей ионы, способные обмениваться с ионами стекла. Механические и оптические свойства ионообменных слоев зависят от типа обменивающихся катионов, температуры и длительности ионообменного процесса [1, 2, 7].

Ионный обмен является процессом диффузионным. Параметрами ионообменной диффузии являются: время контакта стекла с соевым расплавом, температура процесса с учетом коэффициента взаимодиффузии ионов стекла и соли, а также температура размягчения стекла [1, 2].

Следует отметить, что раньше ионообменная обработка применялась исключительно для повышения механической прочности посуды, стеклотары и оконного стекла [2, 5–7]. Сегодня она, наряду с повышением механической прочности сверхтонких (50–200 мкм) стекол для дисплеев мобильных телефонов и планшетов, а также с созданием сверхгибких экранов и “рулонной оптики”, используется для создания поверхностных [8], заглубленных [9, 10], канальных [11] оптических волноводов, дифракционных элементов [12, 13], микролинз [14], разветвителей светового сигнала [15], градианов [16], фотоуправляемых планарных волноводных структур [17], селекторов волноводных мод [18], планарных волноводных усилителей [19] и др.

Из-за того, что в процессе ионного обмена сохраняется высокое качество полированной поверхности стекол и за счет отсутствия резкой границы волновод–подложка низки потери на границе с подложкой, изучение ионообменных процессов в системах “стекло–расплав соли” в течение многих лет остается одной из важнейших задач физической химии стекол [20, 21], так как, помимо несомненной практической ценности, исследование ионного обмена позволяет определить важные термодинамические и структурные [22] характеристики стекол. Недостатком данного способа является длительное формирование многомодового волноводного слоя [23, 24].

В литературе имеются данные о том, что ионизирующая радиация приводит к сильному изменению характера диффузионных явлений, в том числе и процесса формирования волноводных слоев на силикатном стекле при ионообменном замещении ионов Na^+ на K^+ [24]. Было показано, что обработка образцов стекла в поле гамма излучения источника ^{60}Co уже при температурах $T < 350^\circ\text{C}$ приводит к медленному формированию волноводного слоя, процесс ускоряется с повышением температуры, а также с увеличением дозы и мощности дозы облучения.

Формирование волноводных слоев и их свойства сильно зависят от ионных размеров щелочных ионов, участвующих в ионообменном процессе. Исследование сопряженного воздействия температуры и ионизирующей радиации (терморadiационной обработки) на процесс ионообменной диффузии ионов разного радиуса $\text{Na}^+_{\text{стекла}} \leftrightarrow \text{K}^+_{\text{расплав}}$ при $T = 350^\circ\text{C}$ показало, что в поверхностном слое создаются механические сжимающие напряжения, которые за счет эффекта фотоупругости приводят к формированию волноводного слоя. Было обнаружено увеличение коэффициента взаимодиффузии щелочных катионов Na^+ и K^+ под действием γ -облучения по сравнению с термическим ионным обменом [25]. Однако это явление еще в достаточной степени не исследовано.

Целью настоящей работы является сравнительное исследование процесса формирования и свойств волноводных слоев в поверхностной области силикатного стекла типа К-8, получаемых ионным обменом $\text{Na}^+_{\text{стекла}} \rightleftharpoons \text{Cs}^+_{\text{расплав}}$ под влиянием термической и терморadiационной обработок.

Таблица 1. Температуры плавления T_m (в °С) некоторых солей щелочных металлов (по [2])

Ион	Нитрат	Хлорид	Сульфат
Li ⁺	253	610	859
Na ⁺	307	801	884
K ⁺	335	770	1074
Rb ⁺	313	718	1066
Cs ⁺	414	645	1019

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование в пластинках стекол поверхностного слоя с повышенным ПП осуществлялось методом ионообменной диффузии в кварцевых тиглях в соприкосновении поверхности стекла с расплавом, содержащим ионы, способные обмениваться с ионами стекла. Расплав представляет собой соль (или смесь солей) иона-диффузанта, нагретую выше температуры плавления. Для проведения низкотемпературного ионного обмена температура расплава должна быть ниже температуры стеклования, именно это требование определяет применимость той или иной соли для ионного обмена. Среди различных солей щелочных и переходных металлов нитраты отличаются относительно низкими температурами плавления T_m (табл. 1), что и обеспечивает их широкое использование [2].

Определенные требования предъявляются и к стеклам при проведении ионного обмена. В первую очередь, стекло должно содержать подвижные ионы, способные к обмену. Кроме того, стекло должно иметь высокую химическую устойчивость к расплавам солей, так как расплавы нитратов и других солей являются агрессивной средой и могут приводить к ухудшению качества поверхности или даже полному растворению стекла [2].

Для получения волноводных слоев были использованы полированные образцы промышленного оптического бесцветного силикатного стекла К-8 сложного состава размерами $40 \times 10 \times 3$ мм. Состав исследованного стекла приведен в табл. 2. Полированные образцы стекол термически обрабатывались в щелочном расплаве солей, низкотемпературный ($T < T_g$, где T_g — температура стеклования) ионный обмен в которых приводит к формированию волноводного слоя. Из-за того, что наличие пыли или следов органических веществ могут оказать существенное влияние на диффузионные процессы, для получения равномерного распределения профиля внедряемых ионов по всей площади поверхности стеклянной подложки поверхности образцов тщательно очищались спиртом. Параметрами ионообменной диффузии являлись время контакта t стекла с солевым расплавом, температура T процесса диффузии, время (доза) и мощность дозы P гамма-облучения (время термообработки в поле радиации равно времени облучения образцов).

Диффузия стекол проводилась в кварцевых тиглях. Образцы термообрабатывались в расплавах солей KNO_3 и $CsNO_3$ в течение 0.5–12 ч при температурах 350–500°С, как в поле гамма-излучения источника ^{60}Co при мощности дозы 3000 Р/с, так и вне поля. Температурно-временные характеристики образцов выбирались из условия формирования волноводного слоя заданной толщины при сохранении высокого качества поверхности образцов.

Параметры полученных волноводов определялись методом резонансного возбуждения волноводных мод с помощью призмной системы ввода–вывода излучения на длине волны He-Ne лазера ($\lambda = 0.63$ мкм) [2, 3]. На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки для измерения параметров волноводов. Волновод устанавлива-

Таблица 2. Состав и некоторые свойства стекла марки К-8 (по [29, 30])

Тип стекла	Оптическое бесцветное стекло.					
Физические свойства	Температурный коэффициент линейного расширения: $\alpha = 84 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ Температура размягчения: 557°C (1011Пз) Показатель преломления ($\lambda_d = 587.6 \text{ нм}$): $n = 1.516$					
Химический состав	SiO ₂	As ₂ O ₃	B ₂ O ₃	BaO	K ₂ O	Na ₂ O
	73.75%	0.12%	9.83%	1.28%	4.28%	10.74%
Химическая стойкость	Группа устойчивости к влажной атмосфере: А (высокая) (влажность 85%, длительность 20 ч) Группа устойчивости к кислотам: 1 (высокая) (рН-2,8, длительность 300 мин.)					

ется на поворотном столике с помощью призмы ввода, ПП которой больше показателя преломления образца, и лазерное излучение вводится в волновод. Изменяя угол падения излучения на призму ввода, дискретно возбуждаются волноводные моды, при этом на поверхности волновода наблюдается равномерно светящийся трек. По лимбу столика определяются резонансные углы возбуждения волновода, которые представляют собой угол между нормалью к входной грани призмы и ее положением при наблюдении равномерно светящегося тракта. Зная резонансные углы, ПП призмы и угол при ее основании, по традиционной формуле рассчитываются эффективные показатели преломления (ЭПП) n_m ($m = 0, 1, 2$ – номер моды) волноводных мод [9]:

$$n_m = n_p \sin \left[p \pm \arcsin \frac{\sin \phi_m}{n_p} \right],$$

где n_p – показатель преломления призмы; p – угол при основании призмы; ϕ_m – резонансный угол возбуждения волновода. Призмы ввода и вывода были сделаны на стекле ТФ-5 ($n_p = 1.74971$). Угол призмы ввода был измерен на гониометре ГС-5, угол между основанием и входной гранью призмы $p = 50^\circ 32' 49'' \pm 5''$. Ошибка измерения угла θ_c составила ± 1 , при этом ошибка определения эффективного ПП n_m составляла величину $\pm 2 \times 10^{-4}$.

С помощью полученных результатов с применением метода Вентцеля–Крамерса–Бриллюэна (ВКБ) [26], с использованием кусочно-линейной аппроксимации, реализованного в среде MatchCad, рассчитывалась зависимость значения ПП n от глубины волноводного слоя h .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При температурах обработки образцов $T < T_m$ и в гамма-поле, и вне поля воздействия радиации, ионный обмен на поверхности стекол К-8 практически отсутствует, а в температурном интервале $T_m < T < T_g$ образуются волноводные слои, обусловленные сжимающей деформацией и изменением показателя преломления n_p на поверхностном слое стекла в результате обмена ионами разных размеров в стекле и расплавах.

Результаты изменения ПП на поверхностном слое стекол при термообработке в расплаве KNO₃ приведены на рис. 2, 3, а в расплаве CsNO₃ на рис. 4. Как видно из рисунков, характеристики волноводного слоя зависят от типа расплавов (температура плавления солей и размеров диффундирующих ионов), температуры и времени обработки стекол, а также типа поляризации света по электрическим TE и магнитным TM векторам. Так как для описания явлений с участием поляризованного света достаточ-

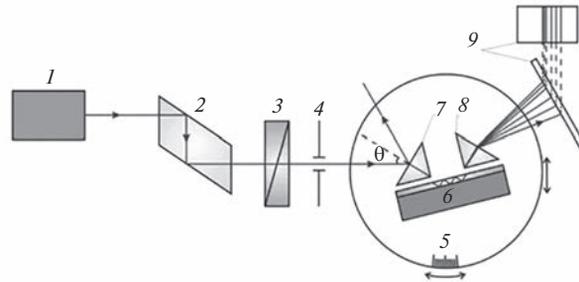


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерения параметров волноводов: 1 – одномодовый He-Ne лазер (ЛГ-52-2), $\lambda = 0.6328$ мкм, 2 – Ромб Френеля, 3 – поляризатор, 4 – диафрагма, 5 – поворотный столик с лимбом (стрелками показаны возможные перемещения поворотного столика), 6 – исследуемый планарный волновод, 7–8 – призмы ввода и вывода, 9 – экран.

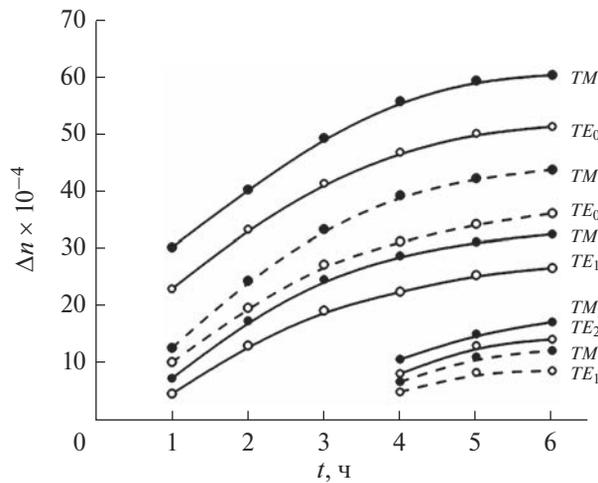


Рис. 2. Зависимости прироста показателя преломления Δn волноводных мод от времени термообработки (t) при 350°C . Штриховыми кривыми показаны зависимости прироста показателя преломления волноводных мод для TE и TM поляризаций от времени термообработки в отсутствии гамма-поля, а сплошными кривыми – при термообработке в гамма-поле.

но знать положение только одного из векторов E или M [27], а также учитывая, что прирост ПП Δn_o больше для света M поляризации, в дальнейшем при обсуждении мы используем экспериментальные результаты, полученные в M поляризации света. (На рис. 2, 3 приведены результаты и для E поляризации).

После 1 ч обработки пластинок стекол в расплаве KNO_3 при 350°C без приложения гамма-поля появляется одна волноводная мода, прирост ПП Δn которой увеличивается с повышением времени термообработки (рис. 2). В начале термообработки прирост ПП Δn высокий, со временем он замедляется, и через 6 ч обработки стремится к уровню насыщения $\Delta n_{\text{max}} \approx 45 \times 10^{-4}$. После четырехчасовой обработки на поверхности

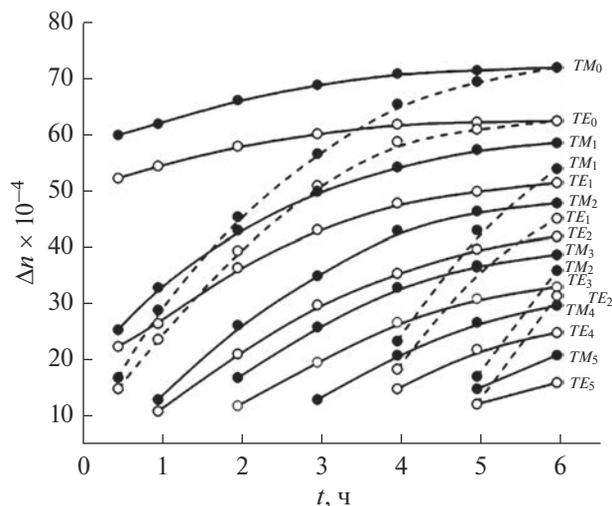


Рис. 3. Зависимости прироста показателя преломления Δn волноводных мод от времени термообработки (t) при 450°C . Штриховыми кривыми показаны зависимости прироста показателя преломления волноводных мод для TE и TM поляризаций от времени термообработки в отсутствии гамма-поля, а сплошными кривыми — при термообработке в гамма-поле.

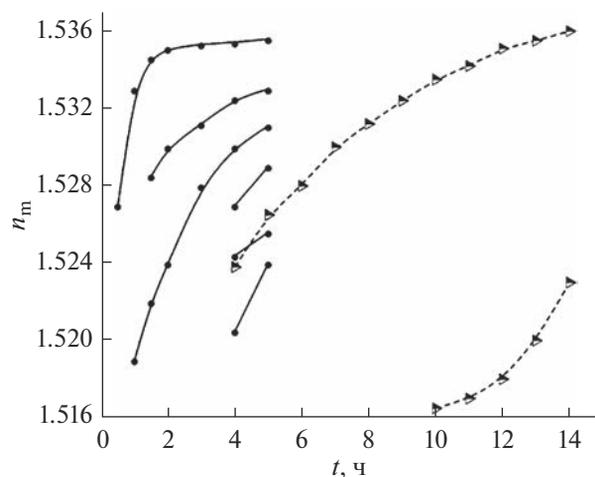


Рис. 4. Зависимости изменения показателя преломления n волноводных мод TM поляризации от времени t ионообменной термообработки в расплаве CsNO_3 при $T = 500^\circ\text{C}$: сплошные линии — в гамма-поле, пунктирные — вне гамма-поля.

стекла появляется вторая волноводная мода (табл. 3), прирост ПП которой так же с повышением времени обработки стремятся к насыщению, однако значение уровня насыщения $\Delta n_{\text{max}} \approx 8 \times 10^{-4}$ отличается от первой моды (рис. 2). Увеличение времени термообработки до 6 ч не привело к созданию новых дополнительных волноводных мод.

Таблица 3. Число сформированных волноводных мод n_m при обработке стекол К-8 в расплаве соли KNO_3

Время термообработки, ч	0.5		1		2		3		4		6		
	вне поля	в γ -поле											
Температура обработки, °С	350	—	—	1	2	1	2	1	2	2	3	2	3
	400	—	1	1	2	1	2	1	2	2	3	3	4
	450	1	2	1	3	1	4	1	5	2	5	3	6

Таблица 4. Формирование волноводных слоев на поверхности стекол К-8 при температуре обработки 500°С в расплаве соли $CsNO_3$

Время обработки в расплаве соли, ч		0.5	1	1.5	3	4	5	6	8	10	12
Число волно-водных мод, n_m	вне гамма-поля	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2
	в гамма-поле	1	2	3	3	6	6	6	7	7	8

При одинаковом времени обработки увеличение температуры приводит к увеличению прироста ПП (рис. 2, 3). Если при температуре обработки 350°С после 1 ч обработки появился волноводный слой TM_0 с приростом ПП $\Delta n \approx 14 \times 10^{-4}$ и после 6 часовой обработки достиг значения $\sim 44 \times 10^{-4}$, то при температуре обработки 450°С через 1 ч и через 6 ч Δn достиг значений соответственно $\sim 59 \times 10^{-4}$ и $\sim 73 \times 10^{-4}$. Увеличение температуры обработки привело также к увеличению количества волноводных мод (табл. 3): если шестичасовая обработка при температуре 350°С привела к образованию двух волноводных мод, то такая шестичасовая обработка при 450°С – к образованию трех мод. Увеличение размера диффузанта, т.е. замена расплава соли KNO_3 на $CsNO_3$, привело к замедлению процесса ионного обмена, что проявляется в появлении волноводного слоя на поверхности стекла при более высокой температуре (350°С в расплаве KNO_3 и 500°С в расплаве $CsNO_3$) и в более позднем времени обработки (1 ч в KNO_3 и 4 ч в $CsNO_3$, табл. 3 и 4).

Терморadiационное воздействие, т.е. сопряженное воздействие температуры и ионизирующей радиации, резко изменяет ионообменный процесс. Во-первых, при термообработке в поле гамма-излучения укорачивается время образования волноводных мод: если при температуре 350°С после 1 ч обработки вне поля образуется одна мода, то при терморadiационной обработке при этой температуре образуются сразу 2 моды. Во-вторых, увеличивается прирост ПП в волноводных модах: если при температуре обработки 350°С вне поля излучения после 1 ч обработки появился волноводный слой TM_0 с $\Delta n \approx 14 \times 10^{-4}$ и после 6 часовой обработки достиг значения $\Delta n \sim 44 \times 10^{-4}$, то при терморadiационной обработке при этой же температуре 1 ч и 6 ч Δn достиг значений соответственно $\sim 28 \times 10^{-4}$ и $\sim 60 \times 10^{-4}$, повышение температуры терморadiационной обработки приводит к увеличению числа волноводных мод и прироста их ПП (рис. 3, табл. 3). При этом наблюдается очень сильное увеличение значения Δn в начале термообработки, которое, при повышении температуры, стремится к насыщению. При температуре 450°С значение Δn достигает почти уровня насыщения. Аналогичные изменения наблюдаются и при терморadiационной обработке стекол в расплавах $CsNO_3$ (рис. 4, табл. 4).

На рис. 5 показаны изменения ПП по глубине h в ионообменном процессе при 500°С в термически- (1) и терморadiационно-обработанных (2) в расплаве $CsNO_3$

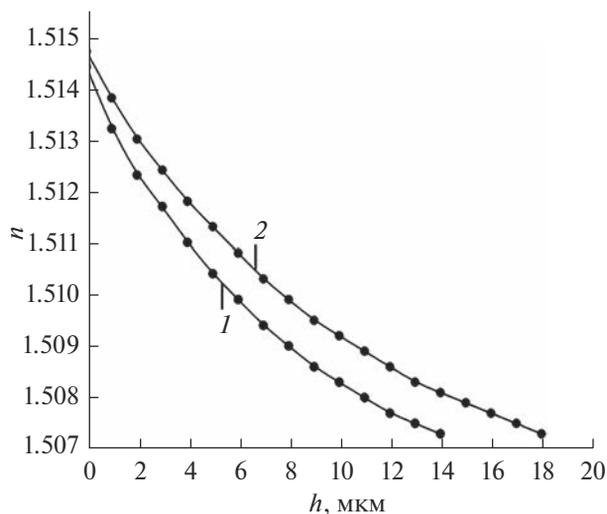


Рис. 5. Изменение показателя преломления n по глубине h в ионообменном процессе при 500°C в термически- (1) и терморрадиационно-обработанных (2) в расплаве CsNO_3 стеклах.

стеклах К-8, откуда видно, что при терморрадиационной обработке увеличивается глубина изменения ПП. Так как между концентрацией диффузанта в стекле и изменением показателя преломления имеется линейная связь [28], этот результат однозначно свидетельствует об ускорении (увеличении коэффициента) диффузии в стекле в процессе гамма-облучения, т.е. о возникновении радиационно-стимулированной диффузии в силикатных стеклах.

Из вышеприведенных экспериментальных результатов видно, что формирование диффузионного ионообменного волноводного слоя в стеклах при терморрадиационной обработке в расплаве щелочных солей происходит за меньшее время по сравнению с простой термообработкой при фиксированной температуре. Учитывая, что основной вклад в изменение ПП щелочно-силикатного стекла при ионообменной диффузии щелочных ионов связано с изменением химического состава стекла, можно сделать вывод о том, что под действием γ -излучения происходит увеличение коэффициента взаимодиффузии щелочных компонентов. Предполагаем, что диффузия обусловлена присоединением щелочных ионов к поверхностным немостиковым атомам кислорода (НАК) $\equiv\text{Si}-\text{O}-$ и дальнейшим их движением путем переключения из одного немостикового атома в другой. При терморрадиационной обработке стекол происходит разрыв мостиковых $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ связей с образованием множества радиационных дефектов типа E' -центров и НАК не только на поверхности стекол, но и в их объеме, что приводит к усилению диффузии щелочных ионов и проникновению в более глубокие слои стекла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлена возможность радиационно-стимулированной диффузии щелочных ионов в силикатных стеклах и использования этого явления для увеличения скорости ионообменного формирования в них волноводных слоев, расширения диапазонов варьирования их свойств: ускорению процесса получения волноводного слоя заданной толщины, увеличению прироста показателя преломления, количества волноводных мод и глубины волноводного слоя, обусловленных дополни-

тельным стимулированием диффузии щелочных ионов из-за создания новых радиационных дефектов типа НАКИ переключением ионов по этим разорванным дефектным состоянием. Эффект ускорения ионообменной диффузии под действием γ -поля может быть практически использован при ионообменной диффузии стеклообразных оптических элементов.

Авторы выражают глубокую благодарность д. ф-м. н., проф. Н.В. Никонорову за методическую помощь при выполнении экспериментов и за обсуждение результатов.

Работа выполнена по фундаментальной научно-исследовательской теме № ПП-4526 Института ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Никоноров Н.В., Петровский Г.Т.* Стекла для ионного обмена в интегральной оптике: современное состояние и тенденции дальнейшего развития (обзор) // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25. № 1. С. 21–69.
2. *Никоноров Н.В., Сгибнев Е.М., Сидоров А.И., Евстропьев С.К.* Ионный обмен в щелочесодержащих стеклах: технологии, механизмы, применения. Часть 1. Серебряные, медные и таллиевые катионы. Учебное пособие. СПб: Университет ИТМО, 2020. 103 с.
3. *Giallorenzi T.G., West E.L., Kirk R., Glnter R., Andrews B.A.* Formation and Characteristics of graded-index optical waveguides burled in glass // Appl. Opt. 1973. V. 12. № 6. P. 1240–1245.
4. *Евстропьев С.К., Икрамов Г.И., Петровский Г.Т., Эшбеков А.А.* Структурные микронапряжения в щелочносиликатном стекле, подвергнутом низкотемпературному ионному обмену // Физика и химия стекла. 1992. Т. 18. № 2. С. 169–173.
5. *Kistler S.S.* Stresses in glass produced by non uniform exchange of monovalent ions // J. American Ceramic Society. 1962. V. 45. P. 59–68.
6. *Бургеааф А.* Механическая прочность щелочно-силикатных стекол после ионного обмена Прочность стекла / Под ред. В.А. Степанова. М.: Мир, 1969. С. 238–339.
7. *Буцаев А.М.* Прочность стекла. Ионообменное упрочнение Махачкала, 1967. 226 с.
8. *Steward G., Millar C.A., Laybourn P.J.R., Wilkinson C.D.W., De La Rue R.M.* Planar optical waveguides formed by silver-ion migration // IEEE J. Quantum Electronics. 1977. V. QE-13. P. 192–200.
9. *Chartier G., Collier P., Guez A., Jaussand P., Won Y.* Graded-index surface or buried waveguides by ion-exchange in glass // Applied Optics. 1980. V. 19. № 7. P. 1092–1095.
10. *Madasamy P., West B.R., Morrell M.M., Geraghty D.F., Honkanen S., Peyghambarian N.* Buried ion-exchanged glass waveguides: burial depth dependence on the waveguide width // Optics Letters. 2003. V. 28. P. 1132–1134.
11. *Ayras P., Conti G.N., Honkanen S., Peyghambarian N.* Birefringence control for ion-exchanged channel glass waveguides // Applied Optics. 1998. V. 37. № 36. P. 8400–8405.
12. *Epun Y.B., Yi-Yan A.* Fabrication of periodic waveguides by ion-exchange // Applied Physics Letters. 1981. V. 38. № 9. P. 673–674.
13. *Журихина В.В.* Диффузионные фазовые дифракционные решетки // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 89. № 6. С. 1000–1004.
14. *Bähr J., Brenner K.H.* Realization and optimization of planar refracting microlenses by Ag-Naion exchange techniques // Applied Optics. 1996. V. 35. № 25. P. 5102–5016.
15. *Gordova M.R., Liñares J., Lipovskii A.A., Zhurikhina V.V., Tagantsev D.K., Tatarintsev B.V., Turunen J.* A prototype of hybrid diffractive/graded-index splitter for fiberoptics // Optical Engineering. 2001. V. 40. № 8. P. 1507–1512.
16. *Таганцев Д.К.* Физико-химические основы разработки стеклообразных материалов и элементов для фотоники: дис. ... д-р хим.наук. СПб., 2010. 430 с.
17. *Петровский Г.Т., Асафонова К.А., Мишин А.В., Никоноров Н.В.* Фотоуправляемые планарные волноводы на основе фотохромного стекла // Квантовая электроника. 1981. Т. 8. № 10. С. 2266–2268.
18. *Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т.* Модовые селекторы на основе поглощающих масок, автоматически согласованных с полем моды в диффузионных фотохромных волноводах // Оптика и спектроскопия. 1986. Т. 60. № 3. С. 617–621.
19. *Бабукова М.В., Беренберг В.А., Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т., Терпугов В.С.* Исследование диффузионных волноводов на неодимовых силикатных стеклах // Квантовая электроника. 1985. Т. 12. № 9. С. 1973–1975.
20. *Моисеев В.В.* Ионообменные свойства и строение стекла. // В кн.: Проблемы химии силикатов. Л. 1974. С. 204–218.
21. *Ботвинкин О.К., Денисенко О.Н., Черняков Т.Г.* Ионный обмен в стеклоделии. В кн.: // Неорганические ионообменные материалы. Л. 1974. Вып. 1. С. 265–273.

22. *Моисеев В.В., Пермякова Т.В., Шешуков Г.Е.* Ионнообменные равновесия в системе стекло-расплавленная соль // *Физика и химия стекла.* 1977. Т. 3. № 1. С. 19–22.
23. *Глебов Л.Б., Никаноров Н.В., Петровский Г.Т., Филипова М.Н.* Влияние напряжений на показатель преломления градиентных слоев стекла, полученных методом ионнообменной диффузии // *Физика и химия стекла.* 1983. Т. 9. № 6. С. 683–688.
24. *Арзикулов Э.У., Исаев И.Х., Эшбеков А.А., Туйманов Б.Н., Сафаров О.Ж.* Ускоренный процесс преобразования волноводных слоев на основе силикатного стекла. *Научный вестник Самаркандского государственного университета.* 2021. № 1. С. 147–154.
25. <http://www.tegs.ru/wp-content/uploads/2018/07/k-8.pdf>
26. *Chiang K.S.* Simplified Universal Dispersion Curves for Graded-Index Planar Waveguides Based on the WKB Method // *J. Lightwave Technol.* 1995. V. 13. № 2. P. 158–162.
27. *Трофимова Т.И.* Курс физики. Учебное пособие для вузов, 11 изд., М.: Академия, 2006. 560 с.
28. *Журихина В.В., Петров М.И., Соколов К.С., Шустова О.В.* Ионнообменные характеристики натриево-кальциево-силикатного стекла: определение по модовым спектрам. *Журн. технической физики.* 2010. Т. 80. Вып. 10. С. 58–63.
29. Лист технических данных. Стекло марки К-8. <http://www.tegs.ru/wp-content/uploads/2018/07/K-8.pdf>, Дата обращения 21.01.2023.
30. Бесцветное оптическое стекло К8 (ГОСТ 351-94). <http://optics.spb.ru/materialy/bestsvetnoe-opticheskoe-steklo-k8-gost-351-94/>. Дата обращения 21.01.2023.

**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КЕРАМИКИ $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(2-x)}\text{F}_4$,
АКТИВИРОВАННОЙ ВОЛЬФРАМОМ**

© 2023 г. В. М. Лисицын^{1, *}, Д. А. Мусаханов³, Т. Г. Коржнева¹, А. В. Стрелкова³,
Л. А. Лисицына², М. Г. Голковский³, А. М. Жунусбеков³,
Ж. Т. Карипбаев³, А. Л. Козловский³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Ленина пр., 30, Томск, 634050 Россия

²Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, Томск, 634003 Россия

³Евразийский университет им. Л.Н. Гумилева,
ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, 0100008 Республика Казахстан

*e-mail: lisitsyn@tpu.ru

Поступила в редакцию 28.04.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Впервые показана возможность радиационного синтеза люминесцирующей керамики из смеси фторидов Ва, Mg и оксида WO_3 . Синтез реализован в мощном потоке электронов с энергией 1.4 МэВ путем прямого воздействия радиации на шихту. Показано, что в спектре фотолюминесценции синтезированных материалов наблюдается характерная полоса, обусловленная введением вольфрама, что свидетельствует о вхождении вольфрама в решетку при радиационном синтезе без использования дополнительных веществ в шихте.

Ключевые слова: керамика, фториды металлов, активатор, радиационный синтез, структура, фотолюминесценция

DOI: 10.31857/S0132665122600169, **EDN:** QDIMEM

ВВЕДЕНИЕ

Активированные поливалентными ионами материалы на основе фторидов металлов перспективны для использования в качестве сцинтилляционных материалов [1], датчиков температуры [2]. Высокая эффективность люминесцирующего материала достигается введением в кристаллическую решетку эффективных центров свечения, активаторов – обычно ионов редкоземельных металлов, поливалентных ионов, электронных центров окраски [3, 4]. Введение активатора в кристаллы облегчается созданием условий для искажения решетки, формирования сложной кристаллической решетки. Примером являются кристаллы LiYF_4 [5, 6], NaYF_4 с активаторами [7–9]. Сложная кристаллической решетки получается при синтезе из LiF (NaF) и YF_3 с решетками кубической сингонии (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) и ромбической сингонии (пространственная группа $Pnma$).

Возможным вариантом матрицы для получения активированного поливалентными ионами (W , U , Ti) материала является BaMgF_4 , который получается из BaF_2 с решеткой флюорита и MgF_2 с решеткой рутила. Однако введение таких эффективных активаторов как W , U в решетку затруднено тем, что при высоких температурах термиче-

Таблица 1. Составы исходных веществ в шихте

Образец	Состав шихты, вес. %
BaMgF ₄	BaF ₂ (73.8%), MgF ₂ (26.2%)
BaF ₂ :W	BaF ₂ (99%), WO ₃ (1%)
MgF ₂ :W	MgF ₂ (99%), WO ₃ (1%)
BaMgF ₄ :W	BaF ₂ (73%), MgF ₂ (26%), WO ₃ (1%)
Ba _{0.5} Mg _{1.5} F ₄ :W	BaF ₂ (48%) + MgF ₂ (51%) + WO ₃ (1%)

ского синтеза образуются летучие соединения гексафторидов W, U, активаторы выводятся из расплава. Поэтому синтез активированных материалов на основе LiF осуществляется в окислительной атмосфере, в шихту добавляются LiOH. Еще сложнее активировать кристаллы фторидов Ba, Mg, температуры плавления которых много выше, чем LiF (~1370 и 1260 против 842°C). Перспективным для получения керамики на основе тугоплавких материалов является радиационный синтез. Возможность использования радиации для синтеза MgF₂ керамики была продемонстрирована в работе [4].

Настоящая работа имеет целью показать возможность синтеза люминесцирующей керамики BaMgF₄, активированной вольфрамом, в мощном потоке жесткой радиации.

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ

Для синтеза были использованы промышленные ОСЧ порошки фторидов Ba и Mg. Активатор добавлялся в шихту в виде порошка WO₃ в количестве 1% от общей массы шихты. Исходный состав шихты для синтеза Ba_xMg_(2-x)F₄ содержал Ba в количестве $x = 2, 1, 0.5, 0$, что соответствовало составам BaF₂, BaMgF₄, Ba_{0.5}Mg_{1.5}F₄, MgF₂. Насыпная плотность использованной для синтеза шихты составляла 1.5, 1.4 и 1.0 г/см³ для BaF₂, BaMgF₄, MgF₂ соответственно. Существенным отличием состава шихты MgF₂ в настоящей работе от использованной в работе [4] являлось полное отсутствие LiOH, без добавления которого при термическом синтезе вольфрам в решетку не входит. Составы исходных веществ в шихте сложных фторидов приведены в табл. 1.

Шихта насыпалась в массивный медный тигель с размерами 120 × 50 × 40 мм. Синтез осуществлялся путем прямого воздействия на шихту потока электронов с энергией 1.4 МэВ и плотностью мощности 18–25 кВт/см² у поверхности шихты от ускорителя ЭЛВ-6. Пучок электронов с гауссовым распределением в пространстве с сечением 0.5 см² сканировал по поверхности шихты поперек тигля с частотой 50 Гц. Тигель смещался относительно сканирующего пучка со скоростью 1 см с⁻¹. Полное время облучения всей шихты в тигле – 10 с. В результате облучения получалась керамика, вид образцов которой в тигле приведена на рис. 1.

Радиационный синтез осуществляется только за счет поглощенной энергии потока высокоэнергетических электронов. Распределение поглощенной энергии в зоне облучения имеет сложный характер. С использованием программы Casino v2.51 выполнено численное моделирование потерь энергии электронами при прохождении через кристаллы MgF₂, BaF₂, BaMgF₄ при условиях: энергия электронов – 1.4 МэВ; диаметр пучка – 7.5 мм; плотность кристаллов MgF₂, BaF₂, BaMgF₄ – 3.18, 4.89, 4.45 г/см³ соответственно. Полная картина распределения потерь энергии электронов в шихте стехиометрического состава с насыпной плотностью 1.4 г/см³ для синтеза BaMgF₄ приведена на рис. 2. Распределение поглощенной энергии в веществе ограниченного в пространстве пучка электронов имеет сложный характер. Линиями показаны контуры



Рис. 1. Вид синтезированных образцов в тигле: $Ba_{0.5}Mg_{1.5}F_4:W$ (а), $BaF_2:W$ (б).

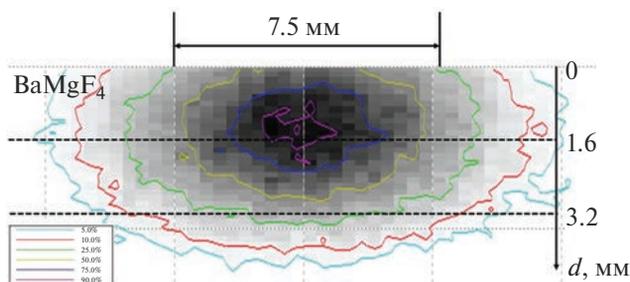


Рис. 2. Распределение потерь энергии потока электронов в шихте BaF_2 (73.8%), MgF_2 (26.2%) с насыпной плотностью 1.4 г/см^3 .

сечения вещества, плотности потерь энергии на которых относительно 100% в центре обозначены во вставке. Как следует из приведенной картины, часть энергии передается и за пределы пучка потока электронов.

Как следует из приведенных на рис. 2 результатов, в шихте распределение потерь энергии имеет вид кривой с максимумом в сечениях параллельном и перпендикулярном направлению потока падающих электронов. Плотность поглощенной энергии потока по глубине в шихте с насыпной плотностью 1.5 г/см^2 (BaF_2), 1.0 г/см^2 (MgF_2) и 1.4 г/см^2 ($BaMgF_4$) возрастает, достигает максимума в зависимости от состава на глубине $1.4\text{--}2.2 \text{ мм}$, полностью поглощается на глубине $4.0\text{--}5.5 \text{ мм}$. Максимальная энергия потока электронов поглощается в области диаметром $\approx 4 \text{ мм}$ в сечении, перпендикулярном направлению падения пучка электронов и на глубине пробега 1.5 мм . Наибольшая плотность потерь энергии оказывается внутри вещества, как это видно выделенными контурными линиями для областей, которые не выходят к поверхности. Очевидно, следует ожидать влияние неоднородного распределения поглощенной энергии в веществе на процессы радиационного синтеза. Картины распределения поглощенной энергии в шихте MgF_2 , BaF_2 подобны, имеют место только количественные отличия.

СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Выполнены исследования кристаллической структуры синтезированных образцов керамики. Изучение структурных параметров проводилось с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance ECO. Параметры кристаллической решетки определялись с помощью стандартных программ DiffracEVA v.4.2 (Bruker, Mannheim, Германия). Для определения фазового состава использовалась база данных PDF-2 (2016). Соотношение фаз определяли по формуле $V_{\text{admixture}} = RI_{\text{phase}} / (I_{\text{admixture}} + RI_{\text{phase}})$,

Таблица 2. Характеристика основных структурных фаз керамики: значения доли основной фазы (Δ , %), параметров решетки (abc , Å) степени кристалличности (γ , %).

Образец	Основная фаза	Δ , %	abc , Å	γ , %
$\text{BaF}_2\text{-WO}_3$	BaF_2 – кубическая	89.1	$a = 6.12329$	80.9
$\text{MgF}_2\text{-WO}_3$	MgF_2 – тетрагональная	98.7	$a = 4.60590, c = 3.04651$	86.6
BaMgF_4	BaMgF_4 – орторомбическая	100	$a = 4.14461, b = 14.48669, c = 5.83356$	49.4
$\text{BaMgF}_4\text{-WO}_3$	BaMgF_4 – орторомбическая	76.6	$a = 4.08474, b = 14.41267, c = 5.79475$	67.4
$\text{Ba}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{F}_4\text{-WO}_3$	BaMgF_4 – орторомбическая	34.5	$a = 4.11548, b = 14.58347, c = 5.85638$	38.9

где I_{phase} и $I_{\text{admixture}}$ – интенсивности рефлексов доминирующей и примесной фаз, а $R = 1.45$ – структурный параметр.

В образцах керамики, полученной радиационным синтезом из порошков фторидов BaF_2 и MgF_2 формируется керамика, кристаллическая фаза которой имеет параметры решетки, равные известным для кристаллов BaF_2 и MgF_2 . В BaMgF_4 формируется структура пространственной группы симметрии $CmC21$, подобная описанной в [11].

Результаты анализа полученных рентгеновские дифрактограммы приведены в табл. 2. Приведены значения доли основной фазы (Δ , %), параметров решетки (abc , Å) степени кристалличности (γ , %).

Введение вольфрама в решетку BaF_2 , MgF_2 при радиационном синтезе керамики сказывается на эффективности формирования характерной для этого материала фазы. Доля основной фазы в $\text{BaF}_2\text{:W}$ составляет ~89%, $\text{MgF}_2\text{:W}$ почти 99%, доля кристаллических фаз составляла ~81 и 87%. В BaMgF_4 без активатора при синтезе формируется 100% кристаллической фазы. При синтезе $\text{BaMgF}_4\text{:W}$ доминирующей фазой остается та же BaMgF_4 фаза, в $\text{Ba}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}\text{F}_4$ – этой фаза содержится около 35%.

Для измерений фотолюминесценции (ФЛ) образцы измельчались для того, чтобы получить усредненную информацию о свойствах люминесценции конкретного образца. Спектры люминесценции и возбуждения были измерены с помощью спектрометра CM2203 SOLAR при комнатной температуре. В обобщенном виде спектры представлены на рис. 3 и 4, на вставках приведены спектры возбуждения.

На рис. 3 представлены результаты исследования ФЛ образцов BaMgF_4 с разным соотношением Ba/Mg с активатором и без него.

В неактивированном вольфрамом BaMgF_4 люминесценция возбуждается УФ излучением с $\lambda < 250$ нм, в активированных образцах – с $\lambda < 280$ нм. Поэтому на рис. 3 приведены результаты измерения люминесценции в неактивированном BaMgF_4 при возбуждении излучением с длиной волны 220 нм, в активированных образцах – при 260 нм. Интенсивность возбуждаемой излучением с длиной волны 260 нм люминесценции активированных образцов много выше, чем в неактивированных. В неактивированных образцах максимум полосы приходится на 430 нм, в активированных – на 450–470 нм.

На рис. 4 приведены результаты измерений спектров люминесценции и возбуждения ФЛ образцов BaF_2 , $\text{BaF}_2\text{:W}$, MgF_2 и $\text{MgF}_2\text{:W}$.

Так же, как и для неактивированного вольфрамом BaMgF_4 , люминесценция BaF_2 и MgF_2 возбуждается излучением с $\lambda < 250$ нм, тогда как в $\text{BaF}_2\text{:W}$ и $\text{MgF}_2\text{:W}$ образцах – с $\lambda < 280$ нм. Поэтому измерения люминесценции в BaF_2 и MgF_2 выполнялись при возбуждении с длиной волны на 220 нм, в $\text{BaF}_2\text{:W}$ и $\text{MgF}_2\text{:W}$ – при 260 нм. Интенсив-

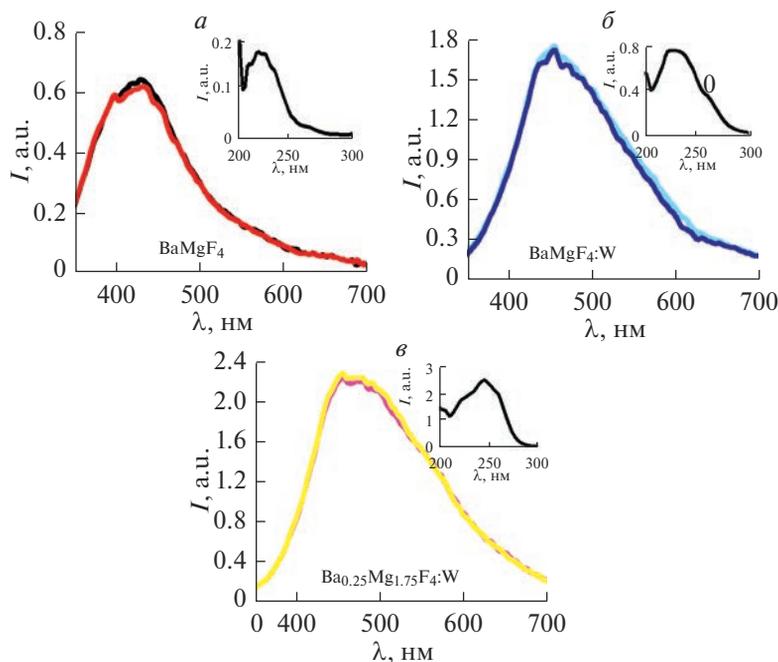


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов $BaMgF_4$ (а), $BaMgF_4:W$ (б), $Ba_{0,25}Mg_{1,75}F_4:W$ (в).

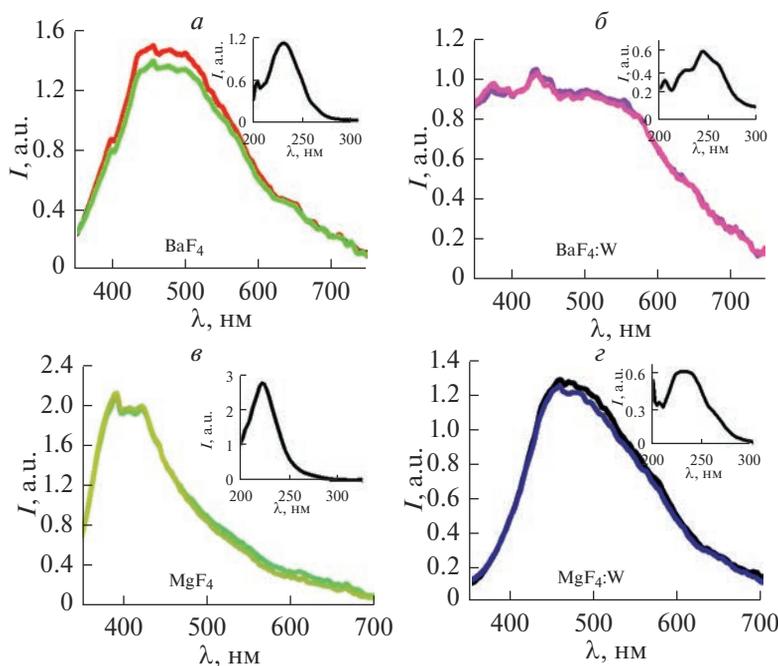


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов BaF_2 (а), $BaF_2:W$ (б), MgF_2 (в), $MgF_2:W$ (г). ФЛ образцов (а, в) возбуждалась излучением с $\lambda_{ex} = 220$ нм, (б, г) с $\lambda_{ex} = 260$ нм.

ность возбуждаемой излучением на 260 нм люминесценции активированных образцов много выше, чем в неактивированных. В BaF_2 максимум полосы люминесценции приходится на 460 нм, в MgF_2 — на 460 нм, в $\text{BaF}_2:\text{W}$ и $\text{MgF}_2:\text{W}$ — полосы смещены в красную область. В этой же области спектра люминесцируют при УФ возбуждении активированные поливалентными ионами W, U, Ti кристаллы LiF, MgF_2 [3, 4].

ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных результатов следует, что в активированных образцах люминесценция возбуждается излучением ниже 280 нм, тогда как в неактивированных — только ниже 250 нм. Интенсивность люминесценции активированных образцов керамики по крайней мере на порядок выше, чем в неактивированных. Наблюдается тенденция смещения полос: полосы люминесценции активированных образцов обычно смещены в красную область или уширяются в длинноволновой области. Очевидно, возбуждаемая излучением на 260 нм люминесценция обусловлена центрами свечения, вводимыми с вольфрамом. Таким образом, воздействие мощных потоков электронов с энергией 1.4 МэВ и плотностью мощности 18–25 кВт/см² на шихту из порошков или смеси BaF_2 и MgF_2 приводит к формированию BaF_2 или BaMgF_4 керамики так же, как это было показано для MgF_2 [4]. Активированная керамика формируется за время, меньшее 1 с, без добавления любых добавок, облегчающих синтез, только за счет энергии потока радиации.

Известно, что введение W в тугоплавкие кристаллы MeF_2 методами, использующими твердофазные реакции, является трудной задачей. Температуры плавления BaF_2 и MgF_2 равны 1370 и 1260°C. При высоких температурах вольфрам образует газообразный гексафторид вольфрама, который улетучивается, вольфрам в формирующемся образце не сохраняется. При радиационном синтезе поглощенная энергия распределяется в объеме материала неоднородно. Основная доля поглощенной энергии радиации передается шихте внутри объема, ограниченного материалом с меньшей (полностью или частично) поглощенной дозой. Синтез с наибольшей вероятностью реализуется внутри объема шихты с максимальной поглощенной энергией. Этот объем можно назвать радиационным реактором.

Время воздействия потока электронов на каждый элементарный объем шихты не превышает 1 с. Этого времени достаточно для синтеза керамики при выбранных плотностях мощности. При такой скорости передачи энергии вольфрам не успевает покинуть зону, в которой реакция синтеза реализуется, и сохраняется в формирующейся решетке. Компенсация разницы в зарядах ионов активатора и матрицы достигается введением в решетку собственных дефектов структуры.

Исследование выполнено в рамках программы развития ТПУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Атрощенко Л.В., Бурачас С.Ф., Гальчинецкий Л.П., Гринев Б.В., Рыжиков В.Д., Старжинский Н.Г.* Кристаллы, сцинтилляторы и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Киев: Наук. думка, 1998. 310 с.
2. *Kore B.P., Kumar A., Erasmus L., Kroon R.E., Terblans J.J., Dhojle S.J., Swart H.C.* Energy Transfer Mechanisms and Optical Thermometry of $\text{BaMgF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Phosphor // *Inorg. Chem.* 2018. V. 57. № 1. P. 288–299.
3. *Lisitsyna L.A., Lisitsyn V.M.* Composition nanodefects in doped lithium fluoride crystals // *Phys. Solid State.* 2013. V. 55. № 11. P. 2297–2303.
4. *Lisitsyn V.M., Golkovskii M.G., Lisitsyna L.A., Dauletbekova A.K., Musakhanov D.A., Vaganov V.A., Tulegenova A.T., Karipbayev Zh.T.* MgF_2 – Based Luminescing Ceramics // *Russian Physics J.* 2019. V. 61. № 10. P. 1908–1913.
5. *Renfro G.M., Halliburton L.E., Sibley W.A., Belt R.F.* Radiation effects in LiYF_4 // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* 1980. V. 13. № 10. P. 1941–1950.

6. *Morato S.P., Masedo T.C.A.* Fand photochromic centers in $LiYF_4:Nd$ crystals // *Rad.eff.* 1983. V. 72 № 2. P. 229–235.
7. *Wang M., Mi C.C., Wang W.X., Liu C.H., Wu Y.F., Xu Z.R., Mao C.B., Xu S.K.* Immunolabeling and NIR-excited fluorescent imaging of HeLa cells by using $NaYF_4:Yb,Er$ upconversion nanoparticles // *ACS Nano.* 2009. V. 3(6). P. 1580–1586.
8. *Li Z.Q., Zhang Y., Jiang S.* Synthesis of colour tunable lanthanide-ion doped $NaYF_4$ upconversion nanoparticles by controlling temperature // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4765.
9. *Yagi K., Mori K., Odawara O., Wada H.* Preparation of spherical upconversion nanoparticles $NaYF_4:Yb, Er$ by laser ablation in liquid and optical properties // *J. Laser Appl.* 2020. V. 32. 022062.
<https://doi.org/10.2351/7.0000089>
10. *Lisitsyn V.M., Golkovskii M.G., Lisitsyna L.A., Dauletbekova A.K., Musakhanov D.A., Vaganov V.A., Tulegenova A.T., Karipbayev Zh.T.* MgF_2 -Based Luminescing Ceramics // *Russian Physics J.* 2019. V. 61. № 10. P. 1908–1913.
11. *Gingl F.* $BaMgF_4$ and $Ba_2Mg_3F_{10}$: new examples for structural relationships between hydrides and fluorides // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1997. V. 623. P. 705–709.

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТОВ С ГИДРОФОСФАТАМИ НАТРИЯ И АММОНИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2023 г. О. Н. Дабижа¹, *, Т. П. Солобоева², Т. В. Хамова¹, О. А. Шилова¹

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

²Иркутский государственный университет путей сообщения,
ул. Чернышевского, 15, Иркутск, 664074 Россия

*e-mail: dabiga75@mail.ru

Поступила в редакцию 27.12.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Исследована механохимическая активация цеолитовых (клиноптилолитовой и клиноптилолит-стильбитовой) пород с кислыми солями – гидрофосфатом натрия, гидрофосфатом аммония, при соотношении исходных компонентов 1 : 1 мас. ч. в вибрационном истирателе ИВС-4 (1500 об./мин, 0,6 кВт, энергонапряженность 4 Вт/г, стальная размольная гарнитура). Методами инфракрасной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектрометрии, рентгенофазового анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии изучены структура, химический и фазовый состав, термическая устойчивость модифицированных солями цеолитовых образцов. Измерено удельное объемное сопротивление таблетированных образцов с использованием трехэлектродной схемы. Установлено, что электропроводность модифицированных гидрофосфатами натрия и аммония высококремнистых цеолитовых пород составляет 2.2×10^{-6} до 2.4×10^{-5} См м⁻¹ при 25°C. Показано, что механохимическая активация клиноптилолитовой и клиноптилолит-стильбитовой пород с гидрофосфатом натрия в виброистирателе при дозе подведенной механической энергии 2,4 кДж/г способствует повышению проводимости механоактивированных цеолитов в 140 и 470 раз при 25, в 30 и 490 раз при 100°C соответственно. Это позволяет рассматривать механохимическую активацию как перспективный метод повышения электрофизических свойств минеральных материалов.

Ключевые слова: гидрофосфат аммония, гидрофосфат натрия, клиноптилолит, цеолиты, механоактивация, электропроводность

DOI: 10.31857/S0132665122600960, **EDN:** SOLRYB

ВВЕДЕНИЕ

Способность катионов диффундировать сквозь большую открытую структуру цеолитов – каркасных алюмосиликатов позволяет использовать их во многих отраслях промышленности [1, 2], в том числе в качестве твердых электролитов [3, 4] и подложек с полуизоляцией в интегральных схемах электронных устройств [5]. Перенос заряда в цеолитах осуществляют слабосвязанные с каркасом гидратированные обменные катионы, которые способны перемещаться по внутрикристаллическим полостям и каналам [1, 6]. Помимо ионов Na⁺ и K⁺, легко входящих в каналы и полости каркаса клиноптилолита [1], вклад в проводимость вносят также ионы H⁺ [8], особенно в гидратирован-

ных цеолитах [9]. При больших степенях гидратации водно-катионная система цеолитов может рассматриваться как раствор электролита [7]. Для изменения электрических свойств клиноптилолита применяют введение мультивалентных солей [10–12], 3,4-бензпирена [13] и других добавок, а также электронное облучение с термической обработкой образцов [14]. Так, обезвоженный, частично и полностью гидратированный клиноптилолит при 25°C имеет проводимость 9×10^{-10} [7], 3×10^{-7} и 1.5×10^{-3} См м⁻¹ [14] соответственно, а твердый электролитный материал на основе галогенида щелочного металла и клиноптилолита – 2×10^{-5} – 3×10^{-3} См м⁻¹ [3]. Перспективным модификатором являются кислые соли щелочных металлов, высокая протонная проводимость которых обусловлена структурными протонами и практически не зависит от влажности [15]. Катион аммония имеет высокую подвижность, определяющуюся гидратацией и ослаблением его электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным цеолитным каркасом [8]. Благодаря координационным связям между NH-группами и алюминием или катионами из структуры, этот катион и удерживается цеолитом [16]. В этой связи, гидрофосфат натрия и гидрофосфат аммония представляют интерес как модификаторы для повышения проводимости природных цеолитов.

Вследствие изменения мезопористой структуры механическая активация эффективно регулирует реакционную способность цеолитов [17–19]. Введение соли в нанопористую матрицу, благодаря “размерному эффекту” и эффекту “гость–хозяин”, улучшает сорбционные свойства материала [6, 20]. Механохимический синтез удобрения – алюмофосфатного комплекса в высокоэнергонапряженных мельницах при “мягкой” механоактивации (2–5 мин) смеси клиноптилолита и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) подтверждается сдвигом основной полосы антисимметричных валентных колебаний внутри тетраэдров Al, Si–O₄ в область больших частот вследствие замещения Al или Si на P [21].

При этом размер полостей цеолита определяет возможность проникновения гидратированных катионов соли. Гидрофосфатные анионы могут участвовать в комплексобразовании [22] (рис. 1а), а координационно-связанные молекулы воды [23] (рис. 1), образующие комплексы и ассоциаты с водородными связями – отдавать протон.

Учитывая количественное накопление дефектов, возможность усиления протонной кислотности, механохимическая активация соли совместно с цеолитом может способствовать получению материала с улучшенными электрофизическими свойствами.

Цель настоящего исследования: механохимическая модификация природных цеолитов – клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород кислыми со-

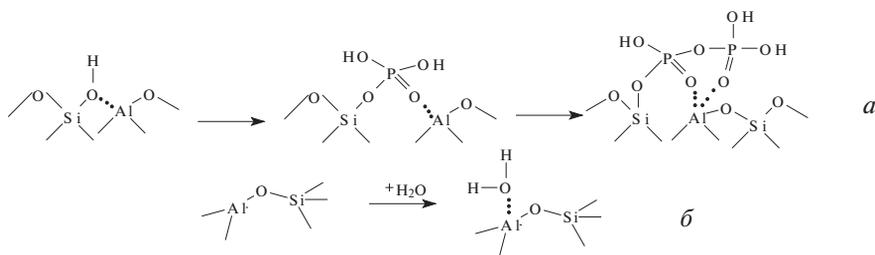


Рис. 1. Образование полифосфатных комплексов (а) и Н-связи между молекулами воды и атомами (б) каркаса цеолита

лями – гидрофосфатом натрия, гидрофосфатом аммония, исследование их структуры и электропроводности.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали клиноптилолит-стильбитовую (I) и клиноптилолитовую (II) породы (Холинское и Шивиртуйское месторождения соответственно, Забайкальский край), отличающиеся фазовым и химическим составом [19] и кислые соли ортофосфорной кислоты: гидрофосфат натрия додекагидрат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (a) и гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (b) квалификации “ч. д. а”. ИК-спектры, ν , см^{-1} : 3619 (ОН); 3441 (H_2O); 1636 (H_2O); 1155; 1049 (SiOSi); 594 (Al, Si–O₄) (I); 3619 (ОН); 3443 (H_2O); 1630 (H_2O); 1155; 1045 (SiOSi); 600 (Al, Si–O₄); 467 (II); 3439, 3127 (H_2O); 2924_{пл} (H_2O , PO–H); 2446, 2372, 1713 (ОН связ. с P); 1618 (ОН); 1400 (ОН связ. с P); 1261 (P=O при H-связи); 1138, 1067, 991 ($\text{O}_3\text{PO}'$); 953 ($\text{O}_3\text{PO}'$); 864, 821 (PO_4^{3-}); 768, 617 (H_2O) (a); 3412 (H_2O); 3092 (NH) 2822 (PO–H); 2363, 2207, 1946, 1716 (ОН связ. с P); 1618 (ОН); 1518, 1460 (ОН связ. с P); 1404 (NH); 1206; 1140_{пл}; 1067 ($\text{O}_3\text{PO}'$); 955 ($\text{O}_3\text{PO}'$); 897; 854 (PO_4^{3-}); 554, 528 (O–P–O) (b).

Механохимическую модификацию воздушно-сухой смеси фракции клиноптилолитовой породы с размером частиц от 0.25 до 4.00 мм и кислой соли в соотношении 1 : 1 мас. ч. проводили с помощью истирателя вибрационного ИВС-4 (загрузка минерального порошка в стальной размольный стакан составляла 50 г, частота колебаний 23.4 Гц, установленная мощность 0.6 кВт) в течение 5 и 10 мин, что соответствует дозе энергии 1.2 и 2.4 кДж/г. Дозу подведенной к минеральным породам механической энергии рассчитывали по уравнению $D = Jt$, где $J = 4$ Вт/г – энергонапряженность виброистирателя ИВС-4, t – продолжительность измельчения, с.

ИК-спектры регистрировали в интервале частот 400–4000 см^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре FTIR-8400S фирмы SHIMADZU методом таблетирования вещества с KBr.

Мультиэлементный анализ выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью спектрометра параллельного действия с индуктивно-связанной плазмой атомно-эмиссионного ICPE-9820. Для определения содержания калия и натрия образцы предварительно растворяли в смеси минеральных кислот. Для определения содержания остальных элементов образцы сплавляли со щелочными плавнями с последующим выщелачиванием раствором соляной кислоты.

Термическую устойчивость образцов изучали синхронным термоанализатором STA 449F1 фирмы NETZSCH ($m = 19.5$ – 21.5 мг; $T = 30$ – 850°C , Pt тигли, динамическая атмосфера Ar, $\nu = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$). Кинетический параметр процесса дегидратации – кажущуюся энергию активации (E_a) уравнения Аррениуса в интервале температур от 50 до 125°C рассчитывали в программе Excel 2007 на основе термогравиметрических данных по уравнению [24]:

$$\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

и уравнению Бройдо:

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = A - (E_a/RT), \quad (2)$$

где $\alpha = \Delta m_T / \Delta m_{850}$ – степень термического превращения образца; $d\alpha/dT$ – скорость дегидратации; $f(\alpha)$ – функция, которая дает максимальное значение коэффициента детерминации R^2 и характеризует наиболее типичные формально-кинетические урав-

нения в виде: $f(\alpha) = 1.5(1 - (1 - \alpha)^{1/3}) - 1(1 - \alpha)^{2/3}$ – уравнение трехмерной диффузии Яндера; $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ – уравнение реакции второго порядка.

Рентгеновские дифрактограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-3.0, используя излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni – фильтр при $U = 25$ кВ и $I = 20$ мА, диапазон углов 2θ , град = 3° – 55° , скорость измерения 1 град/мин. Фазы минералов идентифицировали с помощью международной базы порошковых данных PDF-2 2007 г. Относительную степень кристалличности клиноптилолита ($k_{\text{отн}}$) рассчитывали по уравнению:

$$k_{\text{отн}} = \frac{\Sigma I}{\Sigma I_0} \times 100\%, \quad (3)$$

где ΣI и ΣI_0 – суммарные интенсивности трех рефлексов клиноптилолита в области 2θ , град = 22° – 26° для модифицированных солями и эталонных (I5, I10, I15, I10) образцов.

Пористость слоя цеолита ($\epsilon_{\text{сл}}$) вычисляли по уравнению [25]:

$$\epsilon_{\text{сл}} = \left[1 - \left(\frac{\rho_{\text{н}}}{\rho_{\text{и}}} \right) \right] \times 100\%, \quad (4)$$

где $\rho_{\text{н}}$ – насыпная (гравиметрическая) плотность, г/см³; $\rho_{\text{и}}$ – истинная (пикнометрическая) плотность, г/см³, рабочая жидкость – керосин ТС-1.

Гигроскопическую влажность определяли весовым методом.

Удельную поверхность порошковых образцов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Quantachrome NOVA 1000e. Дегазацию образцов проводили в течение 17 ч при температуре 303 К. Кривые адсорбции–десорбции азота обрабатывали, используя модели Брунауэра–Эммета–Теллера (BET) и Ленгмюра (L).

Плоскопараллельные таблетки диаметром 10 мм и толщиной 3–4 мм получали при 25°C и давлении 20 кН/см² на прессе МС-500. Объемную проводимость таблетированных образцов измеряли в воздушной среде при влажности 26% по трехэлектродной схеме (измерительные электроды – алюминиевый, графитовый; охранный – медный) тераомметром Е6-13А в режиме постоянного тока с рабочим напряжением 100 В в интервале температур 25– 100°C с погрешностью 5% и рассчитывали по уравнению:

$$\sigma_v = \frac{4I}{\pi d^2 R_v}, \quad (5)$$

где l – толщина образца, м, R_v – объемное сопротивление образца, Ом, d – величина, определяемая по следующей формуле:

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}, \quad (6)$$

где d_1 и d_2 – диаметр измерительного и внутренний диаметр охранный электрода, м.

Энергию активации проводимости рассчитывали по тангенсу угла наклона линейной зависимости логарифма элетропроводности от обратной температуры.

Характеристики механоактивированных и модифицированных кислыми солями клиноптилолитовых пород (Ia5, Ib5, Ia10, Ib10, IIa5, IIb5, IIa10, IIb10) сравнивали с характеристиками этих же пород механоактивированных таким же способом без кислой соли (I5, I10, I15, I10).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы механоактивированных клиноптилолитовых пород (I5, I10, I15, I10) имеют характерный для структуры клиноптилолита набор полос поглощения (п.п.) [1] (рис. 2). П.п. с максимумами при 1051–1055 и 461–467 см⁻¹ принадлежат асимметрич-

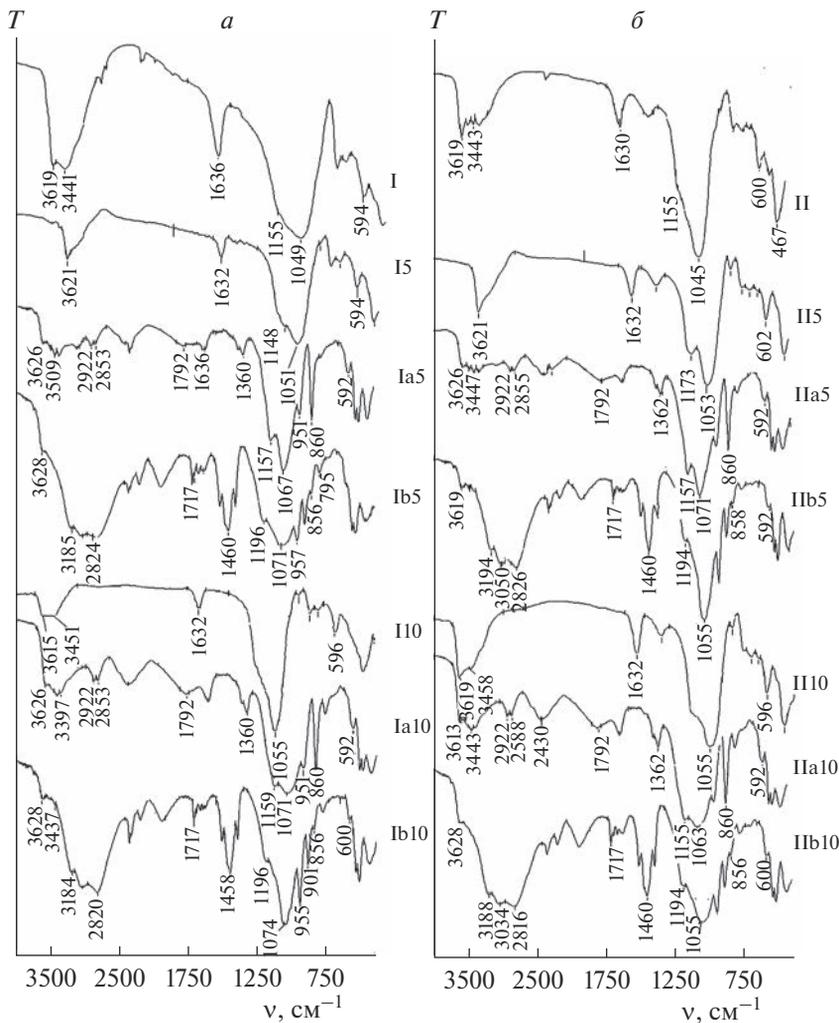


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; *a* – гидрофосфат натрия додекагидрат, *b* – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.

ным, симметричным валентным и деформационным колебаниям внутри тетраэдров Al, Si–O₄ соответственно, а плечо при 1148 (1173) и п.п. 592–600 см⁻¹ – антисимметричным, симметричным колебаниям по внешним связям тетраэдра и колебаниям сдвоенных колец. П.п. с максимумами при 3619, 3441–3443 и 1630–1636 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям OH-групп на поверхности каркаса, валентным и деформационным колебаниям молекул цеолитовой воды соответственно [1]. Вследствие увеличения подведенной дозы механической энергии от 1.2 до 2.4 кДж/г наблюдается синий сдвиг п.п. валентных колебаний силоксановых связей клиноптилолита от 1051 (15) и 1053 (II5) до 1055 см⁻¹ (II0, III0), связанный с уменьшением размеров частиц.

В ИК-спектрах модифицированных гидрофосфатами натрия и аммония цеолитов регистрируются широкие п.п. высокой интенсивности с максимумами в областях 1055–1074 и 1155–1196 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям аниона $[\text{O}_3\text{PO}]^3$ [26]. Максимум поглощения, обусловленный асимметричными колебаниями $\text{Al}(\text{Si})-\text{O}_4$ перекрывается с интенсивной п.п. фосфатной группы в области 1055–1196 см^{-1} . Широкая п.п. валентных колебаний OH -групп, связанных с фосфором и молекулами воды, находится в области от 3000 до 3600 см^{-1} . В ИК-спектрах образцов, модифицированных гидрофосфатом натрия (Ia5, Ia10, IIa5, IIa10), наблюдаются два максимума с частотами 2922 и 2853–2855 см^{-1} , что свидетельствует о двух уровнях энергии связи воды с кристаллической поверхностью. Колебания гидроксильной группы, связанной с фосфором, регистрируются при более высокой частоте (1792 см^{-1}), что объясняется возрастанием жесткости валентного угла и более прочными связями молекул воды с кристаллической решеткой клиноптилолита при модифицировании гидрофосфатом натрия. Для модифицированных образцов Ia5, Ia10 и IIa5, IIa10, положение полосы фосфатной группы при частоте 1261 см^{-1} (*a*) смещается к частоте 1360 и 1362 см^{-1} , а сильная узкая п.п. с максимумом, отвечающим валентным колебаниям $\nu_1(\text{PO}_4)$ [26], при 865 см^{-1} (*a*) – к частоте 864 см^{-1} . Регистрируется смещение на 4 и 10 см^{-1} в коротковолновую область п.п., обусловленных деформационными колебаниями внутри тетраэдров Al , $\text{Si}-\text{O}_4$ (Ia5, Ia10, IIa10 и IIa5). П.п. групп $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ с максимумом при 3619–3628 см^{-1} указывают на наличие кислотных центров Бренстеда во всех механоактивированных образцах.

Для большинства солей аммония наблюдается та или иная степень образования водородных связей, причем п.п. валентных колебаний групп NH в большинстве случаев лежат в области частот 3184–3194 см^{-1} . Свободному иону аммония принадлежит интенсивная и резко очерченная п.п. деформационных колебаний в диапазоне частот 1458–1460 см^{-1} . В ИК-спектрах модифицированных гидрофосфатом аммония образцов наблюдается сдвиг на ~ 100 см^{-1} в длинноволновую область п.п., относящихся к валентным колебаниям молекул воды и группы NH при 3092 см^{-1} (*b*). Вследствие модифицирования этой солью клиноптилолит-стильбитовых пород (I) наблюдается смещение п.п., принадлежащих валентным колебаниям групп $[\text{O}_3\text{PO}]^3-$ при 1067 см^{-1} (*b*) в длинноволновую область, а для клиноптилолитовых пород (II) – в коротковолновую область. Регистрируются также смещения п.п., отвечающие деформационным колебаниям тетраэдров Al , $\text{Si}-\text{O}_4$ в цеолите, в коротковолновую область на 10 см^{-1} (IIb5) и длинноволновую область на 4 см^{-1} (Ib10, IIb10). Наблюдаемые изменения в ИК-спектрах – смещения п.п. объясняются ассоциацией молекул соли и атомных групп каркаса цеолита посредством водородных связей, например, $\text{OH}\dots\text{N}$, или же электростатических сил.

Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии подтверждают, что исследуемые клиноптилолитовые породы высококремнистые и термически устойчивые (табл. 1).

Модифицированные солями образцы на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (Ia5, Ia10, Ib5, Ib10) отличаются более высоким содержанием ионообменных катионов, чем их аналоги на основе клиноптилолитовой породы (IIa5, IIa10, IIb5, IIb10). Увеличение дозы поглощенной механической энергии от 1.2 до 2.4 кДж/г способствует перераспределению обменных катионов (Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2}) в каналах и полостях цеолитной матрицы. Обнаружено, что при повышении дозы механической энергии в 2 раза, содержание P_2O_5 в образцах, как правило, увеличивается на 19–47% (Ib5 Ib10,

Таблица 1. Усредненный химический состав и силикатный модуль (M_c) образцов

Компоненты	Минеральные образцы, среднее содержание компонентов, мас. %											
	I5	I10	Ia5	Ia10	Ib5	Ib10	II5	II10	IIa5	IIa10	IIb5	IIb10
SiO ₂	66.7	62.2	44.3	38.9	39.4	42.8	45.3	43.6	45.9	38.2	57.9	54.0
Al ₂ O ₃	9.9	10.3	2.8	2.7	4.3	4.0	3.1	3.3	5.5	3.8	8.4	9.4
Fe ₂ O ₃ общ	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	<0.1	0.1
CaO	0.6	0.9	0.7	2.7	10.1	3.1	3.7	4.0	1.6	1.6	3.4	1.6
MgO	0.9	1.1	2.6	3.3	2.1	1.4	2.1	2.1	0.8	0.8	1.3	0.9
Na ₂ O	10.1	11.5	30.7	33.4	14.8	10.8	14.3	15.8	23.9	27.3	6.9	6.6
K ₂ O	10.3	12.2	8.9	10.7	15.3	21.4	29.5	29.0	15.9	20.4	10.5	10.6
MnO	0.2	0.3	0.7	0.5	0.3	0.3	0.5	0.4	0.2	0.4	0.6	0.6
Li ₂ O	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.2	0.3	0.3	0.5
P ₂ O ₅	0.8	0.9	8.9	3.8	13.2	15.7	1.0	1.1	5.7	6.6	10.6	15.6
ZnO	<0.1	<0.1	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1
$M_c = Si/Al$	11.4	10.3	26.8	24.4	15.5	18.2	24.7	22.5	14.2	17.1	11.7	9.8

IIa5 IIa10, IIb5 IIb10). Это согласуется с данными [21] о повышении извлечения лимонно-растворимого P₂O₅ от 2.4 до 27% и более из клиноптилолит-фосфатных смесей по сравнению с исходным минералом после 2–5 мин механоактивации в высокоэнергетическом аппарате. Повышение силикатного модуля во всех модифицированных солями механоактивированных образцах, за исключением IIa5, IIb5, IIb10, указывает на увеличение числа поверхностных кислотных центров. Наибольшими значениями силикатного модуля ($M_c > 23$) выделяются механоактивированные образцы клиноптилолитовых пород (II5, II10) и цеолитные породы, модифицированные гидрофосфатом натрия (Ia5, Ia10).

Наличие дефектов, разупорядоченность и аморфная фаза, возникающие при механоактивации образцов “гидрофосфат металла–клиноптилолитовая порода”, несомненно, влияют на их электрические свойства. Нарушение дальнего порядка в структуре удобно проследить с помощью рентгенофазового анализа по изменению интенсивностей рефлексов клиноптилолита. Дифрактограммы механоактивированных, а также механоактивированных и модифицированных кислотными солями клиноптилолитовых пород, представлены на рис. 3.

Исследуемые образцы, кроме цеолитовых (клиноптилолит и стильбит), содержат примесные минералы (полевые шпаты, кварц). Соли-модификаторы, после поглощения дозы механической энергии 1.2 кДж/г, входят в состав образцов еще в виде гидратов (Na₂HPO₄·7H₂O; (NH₄)₃NP₂O₆·NH·1.5H₂O; (NH₄)₄HNO₃P₂O₇·H₂O), а после поглощения дозы механической энергии 2.4 кДж/г уже без гидратной воды (Na₂HPO₄; (NH₄)₂HPO₄). Слабые интенсивности, гало в районе 2θ, град = 10°–40° на рентгеновских дифрактограммах образцов указывают на структурное несовершенство минералов и присутствие в них рентгеноаморфной фазы. Установлено, что совместная механоактивация клиноптилолит-стильбитовых пород с солями в течение 5 мин приводит к повышению относительной степени кристалличности клиноптилолита (табл. 2) на 23 и 17% (Ia5; Ib5) по сравнению с исходной механоактивированной породой (I5), а после 10 мин механохимического воздействия – к снижению этой величины на 61 и 38% (Ia10; Ib10). Больше всего рентгеноаморфной фазы клиноптилолита (относительная степень

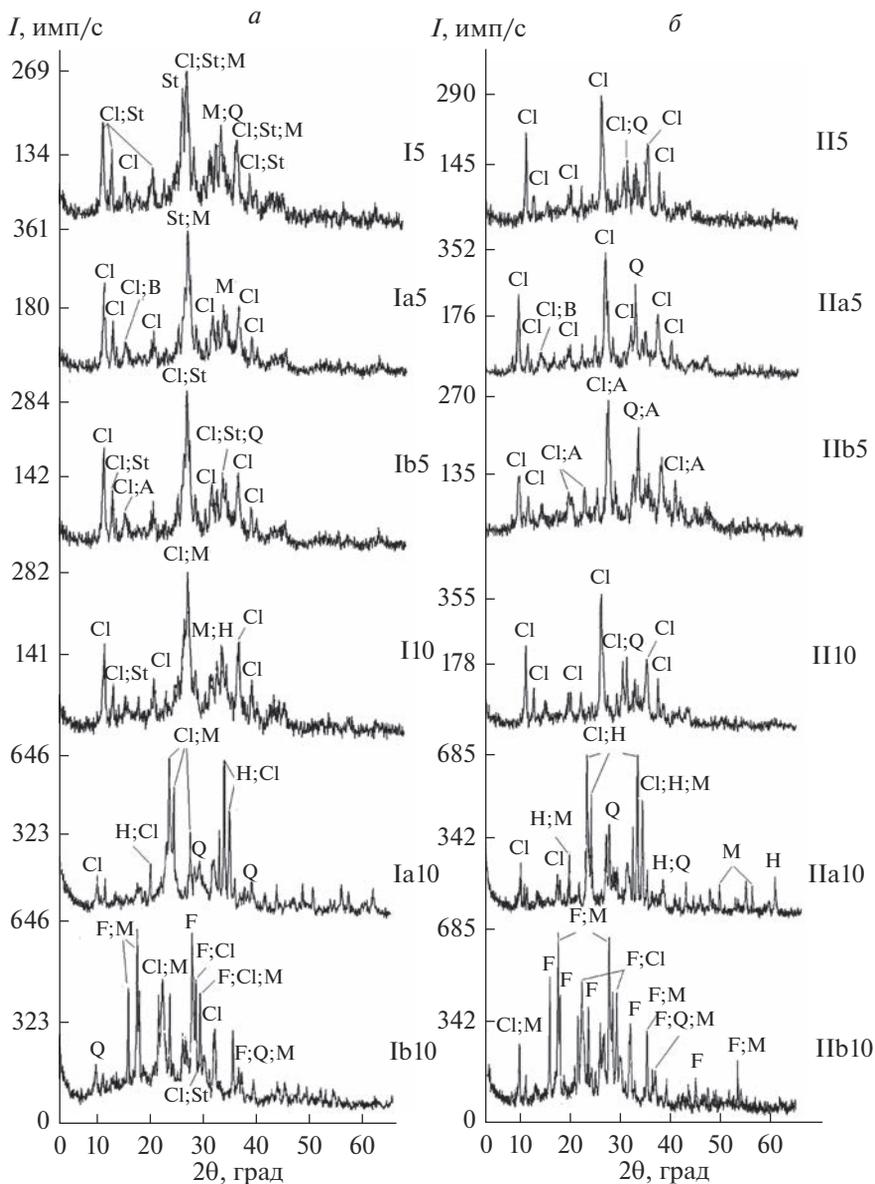


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; *a* – гидрофосфат натрия додекагидрат, *b* – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.; Cl – клиноптилолит; St – стильбит; M – микроклин/анортит (полевой шпат); Q – кварц; N – натролит; H – напойт; F – фосфаммит; A – гидрат гидроимидфосфат аммония; B – гептагидрат гидрофосфата натрия; A' – гидрат гидронитрат фосфат аммония

кристалличности $k < 50\%$) содержат модифицированные образцы Ib10; IIb10; IIa10. Очевидно, соотношение кристаллической и аморфной фаз в образце должно быть оптимальным, не создавать трудности в движении ионов и переносе заряда.

Таблица 2. Фазовый состав, межплоскостные расстояния в области 2θ , град = 22° – 26° , относительные интенсивности дифракционных максимумов клиноптилолита и относительная степень его кристалличности

Образцы	Кристаллические фазы*	d , Å			I/I_0			$k_{\text{отн}}$, %
I5	Cl; St; M; Q	3.975	3.791	3.570	341	145	252	100
Ia5	Cl; St; M; Q; B	3.928	3.785	3.558	610	178	73	117
Ib5	Cl; St; A; Q	3.962	3.771	3.550	631	156	119	123
I10	Cl; St; M; N	3.961	3.776	3.554	651	215	218	100
Ia10	Cl; H; M; Q	3.961	3.831	3.536	355	234	79	62
Ib10	Cl; F; M; Q	4.000	3.775	3.560	169	146	113	39
II5	Cl; Q	3.968	3.791	3.557	1000	230	250	100
IIa5	Cl; B; Q	3.991	3.801	3.564	1000	228	199	96
IIb5	Cl; A'; Q	3.977	3.790	3.556	814	303	166	87
III0	Cl; Q	3.979	3.794	3.564	1000	207	222	100
IIIa10	Cl; H; M; Q	3.962	3.828	3.541	363	213	90	47
IIIb10	Cl; F; M; Q	3.979	3.771	3.426	200	132	106	31

* Cl – $\text{Ca}_{3.6}\text{K}_{0.8}\text{Al}_{8.8}\text{Si}_{27.4}\text{O}_{72}\cdot 26.1\text{H}_2\text{O}$; St – $\text{Ca}_4\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$; A' – $(\text{NH}_4)_4\text{HNO}_3\text{P}_2\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$; M – KAlSi_3O_8 или $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Na}_2\text{O}\cdot 6\text{SiO}_2$ (полевой шпат); F – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; Q: SiO_2 ; H – Na_2HPO_4 ; N – $(\text{Na}_{15.68}\text{Ca}_{0.32})(\text{Al}_{16.32}\text{Si}_{23.68}\text{O}_{80})(\text{H}_2\text{O})_{16}$; A – $(\text{NH}_4)_3\text{HP}_2\text{O}_6\text{NH}\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$; B – $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

На ДСК-кривых модифицированных гидрофосфатом натрия клиноптилолитовых пород (Ia5, IIa5, Ia10, IIIa10) регистрируются несколько эндотермических эффектов (рис. 4). Первый эндоэффект при 124 – 132°C обусловлен потерей сорбционной воды из клиноптилолита и образованием пирофосфата натрия. Второй эндоэффект при 284 – 317°C можно связать с разложением пирофосфата с образованием конденсированных натрия фосфатов, а третий и четвертый при 414 – 416 и 503°C соответственно – с фазовыми переходами олигомерного трифосфата.

ДСК-кривые модифицированных гидрофосфатом аммония цеолитных образцов Ib5, IIb5, Ib10, IIIb10 имеют по два эндотермических минимума в температурных диапазонах ~ 163 – 168 и 197 – 204°C соответственно (рис. 4), отражающих плавление хорошо организованной кристаллической структуры. Они сохраняют особенности ДСК-кривой чистого гидрофосфата аммония, что объясняется интенсивными межмолекулярными взаимодействиями упорядоченных структур цеолитного каркаса и кислой соли. При этом интенсивность второго эндоэффекта в случае дозы поглощенной энергии 2.4 кДж/г уменьшается, а минимум смещается в сторону меньших температур на 2 и 5°C для образцов Ib10 и IIIb10 соответственно. Глубокий эндотермический эффект в области температур 163 – 168°C на ДСК-кривых образцов Ib5; Ib10; IIb5; IIIb10, сопровождающийся потерей массы образцов 8 – 10% , обусловлен дегидратацией цеолитовой воды, разложением и плавлением гидрофосфата натрия ($T_{\text{пл}} = 155^\circ\text{C}$). В интервале температур 197 – 204°C на термограммах перечисленных образцов наблюдается второй эндотермический эффект, обусловленный плавлением и разложением гидро- и дигидрофосфата аммония.

Исследуемые природные цеолиты (I5, I10, II5, III0) имеют характерные для клиноптилолита [1] плавные термогравиметрические кривые (рис. 5). Наиболее значительные трансформации ТГ-кривых ожидаемо наблюдаются для образцов Ia10, IIIa10 и Ib10, IIIb10, полученных вследствие воздействия дозы механической энергии 2.4 кДж/г.

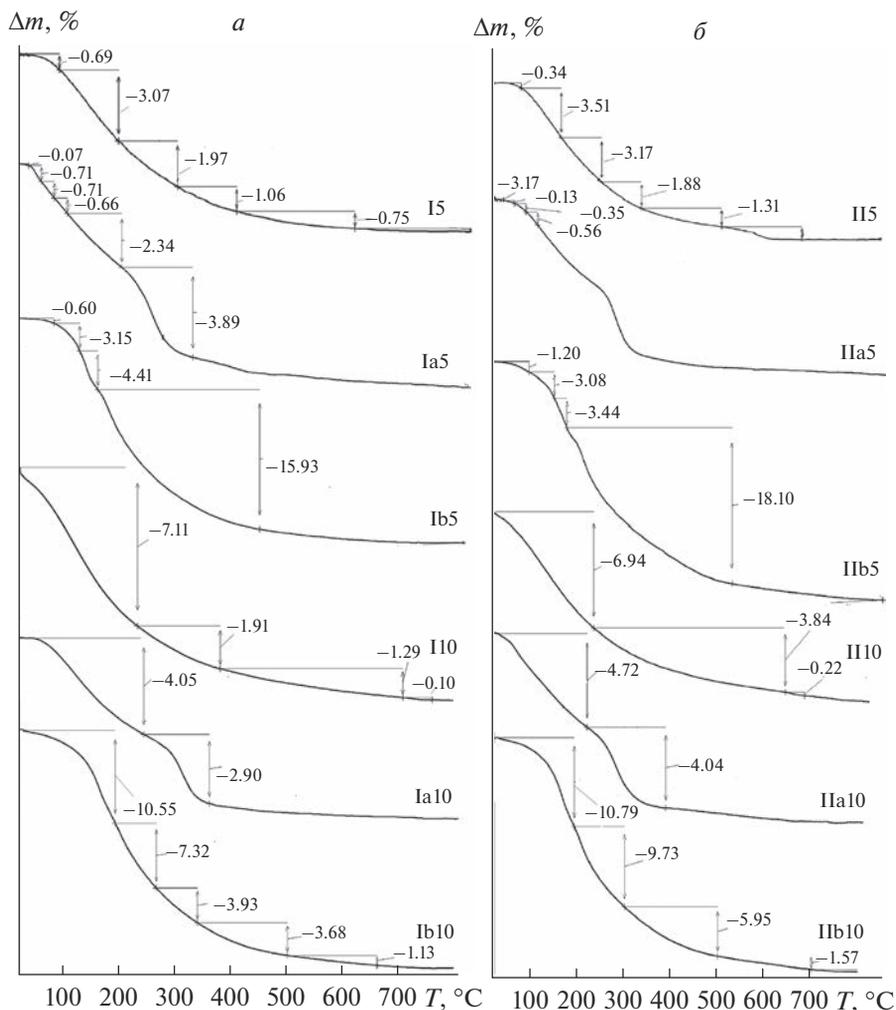


Рис. 5. Термогравиметрические кривые образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; *a* – гидрофосфат натрия додекагидрат, *b* – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.

нетическими уравнениями Бройдо, второго порядка реакции, а также трехмерной диффузии Яндера. Результаты расчета по ТГ-кривым кажущейся энергии активации дегидратации уравнения Аррениуса приведены в табл. 3.

Расчитанные согласно разным моделям значения кажущейся энергии активации дегидратации для модифицированных солями по сравнению с таковыми для механоактивированных контрольных образцов (I5, II5, III5) уменьшаются, за исключением образца Ia10 и по модели второго порядка – IIb5. Наименьшими значениями кажущейся энергии активации дегидратации характеризуются образцы IIb10, Ib10, II10. Образцы Ia10 и I5 имеют наибольшие значения энергии активации, что может объясняться участием молекул воды в образовании ассоциатов и комплексов различного вида.

Таблица 3. Минимум ДТГ-кривой, потери массы образца и кинетические параметры дегидратации клиноптилолита – кажущаяся энергия активации уравнения Аррениуса согласно разным моделям

Образцы	ДТГ _{0С} ^{min}	Δm_{850} , %	Модель F2		Модель D3		Бройдо	
			R^2	E_a , кДж моль ⁻¹	R^2	E_a , кДж моль ⁻¹	R^2	E_a , кДж моль ⁻¹
I5	153	7.68	0.9644	34.23	0.9361	84.10	0.9080	53.51
Ia5	66	9.54	0.9564	24.65	0.9442	56.74	0.9564	37.71
Ib5	163	25.68	0.9917	33.90	0.9870	78.87	0.9869	47.41
II0	122	10.53	0.9909	14.66	0.9886	38.47	0.9778	30.27
Ia10	125	7.68	0.9164	49.32	0.9372	95.99	0.9001	69.43
Ib10	165	26.93	0.9802	11.29	0.9997	38.84	0.9958	29.38
II5	178	11.11	0.6646	29.59*	0.8115	77.72	0.8963	49.94
IIa5	134	7.37	0.9961	27.89	0.9942	65.68	0.9938	41.00
IIb5	162	29.00	0.9806	35.01	0.9770	65.23	0.9098	44.69
III0	134	11.51	0.9997	16.57	0.9760	45.24	0.9687	33.68
IIa10	82	11.42	0.9309	17.37	0.9101	47.60	0.9242	34.86
IIb10	166	28.15	0.8341	8.35	0.9969	35.44	0.9973	28.80

Примечание. Модели: F2 – второго порядка реакции; D3 – трехмерной диффузии Яндера;

“*” – вычисления проведены по модели приемлемого качества ($0.5 < R^2 < 0.8$).

Таблица 4. Электрофизические характеристики образцов

Образцы	ρ_n , г/см ³	ρ_i , г/см ³	$S_{уд}$, м ² /г		ϵ , %	W , %	$\sigma \times 10^6$, См м ⁻¹		R^2	E_a , эВ
			ВЕТ	L			25°С	100°С		
Ia5	0.88	2.16	2.7	3.0	47	7.2	3.34	22.30	0.9198	0.23
Ib5	0.92	1.73	5.9	7.9	37	5.2	2.23	29.76	0.9356	0.27
II0	0.98	2.06	32.3	40.7	51	3.9	0.05	0.21	0.9236	0.18
Ia10	0.94	2.75	1.9	2.1	61	4.7	23.73	104.39	0.9850	0.17
Ib10	1.03	2.12	8.3	10.1	54	3.7	6.48	44.18	0.9329	0.23
II5	0.87	2.25	23.1	33.6	49	4.5	0.08	6.41	0.9225	0.63
IIa5	0.85	1.98	3.0	3.9	41	6.2	7.79	158.39	0.9277	0.38
IIb5	0.87	2.05	8.3	10.4	44	5.5	3.88	60.42	0.9319	0.50
III0	1.09	1.99	22.2	28.8	54	4.2	0.11	8.27	0.9568	0.59
IIa10	1.02	2.18	2.2	2.3	55	6.0	16.07	230.38	0.9653	0.36
IIb10	1.04	2.22	5.2	5.4	57	3.3	3.36	36.00	0.8890	0.29

В табл. 4 приведены результаты измерений физических и электрических характеристик исследуемых образцов – насыпной и истинной плотности (ρ_n и ρ_i), удельной поверхности $S_{уд}$ по БЭТ (ВЕТ) и Ленгмюру (L), пористости слоя (ϵ , %), гигроскопической влажности (W , %), удельной электропроводности при 25 и 100°С ($\sigma_{юс}$, См м⁻¹), энергии активации проводимости (E_a , эВ), коэффициентов детерминации (R^2) линейных зависимостей $\ln \sigma = f(1/T)$.

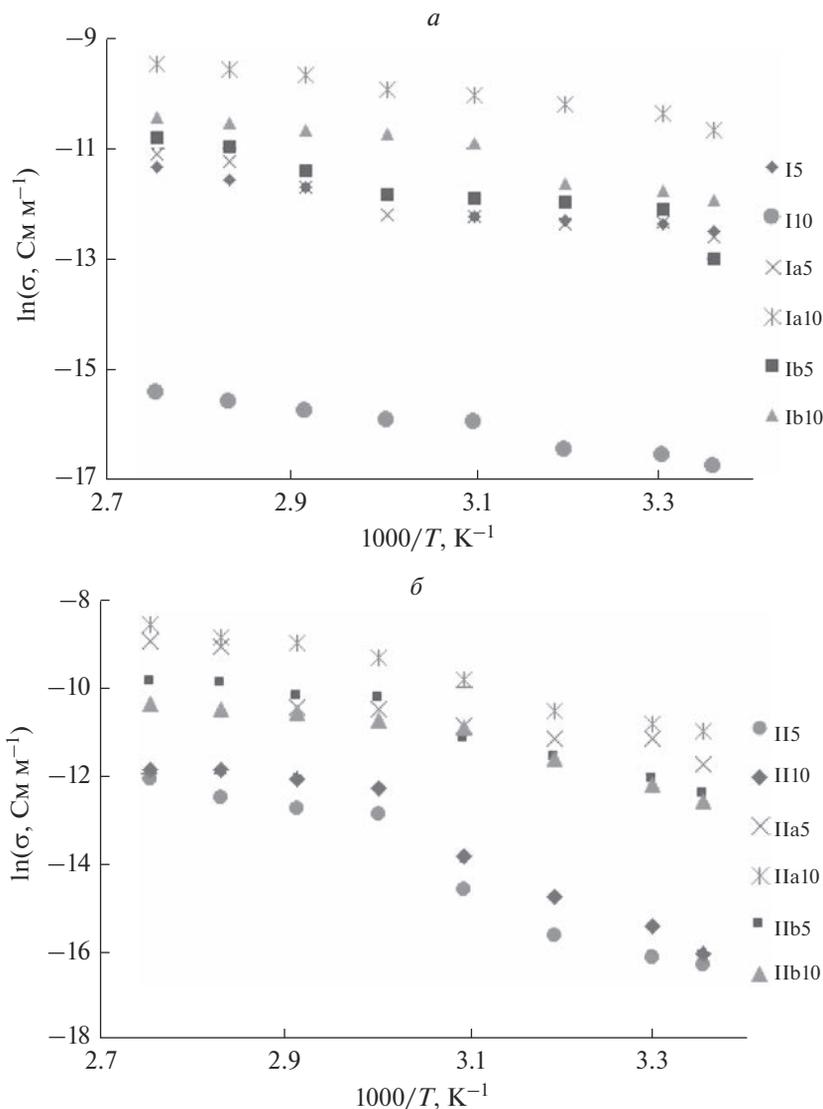


Рис. 6. Зависимости логарифма удельной проводимости от обратной температуры для таблетированных образцов: I, II – клиноптилолит-стильбитовая и клиноптилолитовая породы соответственно; *a* – гидрофосфат натрия додекагидрат, *b* – гидрофосфат аммония; 5, 10 – длительность механоактивации, мин.

Установлено, что в результате модифицирования гидрофосфатом натрия удельная поверхность образцов по сравнению с механоактивированными без соли уменьшилась в 12 (Ia5), 17 (Ia10), 8 (IIa5), 10 раз (IIa10). При использовании в качестве модификатора гидрофосфата аммония удельная поверхность цеолитных образцов уменьшается в 5 (IIb5), 4 (IIb10), 3 (IIb5), 4 раза (IIb10). Это объясняется агрегацией минеральных частиц и понижением поверхностной и общей энергии системы. Пористость слоя модифицированных цеолитных порошков колеблется от 37 (IIb5) до 61% (Ia10), что согласуется с литературными данными ($\rho_{\text{нас}} = 0.92$; $\rho_{\text{и}} = 2.33 \text{ г/см}^3$; $\epsilon_{\text{сл}} = 54\%$ для цеолитов

Холинского месторождения [25]). Максимальная гигроскопическая влажность у большинства модифицированных кислыми солями образцов повышается, за исключением образцов, модифицированных гидрофосфатом аммония в течение 10 мин (Ib10, Пб10). Насыпная и истинная плотность большинства образцов уменьшаются по сравнению с аналогичными значениями для контрольных образцов (I5, П10, П5, П10). Найдено, что проводимость образцов при 25°C составляет $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$ См м⁻¹ (табл. 4). По сравнению с электропроводностью механоактивированных образцов (I5, П5, П10, П10) значения электропроводности модифицированных солями цеолитовых пород возрастают в 3.5 раз (Ib10), в 10 раз (Ia10) для клиноптилолит-стильбитовых пород, на 1 (Пб10) и 2 порядка (Па10, Па5, Пб5) для клиноптилолитовых пород. При дозе механической энергии 1.2 кДж/г наибольшее значение проводимости показала модифицированная гидрофосфатом натрия клиноптилолитовая порода (Пб5).

Температурные зависимости удельной проводимости образцов, представленные на рис. 6, имеют, как правило, монотонный характер. Однако для механоактивированных клиноптилолитовых образцов П5 П10 наблюдаются изломы при температуре $\sim 60^\circ\text{C}$, что указывает на наличие носителей с разными энергиями активации и согласуется с литературными данными [7] об уменьшении проводимости при 330 К. Наименьшие значения удельной электропроводности ожидаемо имеют контрольные образцы механоактивированных клиноптилолитовых пород П5, П10, П10. Водно-катионная подсистема клиноптилолита подобна раствору электролита [7] и с повышением температуры от 25 до 100°C увеличивается электропроводность (табл. 4). Рассчитанные значения энергии активации проводимости уменьшаются в интервале от 0.59–0.63 (П5, П10) до 0.17–0.18 эВ (I5, Ia5, П10) и согласуются с данными [7]. Увеличение механоактивационного воздействия от 1.2 до 2.4 кДж/г приводит к снижению энергии активации проводимости. Это убедительно свидетельствует об усилении протонной проводимости с участием ассоциатов воды с низким активационным барьером [23]. Наибольшие значения удельной электропроводности наряду с наименьшими значениями энергии активации проводимости имеют клиноптилолитовые образцы, модифицированные гидрофосфатом натрия Па5, Ia10, Па10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом “мягкой” механохимической активации воздушно-сухой смеси клиноптилолит-стильбитовых и клиноптилолитовых пород с кислыми солями (гидрофосфат натрия декагидрат, гидрофосфат аммония) в виброистирателе при поглощенной дозе механической энергии 1.2 и 2.4 кДж/г получены образцы с воспроизводимыми значениями электропроводности в диапазоне $\sigma \sim 10^{-6}$ См м⁻¹. Установлено взаимодействие гидрофосфатных анионов и атомных групп каркаса цеолита посредством водородных связей или электростатических сил. Это подтверждается красным и синим смещением полос поглощения, отвечающих колебаниям фосфатного аниона, асимметричными колебаниями алюмокремниевых тетраэдров, валентных колебаний гидроксильных групп в ИК-спектрах модифицированных солями цеолитных образцов, с улучшенной на два порядка проводимостью, составляющей при 25°C $\sim 2 \times 10^{-5}$ См м⁻¹.

Найдено, что при модификации гидрофосфатами клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород силикатный модуль образцов повышается и понижается соответственно. При этом перераспределяются обменные гидратированные катионы в полостях клиноптилолита и изменяется протонная кислотность. Взаимодействия “ионы–каркас цеолита” усиливаются в результате поглощения дозы механической энергии 2.4 кДж/г и подтверждаются данными дифференциальной сканирующей ка-

лориметрии. Установлено, что дегидратация механоактивированных твердофазных образцов “кислая соль—клиноптилолит” в области температур от 50 до 125°C с высокими коэффициентами детерминации описывается уравнениями второго порядка реакции, трехмерной диффузии Яндера и Бройдо. Выявлены изменения физических свойств модифицированных кислыми солями цеолитов — уменьшение насыпной и истинной плотности, удельной поверхности вследствие агрегации частиц, увеличение гигроскопической влажности, а также уменьшение и увеличение пористости слоя при поглощении дозы механической энергии 1.2 и 2.4 кДж/г соответственно.

Аморфное гало, диффузный фон на отдельных дифрактограммах образцов убедительно свидетельствуют о процессе разупорядочения в области контакта фаз. Найдено, что образцы клиноптилолит-стильбитовой и клиноптилолитовой пород, модифицированные 50 мас. % гидрофосфатом натрия и дозой механической энергии 2.4 кДж/г (Ia10; Pa10), обладающие относительной степенью кристалличности клиноптилолита 62 и 47% соответственно, характеризуются наибольшими значениями удельной электропроводности ($\sigma_{25^\circ\text{C}} = 2.4 \times 10^{-5}$ и 1.6×10^{-5} См/м; $\sigma_{100^\circ\text{C}} = 1.0 \times 10^{-4}$ и 2.3×10^{-4} См/м соответственно).

Исследование проводили в соответствии с темой НИР ГЗ ИХС РАН 0081-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер. с англ. под ред. А.Л. Клячко [и др.]. М.: Мир, 1976. 390 с. (Breck, D.W. Zeolite-molecular sieves Structure, chemistry and use – N.Y., Wiley Interscience publication, John Wiley & Sons, Inc.).
2. Liu N., Li Y., Li J., Ouyang D., Wang W. Study on the removal of high contents of ammonium from piggy wastewater by clinoptilolite and the corresponding mechanisms // Open Chem. 2019. V. 17. № 1. P. 1393–1402.
3. Patent 3736186 Current International Class H01M11/00. Separator and electrolyte material for solid electrolyte battery systems [Text] / Liang C.C.; applicant and patentee PR Mallory and Co Inc. № 15379471; assign. 1971-06-16; public. 1973-05-29. 2 p.
4. Felice V., Tavares A.C. Faujasite zeolites as solid electrolyte for low temperature fuel cell // Solid State Ion. 2011. V. 194. Iss. 1. P. 53–61.
5. Cura Ö., Ajjag A., Çağırtekin A.O., Cavdar S., Acar S. Low-energy ball milling effect on the dielectric response and electrical transport mechanisms of natural clinoptilolite zeolites in a wide temperature range // Mater. Today Commun. 2021. V. 29. 102964.
6. Дж. Рабо Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Пер. с англ. под ред. Х.М. Миначева. М.: Мир, 1980. Т. 1. 506 с.
7. Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков В.В. Ионный перенос в клиноптилолите: монография. Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. 113 с.
8. Soulayman S.Sh., Sahakyan A.A., Nikogosyan S., Yunusova S.A. Specific electrical conductivity of Natural Syrian and Armenian Zeolites // Вестник РУДН. Серия МИФ. 2007. № 1–2. С. 147–154.
9. Мороз Н.К., Сереткин Ю.В., Афанасьев И.С., Бакакин В.В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабазита // Журн. структ. химии. 2002. Т. 43. № 4. С. 642–648.
10. Ersoy B., Celik M.S. Electrokinetic properties of clinoptilolite with mono- and multivalent electrolytes // Microporous Mesoporous Mater. 2002. № 55. P. 305–312.
11. Ozkan A., Sener A.G., Ucbeyiyah H. Investigation of coagulation and electrokinetic behaviors of clinoptilolite suspension with multivalent cations // Sep. Sci. Technol. 2018. V. 53. № 5. P. 823–832.
12. Евдокимова В.А., Ланкин С.В. Особенности электрических свойств природных цеолитов обогащенных нитратом висмута // Научно-технический вестник Поволжья. № 1. 2015. С. 14–18.
13. Евдокимова В.А., Карацуба Л.П., Ланкин С.В. Влияние адсорбированных молекул 3,4-бензпирена на электропроводимость клиноптилолита и его ионозамещенных форм // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13. № 6. С. 77–81.
14. Yeritsyan H., Sahakyan A., Nikoghosyan S., Harutiunian V., Gevorkyan V., Grigoryan N., Hakhverdyan E., Keheyanyan Y., Gevorgyan R., Sargisyan H. Dielectric properties and specific conductivity of armenian natural clinoptilolite irradiated by electrons // Cent. Eur. J. Phys. 2005. V. 3. № 4. P. 610–622

15. Пономарева В.Г., ШUTOва Е.С. Среднетемпературные протонные проводники на основе CsH_2PO_4 и модифицированного диоксида кремния // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 547–553.
16. Tzvetkov S.Ch., Stoytcheva M.S. Ammonia and phosphates removal from wastewater using clinoptilolite // Bulgarian Chemistry and Industry. 2005. V. 76. P. 34–37.
17. Bohács K., Fajtli J., Bokányi L., Mucsi G. Control of natural zeolite properties by mechanical activation in stirred media mill // Arch. Metall. Mater. 2017. V. 62. P. 1399–1406.
18. Никашина, В.А., Стрелецкий А.Н., Колбанев И.В., Мешкова И.Н., Гринев В.Г., Серова И.Б., Юсупов Т.С., Шумская Л.Г. Влияние механической активации на свойства природных цеолитов // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 12. С. 1470–1475.
19. Дабижка О.Н., Дербенева Т.В., Хамова Т.В., Шилова О.А. Механическая активация клиноптилолитов как регулятор их сорбционной активности // Неорг. матер. 2021. Т. 57. № 4. С. 419–428.
20. Аристов Ю.И., Гордеева Л.Г. Адсорбенты “соль в пористой матрице”: дизайн фазового состава и сорбционных свойств // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 1. С. 72–79.
21. Юсупов Т.С. Новые технологические решения переработки и использования минерального сырья на основе изменения структуры и свойств минералов // Технологическая минералогия, методы переработки минерального сырья и новые материалы: [сб. науч. статей по матер. IV Рос. семинара по технолог. минералогии] / Под ред. В.В. Щипцова. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2010. С. 23–27.
22. Xie N., Chen X., Nie L., Guo X., Ding W., Chen Y., Gu M., Xie Z. Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5 // J. Catal. 2007. V. 248. Iss. 1. P. 20–28.
23. Schulman E., Wu W., Liu D. Two-Dimensional Zeolite Materials: Structural and Acidity Properties // Materials. 2020. V. 13. № 8. 1822.
24. Ратько А.И., Иванец А.И., Кулак А.И., Морозов Е.А., Сахар И.О. Термическое разложение природного доломита // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 12. С. 1502–1507.
25. Зонхоева Э.Л. Природные цеолиты Забайкалья: свойства и применение // Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. 192 с.
26. Шелудякова Л.А., Афанасьева В.А., Подберезская Н.В., Миронов Ю.И. Спектрально-структурный анализ гидро-фосфатов и арсенатов натрия // Журн. структ. химии. 1999. Т. 40. № 6. С. 1074–1078.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ B_4C-SiC , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

© 2023 г. А. Н. Беляков¹, М. А. Марков¹, А. Н. Чекуряев¹, *, А. Д. Быкова¹,
Д. А. Дюскина¹, С. Н. Перевислов¹

¹НИИЦ “Курчатовский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей”,
Шпалерная ул., д. 49, Санкт-Петербург, 191015 Россия
*e-mail: achekuryaev@bk.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 26.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Методом горячего шликерного литья с последующим реакционным спеканием (пропиткой жидким кремнием) получены керамические материалы на основе B_4C-SiC . Композиционные керамические образцы характеризуются низкой плотностью и пористостью, обладают высокими механическими характеристиками. Исследована микроструктура полученного материала, показана однородность распределения частиц карбида бора и карбида кремния в структуре керамических материалов.

Ключевые слова: карбид кремния, карбид бора, горячее шликерное литье, реакционное спекание, микроструктура

DOI: 10.31857/S0132665122600819, **EDN:** SJSMJO

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе карбида кремния и карбида бора обладают чрезвычайно широким комплексом полезных свойств, таких как высокая прочность и теплопроводность, стойкость к окислению в широком интервале температур, низкий коэффициент линейного термического расширения и высокая твердость, что позволяет использовать изделия на их основе в качестве износостойких и жаростойких материалов, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред [1, 2].

Плотные материалы на основе карбида кремния и карбида бора получают жидкофазным спеканием с оксидными добавками [3–5] и горячим прессованием с добавками наноразмерных порошков B_4C , В и С, Al и С [6–8].

В последние годы широко развивается процесс реакционной пропитки жидким кремнием пористых заготовок на основе карбида кремния и карбида бора [9–16]. Реакционно-спекенные карбидокремниевые материалы ($SiSiC$) получают пропиткой кремнием пористых заготовок, состоящих из многофракционных (фракция 1 состоит из порошка размером 20–50 мкм, фракция 2 состоит из порошка размером 3–10 мкм и, при необходимости, фракция 3 состоит из порошка размером 0.8–5 мкм) порошков карбида кремния и сажи. Кремний растворяет в своем составе углерод, насыщая расплав до предела растворимости карбида кремния в кремнии, затем кристаллизуется в виде вторичного $\beta-SiC$ на поверхности первичных зерен карбида кремния [17]. Полученные $SiSiC$ представляют из себя беспористые материалы, обладающие повышенной хрупкостью (из-за значительного содержания свободного кремния в спекленном материале – 10–15 об. %), что заметно снижает уровень основных механических ха-

раактеристик: $\sigma_{\text{изг}} = 320\text{--}360$ МПа; $K_{1C} = 3.0\text{--}3.5$ МПа м^{1/2}; $HV = 20\text{--}21$ ГПа [14–16]. Аналогичная технология реакционно-спеченного карбида бора (RBBC) имеет ряд особенностей. В частности, наблюдается высокая реакционная способность карбида бора в расплаве кремния, приводящая к образованию более хрупкой фазы $B_{12}(C, Si, B)_3$ на поверхности зерен B_4C [17], что значительно снижает уровень механических свойств (в частности твердость ($HV = 22\text{--}24$ ГПа)) в отличие от высоких значений горячепрессованных материалов ($HV = 33\text{--}35$ ГПа) [18]. Традиционный метод получения RBBC-материалов заключается в пропитке заготовок избыточным количеством кремния, что увеличивает объем растворившихся зерен карбида бора и повышает содержание свободного кремния в спеченном материале, а, следовательно, приводит к возрастанию хрупкости керамики.

Модификация карбида кремния (плотность 3.21 г/см³) карбидом бора (плотность 2.52 г/см³) и получение реакционным спеканием (пропиткой жидким кремнием) композитов $B_4C\text{--}SiC$ существенным образом облегчает керамический материал при сохранении уровня механических характеристик. Существующие работы по оценке микроструктуры и механических характеристик реакционно-спеченных материалов на основе карбида кремния и карбида бора основаны на анализе свойств материалов, полученных по стандартной керамической технологии, включающей прессование заготовок методом полусухого формования. Материалы (образцы), полученные и исследованные в данной работе сформованы методом горячего шликерного литья, определяющим преимуществом которого является возможность получения сложнопрофильных изделий.

Цель данной работы – анализ структурных и физико-механических характеристик композиционных керамических материалов $B_4C\text{--}SiC$, полученных методом горячего шликерного литья композиционных порошков на органической связке под давлением с последующим реакционным спеканием.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для горячего шликерного литья подготовили смесь порошков карбида кремния размером 5–10 мкм и карбида бора размером 50–70 мкм в равном массовом соотношении. В состав исходного порошка добавляли технический углерод, порошки перемешивали в чашево-вращающемся истирателе в течение 15 мин для равномерного объемного распределения углерода при формовании. Для получения шликера с литейными свойствами в композиционный порошок при нагревании добавляли связующее (парафиново-восковую композицию) в количестве 17 мас. %. Перед литьем горячий шликер перемешивали с одновременным вакуумированием для удаления воздушных прослоек в течение 40–60 мин. Керамические образцы в системе $B_4C\text{--}SiC$ для исследования структурных и физико-механических характеристик получали горячим шликерным литьем в металлические формы под давлением 3.5 бар при температуре шликера 70–90°C. Образцы формовали для удаления временного связующего при нагревании до 300°C. Реакционное спекание предварительно обсыпанных высокочистым кремнием керамических образцов осуществляли в вакууме при температуре 1600°C в течение 10–20 мин. Излишки кремния с поверхности спеченных образцов удаляли пескоструйной обработкой.

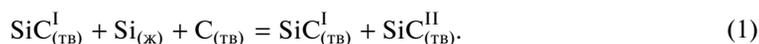
Структуру материалов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе TESCAN Vega.

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия).

Плотность полученных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 473.4-81. Пористость определяли с помощью оптического микроскопа Meiji Techno IM 7200 и компьютерного анализатора изображения. Модуль упругости измеряли на установке ЗВУК-130 методом резонансных колебаний. Определение прочности полученных образцов производили путем испытания на трехточечный изгиб в соответствии с ГОСТ 24409-80 на универсальной испытательной машине Shimadzu AG-300kNX. Твердость и коэффициент трещиностойкости определяли методом индентирования пирамиды Виккерса и измерения размера диагоналей отпечатка и исходящих из его углов трещин на микротвердомере ПМТ-3М. Для определения однородности распределения частиц карбида бора в структуре материала рассчитывали величину фрактальной размерности и лакуарность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате реакционного спекания жидкий кремний пропитывает пористую керамическую заготовку, реагируя с углеродом образует вторичный карбид кремния, согласно реакции (1):



Согласно литературным данным [19], взаимодействие кремния и углерода начинается на границе раздела фаз при температуре порядка 1200°C. Зерна вторичного карбида кремния образуются при пересыщении кремниевого расплава углеродом при температуре выше 1420°C. Кристаллизация и рост частиц вторичного карбида кремния происходит в межзеренном пространстве на зернах первичного карбида кремния и карбида бора.

На рис. 1 представлена структура спеченного керамического материала $\text{B}_4\text{C}-\text{SiC}$, сформованного методом горячего шликерного литья под давлением.

Зерна карбида бора частично растворяются в жидком кремнии при силицировании с образованием негативной (с точки зрения прочностных свойств) фазы $\text{B}_{12}(\text{C}, \text{Si}, \text{B})_3$. Структура образовавшегося карбида бора представляет из себя тип “ядро–оболочка”. Ядром являются непосредственно частицы карбида бора, а фаза твердого раствора $\text{B}_{12}(\text{C}, \text{Si}, \text{B})_3$ образует внешнюю оболочку.

Дополнительно частичное растворение карбида бора в кремнии подтверждается обнаружением нестехиометричной фазы $\text{Si}-\text{B}-\text{C}$ по данным рентгенофазового анализа поверхности синтезированных материалов, рис. 2.

Чем крупнее исходные частицы карбида бора, вводимые в композиционный керамический материал и меньше время процесса силицирования, тем выше вероятность сохранения их фазового состава.

На плакированных углеродом частицах карбида бора прорастают частицы вторичного карбида кремния, что можно отчетливо наблюдать с применением элементной тепловой карты методом EBSD-анализа, рис. 3. Рассматриваемая зона состоит из углеродсодержащих соединений, в то время как на частице карбида бора обнаруживаются следы кремния, что соответствует карбиду кремния.

Структура материала оказывает большое влияние на его свойства. Взаимное расположение элементов структуры материала, его фаз и компонентов представляет собой фактор, определяющий важные с точки зрения полезного использования свойства различных материалов, включая композиты, сплавы, керамику и т.д. [20, 21]. Рассмотрим однородность распределения частиц карбида бора в структуре материала. Для этого оценим величину фрактальной размерности D и лакуарность L . Чем ниже значение лакуарности, тем более однородно распределены частицы. В отличие от исследования кристаллической структуры, которая определяется однозначными характеристиками, количественное описание распределения элементов микроструктуры

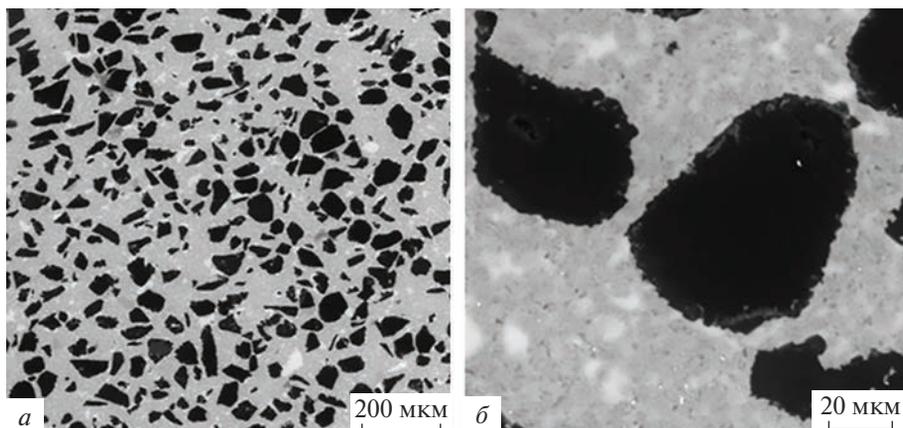


Рис. 1. Структура литой керамики V_4C-SiC в поперечном сечении. *a* – общий вид; *б* – оболочка на частице карбида бора.

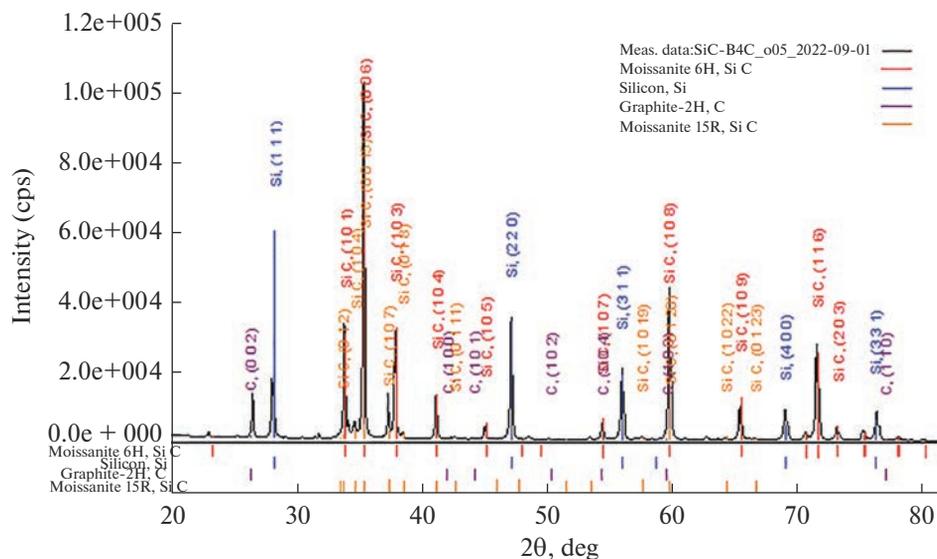


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ поверхности синтезированных материалов.

композиционных материалов возможно только с применением статистических методов оценки. Эти методы подразумевают работу с большими массивами данных, например, на рис. 3, обработанном в программе “Fiji”, показано выделение частиц V_4C , каждая частица, выделенная красным контуром, имеет данные о расположении, размере и т.д.

Для количественного описания структуры материалов часто используется такой параметр как фрактальная размерность [22–26]. Фрактал – множество, обладающее дробной, отличной от топологической размерностью. Количественной характеристикой фракталов является их фрактальная размерность, представляющая собой меру

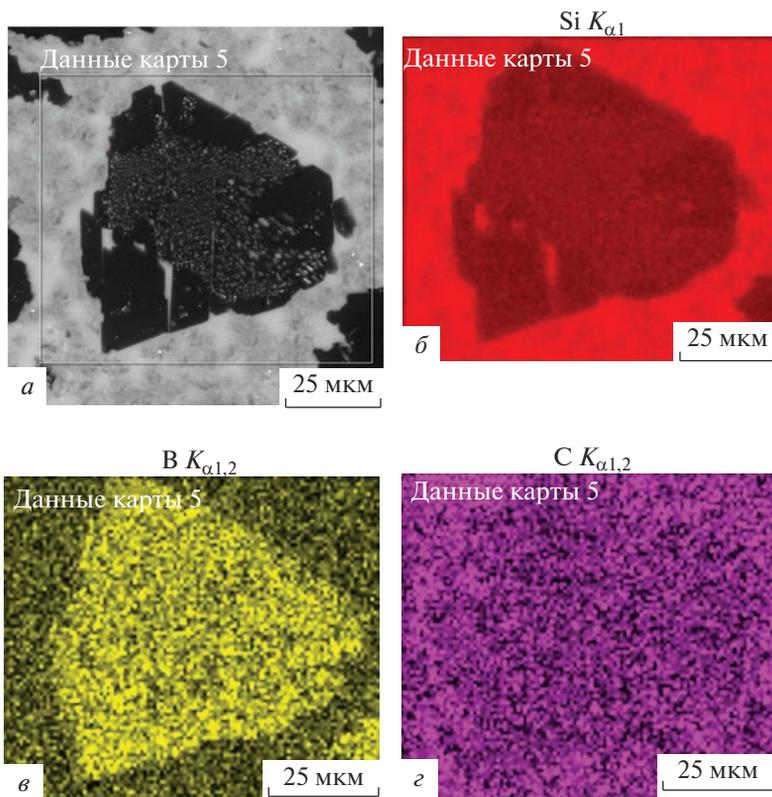


Рис. 3. Элементная тепловая карта исследуемого образца литой керамики V_4C-SiC .

геометрической сложности фрактального объекта и показывающая, насколько плотно и равномерно элементы заполняют пространство. Также фрактальную размерность представляют как меру скорости добавления дополнительных деталей при переходе от одного масштаба к следующему [25].

Пример – линия имеет топологическую размерность 1, плоскость имеет топологическую размерность 2, куб – 3. Объекты с дробной размерностью (типа 1.2, 2.5) – являются фрактальными объектами. Т.е. линия с размерностью 1 может быть закручена в некую спираль или штрих, размерность которого будет уже больше 1, и чем более плотно эта спираль или штрих будет заполнять пространство, тем большая размерность этого штриха будет стремиться к 2, т.е. заполнять плоскость.

Данная характеристика является мерой геометрической сложности структуры и больше подходит для изучения таких объектов, как трещины, дендриты, волокна и т.д. В случае снимков композитов, фрактальная размерность является скорее мерой заполнения изучаемого пространства изучаемым объектом (в данном случае керамическими частицами) и может быть использована, например, в качестве характеристики плотности заполнения частиц какой-либо фазы анализируемого пространства.

Рассчитать эту характеристику позволяет программа "Fiji", в которой применяется алгоритм box counting, основанный на покрытии анализируемого изображения сетками из квадратных ячеек с последовательно уменьшаемым размером стороны a и под-

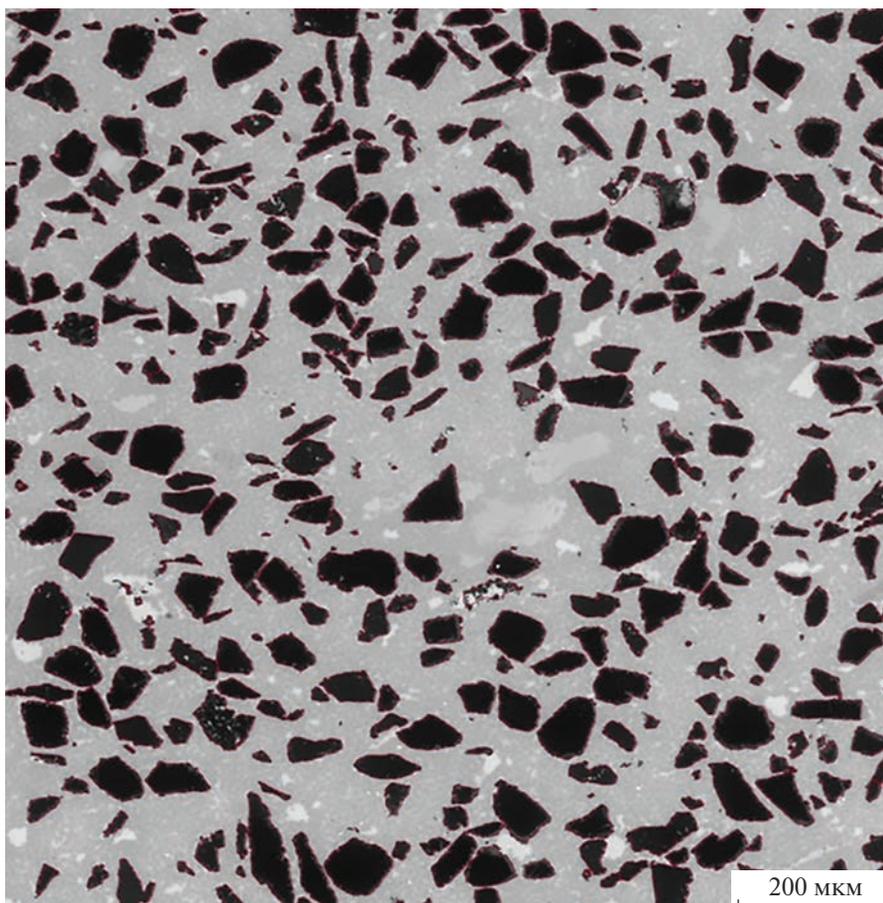


Рис. 4. Микрофотография образца керамического материала состава V_4C-SiC , полученного методом горячего шликерного литья (красный контур – выделение частиц).

счетом количества ячеек $N(a)$, в которые хотя бы частично попал изучаемый объект. Фрактальную размерность, определяемую выражением:

$$D = \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{\ln N(a)}{\ln a} \quad (2)$$

рассчитывали из линейной зависимости $\ln(N(a)) = f(\ln(a))$ как модуль тангенса угла наклона прямой на соответствующем графике (рис. 5).

Двойная логарифмическая зависимость представляет собой скорость приращения элементов структуры, а коэффициент перед x является его показателем и является величиной фрактальной размерности.

Величина фрактальной размерности D составила 1.66, что соответствует достаточно плотной и распределенной компоновке частиц, что подтверждается аналогичными расчетами, выполненными в работе [27].

Данные о координатах центров масс частиц позволяют численно оценить степень неоднородности заполнения пространства частицами с помощью параметра лакунарности.

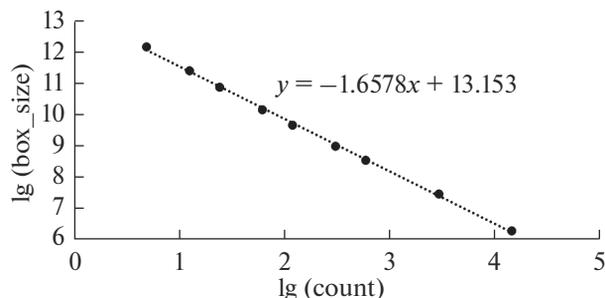


Рис. 5. Двойная логарифмическая зависимость.

Лакуарность — это характеристика однородности распределения каких-либо объектов (частиц) в пространстве. Чем ниже ее значение, тем более однородно распределены частицы [27–29]. Для ее расчета исследуемое пространство разбивают на квадратные ячейки (рис. 5) и высчитывают их массы. Массой ячейки является число центров масс частиц наполнителя, попавших в эту ячейку. После подсчета мы получаем среднее значение массы ячейки (среднее число центров масс частиц в ячейке) и их стандартное квадратичное отклонение. Отношение стандартного квадратичного отклонения к средней массе ячейки, возведенное в квадрат, представляет собой значение лакуарности:

$$\Lambda = \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^2, \quad (3)$$

где σ и μ — стандартное отклонение и среднее значение количества центров масс частиц наполнителя в сегментах.

Снижение величины данного параметра соответствует уменьшению доли не заполненных частицами наполнителя областей и, соответственно, повышению равномерности заполнения ими пространства.

Параметр лакуарности может быть рассчитан при разных размерах ячеек, таким образом можно выявить зависимость данного параметра от масштаба изучения (размера ячейки) и оценить масштабную инвариантность распределения частиц в изучаемой области.

Масштабная инвариантность (скейлинг) — свойство объекта сохранять свой вид в зависимости от масштаба. В данном случае изучается зависимость лакуарности от масштаба квадратной сетки, при которой рассчитывается ее значение. Изменяя размер ячейки, мы изменяем масштаб, а соответственно степень изменения величины лакуарности системы при различном масштабе показывает нам инвариантность изучаемой системы — чем большие изменения происходят при изменении масштаба, тем менее она инвариантна, то есть тем менее сохраняется ее вид при изменении масштаба. Очевидно, что чем менее изменяются свойства системы, тем она более однородна.

Для оценки влияния масштаба алгоритм расчета лакуарности повторяется, но при разном размере квадратных ячеек, являющихся масштабным фактором. На выходе получаем зависимость значений лакуарности от размера ячейки (масштаба), при которой она рассчитана (рис. 6). Полученные зависимости почти идеально аппроксимируются степенной зависимостью, то есть все они подчиняются степенному закону вида:

$$\Lambda = Ax^{-n}, \quad (4)$$

который также можно представить в логарифмическом виде:

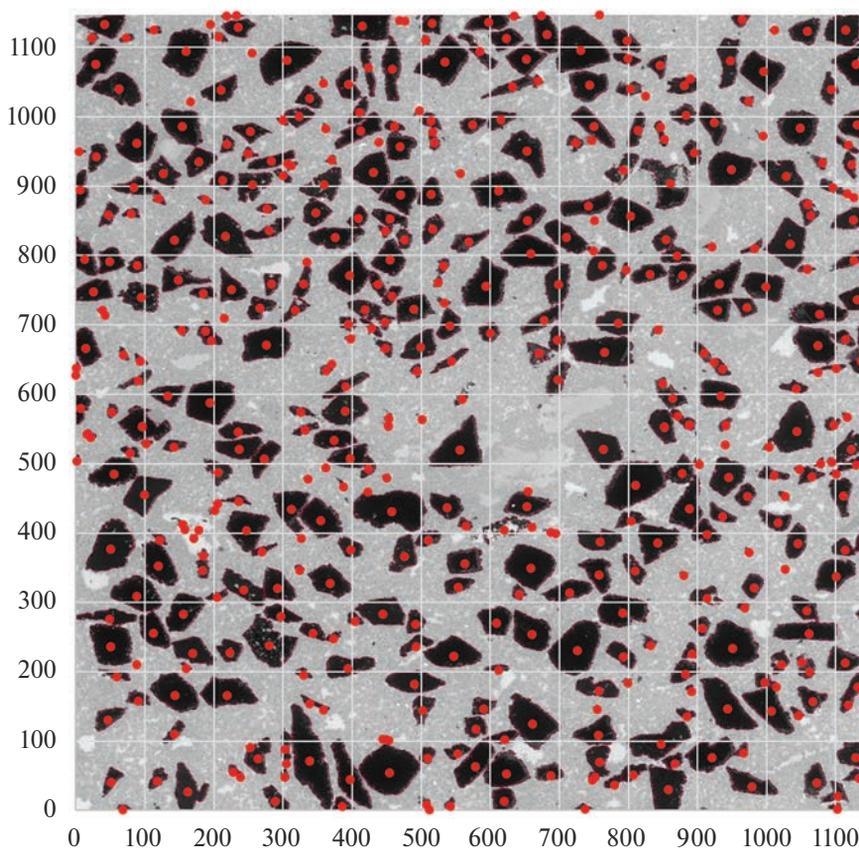


Рис. 6. Пример разбиения снимка на ячейки.

$$\ln \Lambda = n \ln x + \ln A, \quad (5)$$

где x – размер ячейки (основание степени), A – предстепенной коэффициент, n – показатель степени, показывающий, насколько сильно изменяется значение лакуарности в зависимости от размера ячейки.

Величина параметра лакуарности для снимка 1 при размере стороны ячейки в 100 мкм составила 0.2, что соответствует достаточно однородному распределению, что показывают расчеты, выполненные в работе [27].

Показатель степени n в данном случае является количественной характеристикой масштабной инвариантности, чем больше ее значение, тем более масштабно инвариантна система и тем меньше она зависит от масштаба изучения. Значение n составило -1.924 (рис. 7), что соответствует достаточно высокой масштабной инвариантности [30].

В табл. 1 показаны основные физико-механические характеристики литой керамики B_4C-SiC .

Пористость синтезированного материала менее 1%, что характерно для реакционно-спеченного материала. Анализ физико-механических характеристик показывает, что равномерное объемное введение карбида бора и углеродного компонента приводит к незначительному понижению прочности материала по сравнению с монокристаллом.

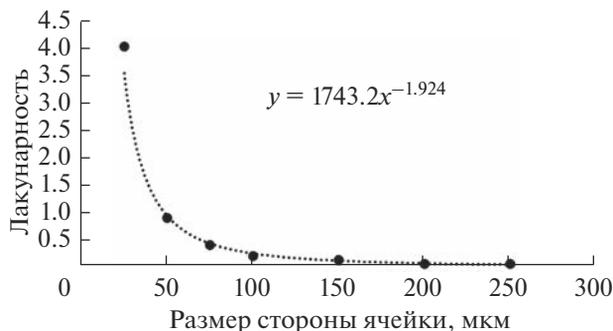


Рис. 7. Зависимость значения лакуарности от размера ячейки.

Таблица 1. Физико-механические характеристики литой керамики V_4C-SiC

Материал	$\rho \pm 0,2$, г/см ³	$P \pm 0,1$, %	$E_{упр} \pm 20$, ГПа	$\sigma_{изг} \pm 20$, МПа	$\sigma_{сж} \pm 20$, МПа	$K_{1C} \pm 0,2$, МПа м ^{1/2}	$HV \pm 1$, ГПа
Литой V_4C-SiC	2.85	0.4	300	270	900	2.8	19
Прессованный SiC [31, 32]	3.05	0.2	340	400	1200	3.5	21
Прессованный V_4C [33, 34]	2.65	0.5	300	320	1000	3.0	31

ρ – плотность; P – пористость; $E_{упр}$ – модуль упругости; $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе; $\sigma_{сж}$ – прочность при сжатии; K_{1C} – коэффициент трещиностойкости; HV – твердость по Виккерсу.

ным карбидом кремния, однако главным преимуществом модифицирования является понижение плотности менее 3.0 г/см³ при сохранении высокой твердости.

Продемонстрированные структурные и физико-механические характеристики литой керамики V_4C-SiC позволяют говорить о перспективах ее применения в сложно-профильных конструкциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе метода горячего шликерного литья керамических композиционных порошков V_4C-SiC , плакированных углеродом, на органической выжигаемой связке под давлением с последующим реакционным спеканием получены керамические материалы, обладающие однородной структурой, низкой пористостью и плотностью, высокими физико-механическими характеристиками, что подтверждается экспериментальными исследованиями с применением расчетной методики анализа.

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

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов” НИЦ “Курчаговский институт” – ЦНИИ КМ “Прометей” при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования – соглашение № 13.ЦКП.21.0014 (075-11-2021-068). Уникальный идентификационный номер – RF–2296.61321X0014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Perevislov S.N., Panteleev I.B., Shevchik A.P., Tomkovich M.V.* Microstructure and mechanical properties of SiC-materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2018. V. 58. № 5. P. 577–582.
2. *Nesmelov D.D., Kozhevnikov O.A., Ordan'yan S.S., Perevislov S.N.* Precipitation of the Eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ on the Surface of SiC Particles // *Glass and Ceramics*. 2017. V. 74. № 1–2. P. 43–47.
3. *Lee Y.-I., Kim Y.-W., Mitomo M.* Microstructure stability of fine-grained silicon carbide ceramics during annealing // *J. Materials Science*. 2004. V. 39. P. 3613–3617.
4. *Lee J.-H., Kim D.-Y., Kim Y.-W.* Grain boundary crystallization during furnace cooling of $\alpha\text{-SiC}$ sintered with $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. P. 1267–1272.
5. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Kim K.A., Tomkovich M.V., Nesmelov D.D., Markov M.A.* Liquid-sintered SiC based materials with additive low oxide oxides // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – IOP Publishing. 2019. V. 525. № 1. P. 012073.
6. *Larsson P., Axen N., Hogmark S.* Improvements of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives // *J. Materials Science*. 2000. V. 35. № 14. P. 3433–3440.
7. *Cho N., Bao Z., Speyer R.F.* Density- and hardness-optimized pressureless sintered and post-hot isostatic pressed B_4C // *J. Materials Research*. 2005. V. 20. № 8. P. 2110–2116.
8. *Du X., Zhang Z., Wang Y., Wang J.* Hot-pressing kinetics and densification mechanisms of boron carbide // *J. American Ceramic Society*. 2015. V. 98. № 5. P. 1400–1406.
9. *Zhang C.P., Rue H.Q., Yue X.Y., Wang W.* Studies on the RBBC Ceramics Fabricated by Reaction Bonded SiC // *Rare Metal Mat. Eng.* 2011. V. 40. P. 536–539.
10. *Barick P., Jana D.C., Thyagarajan N.* Effect of particle size on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics // *Ceramics International*. 2013. V. 39. № 1. P. 763–770.
11. *Zhang C., Ru H., Zong H., Sun W.* Coarsening of boron carbide grains during the infiltration of porous boron carbide preforms by molten silicon // *Ceramics International*. 2016. V. 42. № 16. P. 18681–18691.
12. *Golubeva N., Plyasunkova L., Kelina I., Antonova E., Zhuravlev A.* Study of reaction-bonded boron carbide properties // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2015. V. 55. № 5. P. 42–46.
13. *Li X., Jiang D., Zhang J., Zhu Y.* Reaction-bonded B_4C with high hardness // *International J. Applied Ceramic Technology*. 2016. V. 13. № 3. P. 584–592.
14. *Wang Y., Tan S., Jiang D.* The effect of porous carbon preform and the infiltration process on the properties of reaction-formed SiC // *Carbon*. 2004. V. 42. № 8. P. 1833–1839.
15. *Margiotta J.C., Zhang D., Nagle D.C., Feeser C.E.* Formation of dense silicon carbide by liquid silicon infiltration of carbon with engineered structure // *J. Materials Research*. 2008. V. 23. № 5. P. 1237–1248.
16. *Xu S., Qiao G., Li D., Yang H.* Reaction forming of silicon carbide ceramic using phenolic resin derived porous carbon preform // *J. European Ceramic Society*. 2009. V. 29. № 11. P. 2395–2402.
17. *Nesmelov D.D., Perevislov S.N.* Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide // *Glass and Ceramics*. 2015. V. 71. № 9–10. P. 313–319.
18. *Chae J.H., Park J.S., Ahn J.P., Kim K.H.* Mechanical properties of B_4C ceramics fabricated by a hot-press sintering // *J. Korean Ceramic Society*. 2009. V. 46. № 1. P. 81–85.
19. *Гнесин Г.Г.* Карбидкремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 216 с.
20. *Козлов Г.В., Долбин И.В., Койфман О.И.* Фрактальная модель усиления нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки с ультрамалыми концентрациями нанонаполнителя // *Доклад Академии наук*. 2019. Т. 486. № 1. С. 39–43
21. *Новиков Д.В.* Самоорганизация кластеров фаз в однородно неупорядоченных полимерных композиционных материалах // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. № 9. С. 1829–1833.
22. *Федер Е.* Фракталы / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 262 с.
23. *Красовский А.Н., Новиков Д.В., Васина Е.С., Матвейчикова П.В., Сычев М.М., Рожкова Н.Н.* Ближний порядок и фрактальная кластерная структура агрегатов микрочастиц титаната бария в композите на основе цианэтилового эфира поливинилового спирта // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. Вып. 12. С. 2479–2484.
24. *Макаренко К.В.* Фрактальный анализ микроструктур графитизированных чугунов // *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2016. Т. 49. № 1. С. 34–43.
25. *Чумак О.В.* Энтропии и фракталы в анализе данных // Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, Институт компьютерных исследований. 2011. 164 с.
26. *Meisel L.V.* Box-counting multifractal analysis / L.V. Meisel, Mark Johnson, P.J. Cote // *Phys. Rev.* 1992. V. 45. P. 6989.
27. *Чекуряев А.Г., Сычев М.М., Мякин С.В.* Анализ структуры композиционных систем с использованием фрактальных характеристик на примере системы $\text{BaTiO}_3\text{-фуллеренол-ЦЭПС}$ // *Физика твердого тела*. 2021. Т. 63. Вып. 6. С. 740–746.
28. *Plotnick R.E.* Lacunarity indices as measures of landscape texture / R.E. Plotnick, R.H. Gardner, R.V. O'Neill // *Landscape Ecol.* 1993. V. 8. P. 201–211.

29. *Gefen Y.* Geometric implementation of hypercubic lattices with noninteger dimensionality by use of low lacunarity fractal lattices / Y. Gefen, Y. Meir, A. Aharony // *Physical Review Letters*. 1983. V. 50. P. 145–148.
30. *Sychov M.M., Chekuryaev A.G., Bogdanov S.P., Kuznetsov P.A.* Digital Materials Science: Numerical Characterization of Steel Microstructure // In: Khakhomov, S., Semchenko, I., Demidenko, O., Kovalenko, D. (eds) *Research and Education: Traditions and Innovations. 2022 Lecture Notes in Networks and Systems*. Springer, Singapore. V. 422.
31. *Markov M.A., Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Perevislov S.N., Krasikov A.V., Bykova A.D., Staritsyn M.V.* Preparation of $\text{MoSi}_2\text{--SiC--ZrB}_2$ structural ceramics by free sintering // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. V. 60. № 4. P. 385–388.
32. *Perevislov S.N., Tomkovich M.V., Markov M.A., Kravchenko I.N., Kuznetsov Y.A., Erofeev M.N.* The influence of dispersed composition of SiC on the physico-mechanical properties of reactive-sintered silicon carbide // *J. Machinery Manufacture and Reliability*. 2020. V. 49. № 6. P. 511–517.
33. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Vikhman S.V.* Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C // *Inorganic Materials*. 2017. V. 53. № 4. P. 376–380.
34. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Titov D.D., Tomkovich M.V., Nesmelov D.D., Markov M.A.* Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. 2019. V. 525. № 1. P. 012074.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

© 2023 г. Д. В. Коловертнов¹, И. Б. Баньковская¹, *, М. В. Сазонова¹

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

*e-mail: inbankov@gmail.com

Поступила в редакцию 02.06.2022 г.

После доработки 20.10.2022 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Путем термообработки смесей исходных компонентов в виде тонкодисперсных порошков на воздухе получены композиционные материалы на основе дисилицида молибдена, бора и оксида алюминия. В ходе химических реакций формируется стеклообразующий расплав, капсулирующий исходные частицы порошков, что обеспечивает повышенную жаростойкость композиционного материала. Определено влияние температурно-временных параметров на фазовый состав и микроструктуру стеклокерамических композитов.

Ключевые слова: дисилицид молибдена, бор, оксид алюминия, стеклокерамические композиты, термическая стабильность, фазовый состав, микроструктура

DOI: 10.31857/S0132665122600376, EDN: QDKMFU

ВВЕДЕНИЕ

В ИХС РАН разработаны конструкционные стеклокерамические композиционные материалы и покрытия с применением суспензионно-обжигового метода. Материалы не уступают по свойствам лучшим зарубежным аналогам, а по некоторым характеристикам превосходят их [1].

Применение данных материалов в теплонагруженных узлах и деталях перспективных изделий будет содействовать решению проблем повышения весовой эффективности, уровня летно-технических характеристик, проблем, связанных с выбросом вредных веществ, повышению надежности и долговечности летательных аппаратов. В настоящее время широко исследуется конструкционный материал на основе углеродных волокон для применения в экстремальных условиях эксплуатации при высоких температурах в окислительной среде [2], однако он нуждается в защите от окисления.

Для защиты от окисления, как правило, используют многослойные покрытия, одним из основных компонентов в которых является дисилицид молибдена [3–12].

Основными методами, используемыми при нанесении покрытий, являются плазменное распыление или ступенчатая цементация [13–15].

При синтезе композиционных материалов и покрытий может представлять интерес шихта детонационного алмаза [16]. При работе в экстремальных условиях высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред используют материалы на основе SiC [17].

Авторы провели работу по формированию многослойного защитного покрытия на основе системы $\text{MoSi}_2\text{--B--Al}_2\text{O}_3$ технологичным суспензионно-обжиговым методом. В результате систематических исследований новых композиционных материалов получен комплекс данных об их составе и термических свойствах в зависимости от соотношения исходных компонентов и режима термообработки [18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью установки “Эпиквант” фирмы Karl Zeis (Германия) в ручном режиме определено в объемных процентах изменение соотношения кристаллической, стекловидной и газовой фаз в композитных образцах в зависимости от исходного состава и температурно-временных параметров их обработки на воздухе.

Использованы образцы цилиндрической формы (диаметром 10, высотой 6–8 мм), полученные методом холодного прессования из соответствующих механических смесей тонкодисперсных порошков.

Формирование компактных образцов.

Образцы нагревали на воздухе от 20°C до конечной температуры (1400, 1500, 1650°C) со скоростью 10°C/мин. При конечной температуре давали 10 минутную выдержку. Опыты при 1650°C проводили в печи с нагревателями из хромита лантана. Для уменьшения взаимодействия с газовой средой образцы помещали в закрытые корундовые тигли. Охлажденные на воздухе образцы взвешивали и ставили в печь на длительные испытания. Время испытания: 1, 5, 10, 25, 50, 100 ч. Предварительно с одной стороны образца шлифовывали поверхностный слой толщиной 50 мкм. Определение фаз проводили на шлифах (500^x) по диаметру от края до края (от края на расстоянии 4 мм). Замечено, что середина образца практически беспористая. Поры концентрировались по краю шлифа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определены составы $(95 - x)\text{MoSi}_2\text{--}x\text{B}$ и $(95 - x)\text{MoSi}_2\text{--}5\text{B--}x\text{Al}_2\text{O}_3$, способные формировать в воздушной среде в широком интервале температур (от 500 до 1600°C) на поверхности некоторых углеродных материалов прочные покрытия. Количество бора и оксида алюминия изменяли от 1 до 20 мас. %. Установлено, что плотные со стекловидным блеском и прочно сцепленные с субстратом слои формируются при содержании бора 2–12 мас. %, а оксида алюминия 2–10 мас. %.

Разработанные авторами настоящей статьи материалы формируются при относительно низких температурах по сравнению с температурой эксплуатации благодаря образованию *in situ* стеклообразующего расплава, который способен залечивать образующиеся дефекты при окислении нижележащих неокисленных исходных компонентов.

Установлена высокая жаростойкость, термостойкость и термическая стабильность материалов на основе $\text{MoSi}_2\text{--B--Al}_2\text{O}_3$ в широком температурно-временном интервале. При содержании оксида алюминия 10–35 мас. % в процессе термообработки исходных компонентов в воздушной среде формируются новые оксидные фазы в виде муллита, бората алюминия и кристобалита, которые влияют на жаростойкость материала.

После термообработки в воздушной среде композиции $\text{MoSi}_2\text{--B}$ фиксируется образование новых фаз наряду с частичным сохранением исходных компонентов. С помощью металлографического микроскопа определено влияние температурно-временных параметров на количественное (об. %) содержание кристаллической и стеклообразной фаз, а также пор. Показано, что в процессе термообработки компоненты

Таблица 1. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂-95, В-5, 1400°C

Время испытания, ч	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры
10 мин	28	62	10
1	32	60	8
5	31	58	6
25	29	60	8
100	26	57	7
200	40	50	10
500	20	71	9
Среднее значение	29	60	8

Таблица 2. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂-95, В-5, 20–1500°C

Время испытания, ч	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры
1	37	50	13
5	31	60	9
25	31	61	8
50	21	61	18
100	28	60	12
Среднее значение	30	59	11

композиции взаимодействуют с кислородом воздуха с образованием боркремнеземного стеклообразующего расплава, а также боридов молибдена – MoB, MoB₂, Mo₂B₅. При этом часть первичного дисилицида молибдена сохраняется. При температуре 900°C образуется MoB, при 1000°C дополнительно образуются MoB₂, Mo₂B₅. При дальнейшем повышении температуры до 1700°C фиксируются боркремнеземный стеклообразующий расплав, MoSi₂, MoB, MoB₂, Mo₂B₅, которые длительное время сосуществуют, а целостность и форма образца сохраняются. Поверхность образца ровная, остеклованная и представляет собой малопористый спек черного цвета.

После кратковременной (10 мин) и длительной (5 ч) термообработки при 1400 и 1500°C (табл. 1–3) зафиксирован большой разброс величин содержания кристаллической, стеклообразной и газовой фаз. Повышение температуры до 1650°C (табл. 4–5)

Таблица 3. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂-95, В-5, 1500°C

Время испытания, ч	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры
10 мин	38	49	13
1	37	50	13
5	31	60	9
25	31	61	8
50	21	60	18
100	28	60	12
среднее	31	57	12

Таблица 4. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂-95, В-5, 1650°C, 10 ч

Объемные %				
	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры	Примечание
1	40	59	1	Измерения проводили по всему образцу от края до края
2	38	60	2	
3	41	57	3	
4	45	52	3	
5	40	53	7	Измерена середина образца
6	41	54	5	
7	50	45	5	
8	47	51	2	Измерен край образца
9	47	43	10	
10	45	49	6	
11	47	47	6	
Среднее	44	53	4	Измерения от края к середине

Приведены средние значения из пяти определений.

Таблица 5. Объемное содержание фаз, % шлиф MoSi₂-83, В-5, Al₂O₃-12

	Кристаллическая фаза	Стеклофаза	Поры
20–1400°C, 1400°C, 10 мин	28	70	2
20–1650°C, 1650°C, 10 ч	28	68	4

приводит к существенному уменьшению пористости (до 4%), а содержание кристаллической и газообразной фаз становится примерно одинаковым (до 48%).

Таким образом, в результате термообработки на воздухе композиции MoSi₂-В образовалась новая гетерогенная неравновесная композиция сложного состава, хорошо проявившая себя при использовании в окислительной среде в качестве защитного покрытия на углеродсодержащих материалах при высоких температурах и длительных выдержках (более 500 ч при 1650°C).

Следует отметить, что при термообработке в аргоне при 1800°C уже через 2 мин фиксируются MoSi₂, MoB, MoB₂, Mo₂B₅, которые сохраняются более 20 мин.

В табл. 1–5 приведены средние значения из пяти определений.

По данным микроскопического анализа, для всех композиций характерна гетерогенная микроструктура (см. рис. 1). Как для двух-, так и для трехкомпонентной системы после термообработки при 1650°C в стекломатрице равномерно распределены крупные кристаллы дисилицида молибдена, на поверхности которых видны мелкие кристаллы боридов молибдена. Ранее было показано, что образование новых фаз в этих условиях происходит в процессе 15-минутной термообработки [18].

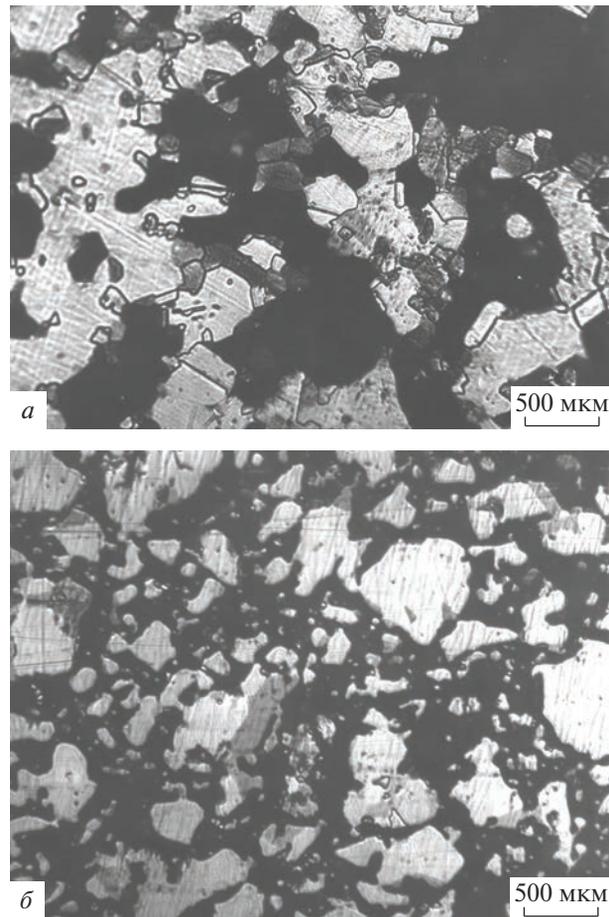


Рис. 1. Микроструктура композиций после термообработки при 1650°C: MoSi₂-B 3 ч (а) и MoSi₂-B-Al₂O₃ 10 ч (б).

На рисунке представлены фотографии микроструктуры двух- и трехкомпонентных композиций. Как видно из рисунков, при увеличении времени выдержки содержание вторичной фазы – боридов молибдена – возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для системы MoSi₂-95, B-5 объемное содержание кристаллической фазы находится в интервале 29–45, стеклофазы 54–60, пор 1–12. Содержание кристаллической фазы увеличивается при повышении температуры до 1650°C, а пористость уменьшается до 1%.

Для системы MoSi₂-83, B-5, Al₂O₃-12 объемное содержание кристаллической фазы составляет 28%, стеклофазы 69%, пор – 3% независимо от температуры обработки (1400–1650°C).

Установлена термическая стабильность микроструктуры обеих композиций во время длительной термообработки при 1650°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Развитие работ по созданию покрытий для защиты углеродных материалов при высоких температурах (Обзор по работам ИХС РАН) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 2. С. 156–171.
2. Шурик А.Г. Искусственные углеродные материалы. Пермь: 2009. 342 с.
3. Sciti D., Silvestroni I., Bellosi A. Fabrication and properties of $\text{HfB}_2\text{—MoSi}_2$ composites produced by hot pressing and spark plasma sintering // J. Mater. Res. 2006. V. 21. P. 1460–1466.
4. Niu Y.R., Wang Z., Zhao J., Zheng X.B., Zeng Y., Ding C.X. Comparison of $\text{ZrB}_2\text{—MoSi}_2$ composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes // J. Therm. Spray Technol. 2017. V. 26. P. 100–107.
5. Witke T., Borchardt G., Schultrich B., Weber S., Rüscher C., Weiß R., Jojic J., Fritze H., Scherrer S. Mullite based oxidation protection for SiC—C/C composites in air at temperatures up to 1900 K // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 18. P. 2351–2364.
6. Zhang Y.L., Li H.J., Yao X.Y., Li K.Z., Zhang S.Y. C/SiC/Si—Mo—B/glass multilayer oxidation protective coating for carbon/carbon composites // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 206. P. 492–496.
7. Feng T., Li H.J., Fu Q.G., Shen X.T., Wu H. Microstructure and oxidation of multilayer $\text{MoSi}_2\text{—CrSi}_2\text{—Si}$ coatings for SiC coated carbon/carbon composites SiC internal layer // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 3011–3017.
8. Li T., Li H.J., Shi X.H. Effect of LaB6 on the thermal shock property of $\text{MoSi}_2\text{—SiC}$ coating for carbon/carbon composites // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 264. P. 88–93.
9. Vasudévan A.K., Petrovic J.J. A comparative overview of molybdenum disilicide composites // Mater. Sci. Eng. 1992. A 155. P. 1–17.
10. Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 3. С. 261–271.
11. Ерёмко Л.П. Высокотемпературные покрытия для защиты материалов в экстремальных условиях эксплуатации // Современные проблемы неорганической химии. СПб.: Арт-Экспресс, 2016. С. 188–200.
12. Баньковская И.Б., Сазонова М.В. Термическая стабильность композиций из дисилицида молибдена, кварца и стекла. Антикоррозионные покрытия. Труды 10-го Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Ленинград, “Наука”. 1983. С. 50–57.
13. Wu H., Li H.J., Lei Q., Fu Q.G., Ma C., Yao D.J., Wang Y.J., Sun C., Wei J.F., Han Z.H. Effect of spraying power on microstructure and bonding strength of MoSi_2 -based coatings prepared by supersonic plasma spraying // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 5566–5570.
14. Bezzi F., Burgio F., Fabbri P., Grilli S., Magnani G., Salernitano E., Scafè M. SiC/ MoSi_2 based coatings for Cf/C composites by two step pack cementation // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 79–84.
15. Wang C.C., Li K.Z., Huo C.X., He Q.H., Shi X.H. Oxidation behavior and microstructural evolution of plasma sprayed $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MoSi}_2\text{—SiC}$ coating on carbon/carbon composites // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 348. P. 81–90.
16. Шилова О.А., Капица Г.П., Хамова Т.В., Горшкова Ю.Е., Баранчиков А.Е., Долматов В.Ю. Морфология и структура шихты детонационного наноалмаза, допированного бором // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 56–62.
17. Перевислов С.Н., Апухтина Т.Л., Лысенков А.С., Фролова М.Г., Томкович М.В. Влияние содержания волокон SiC в карбидкремниевом материале на его механические свойства // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 1. С. 75–84.
18. Сазонова М.В., Баньковская И.Б., Коловертнов Д.В. Термическая стабильность композитов и покрытий на основе $\text{MoSi}_2\text{—V—Al}_2\text{O}_3$ при нагревании на воздухе до 1600°C // Новые огнеупоры. 2021. № 11. С. 48–51.

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА

© 2023 г. М. В. Тимошенко^{1, *}, С. В. Балабанов¹, М. М. Сычев^{1, 2}, К. С. Кошевая¹, В. Ю. Долматов³, В. П. Бритов²

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

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

³ФГУП СКТБ “Технолог”, Советский пр., 33-а, Санкт-Петербург, 192076 Россия
*e-mail: timoshe-mikhail@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2022 г.

После доработки 21.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

В данной работе разработан армированный детонационными наноалмазами термоэластопласт на основе бутадиен-стирольного каучука. Исследованы механические характеристики армированных компаундов с различным содержанием детонационных наноалмазов. Разработанный материал показывает прирост прочности на сжатие на 30% по сравнению с ненаполненным композитом, а также прирост прочности на разрыв материала на 10% при введении 0.1% детонационных наноалмазов.

Ключевые слова: термоэластопласт, детонационные наноалмазы, ТЭП, армирование, физико-механические характеристики

DOI: 10.31857/S0132665122600868, **EDN:** SLARWT

ВВЕДЕНИЕ

Резиновые смеси, применяемые в настоящее время в различных областях техники, обладают высокой гибкостью и эластичностью. Вместе с тем резиновые смеси имеют ряд недостатков, основными из которых являются сложность и трудоемкость технологического процесса изготовления изделий при повышенных температурах. Такой процесс является низкопроизводительным и требует применения специального дорогостоящего оборудования. В то же время применение полимерных материалов со свойствами термоэластопластов позволяет существенно интенсифицировать, автоматизировать и сделать безотходной технологию получения гибких деталей из термоэластопласта (ТЭП) на традиционной оборудовании для переработки термопластов.

ТЭП получают путем смешения жесткого термопластичного полимера, способного, как правило, развивать большие вынужденно эластические деформации с эластомером. Концентрация эластомера в смеси составляет обычно 20–70%. За счет эластомера термопластичный полимер приобретает большую эластичность и сохраняет удовлетворительную прочность [1–4].

В настоящее время промышленностью предлагается большой ассортимент композиционных материалов, необходимых для производства изделий силового назначения к которым предъявляются повышенные требования по прочности и деформационной теплостойкости. Использование термоэластопластов, наполненных углеродом, в ка-

честве материала изделий силового назначения обеспечивает требуемый уровень эксплуатационных свойств. Введение в состав полимера наполнителя придает изделию более высокую устойчивость к длительному нагружению, повышает прочность при циклическом и статическом нагружении, стойкость к растрескиванию. Так, введение 3% оксида графена в композиционный материал на основе СБС привело к повышению прочности на разрыв на 43%, а модуля Юнга на 100%, и при 10% GO модуля Юнга на 200%, электрическое сопротивление было снижено с 10^{14} до 3×10^5 Ом [5].

Смешивание SEBS с дисперсиями графена в тетрагидрофуране перед обработкой расплава представляет собой простой путь к созданию многофункциональных нанокompозитов SEBS/Gr, одновременно демонстрирующих улучшенную прочность матрицы и электропроводность. Графен легко отслаивается при воздействии высоких сил сдвига, возникающих при гомогенизации или микрофлюидизации под высоким давлением.

Простое диспергирование нанослоев графена в сочетании с хорошей межфазной адгезией между графеном и SEBS обеспечивает существенное улучшение свойств полученных нанокompозитов SEBS/Gr. Дисперсия 7.5 мас. % графена в матрице SEBS улучшает прочность на растяжение при 50% деформации (+97%) и при 300% деформации (+197%), повышает твердость по шору А (+42%) и электропроводность (6.8×10^{-6} С/см) и снижает проницаемость для кислорода (–79%). При содержании графена до 7.5 мас. %, упрочнение SEBS и улучшенные свойства не ухудшают его эластомерную природу, о чем свидетельствует восстановление деформации, аналогичное таковому у чистого SEBS [6].

В последние годы наноалмазы вызывают интерес в различных областях исследований благодаря комплексу свойств, таких как высокая твердость, химическая инертность, повышенная теплопроводность, электроизолирующие свойства, что делает их перспективными для многочисленных применений.

Крупным направлением применений детонационных наноалмазов (ДНА) являются различные полимерные композиты, направленные на значительное улучшение механических свойств, термостойкости и теплопроводности полимерных матриц [7–11]. Благодаря своим выгодным свойствам, таким как наноразмерность частиц, приблизительно сферической форме, регулируемому химическому составу поверхности и уникальным физическим характеристикам, наноалмазы удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к нанопополнителю [12, 13].

В настоящее время только две технологии могут рассматриваться как промышленные для производства наноалмазов: нанокристаллы, полученные фрагментацией крупных кристаллов, выращенных при высоких температурах и давлениях из графита с металлическим катализатором и частицы, полученные детонацией сильных взрывчатых веществ [14].

По результатам применения ДНА в структуре полимеров и оказанию влияния наполнителя на прочностные характеристики и усталостные напряжения, был выявлен существенный рост физико-механических характеристик композиций, имеющих в своем составе нанопополнитель [15, 16].

Также следует отметить, что ориентация молекул термопластичного материала, благодаря которой происходит структурирование материала влияет на прочностные характеристики. Процесс получения филамента – экструдирование через тонкое отверстие фильеры, оказывает ориентирующее действие на наполнитель, входящий в состав материала. При двумерной вытяжке предел прочности материала на растяжение в продольном и поперечном направлениях в следствие эффекта ориентации увеличивается [17, 18].

Таблица 1. Состав компаунда

Наименование сырья	Массовое содержание, %
СБС Л 7420	70
Полистирол общего назначения 525	20
Масло базовое VHVI-4	10

Таблица 2. Характеристики компаунда

Наименование характеристики	Методика испытания	Значение
Твердость Шор А, усл. ед.	ISO 868:2003	87
Плотность, г/см ³	ISO 2781:2008	0.96
Показатель текучести расплава 190°C 5кг, г/10 мин	ISO 1133-1:2011	12
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	ISO 37-2013	3.0
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	ISO 37-2013	5.8
Условная прочность при растяжении, МПа	ISO 37-2013	10.5
Относительное удлинение при разрыве, %	ISO 37-2013	580
Остаточная деформация после разрыва, %	ISO 37-2013	32
Нагрузка при 20% сжатия, МПа	ISO 815-1-2019	16.5
Остаточная деформация при сжатии, %	ISO 815-1-2019	18.1
Модуль Юнга при сжатии, МПа	ISO 7743-2013	82.5

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рецептура компаунда, использованного для армирования, представлена в табл. 1. Исследованные физико-механические характеристики представлены в табл. 2.

В работе проведено введение от 0.1 до 1 мас. % наноалмазов, полученных в результате детонационного синтеза. ДНА, используемые в работе, это ультрадисперсная алмазная шихта марки N39-T, изготовленная из тротил/гексагеновой смеси, содержание ДНА в шихте 50%, дисперсность порядка 5–6 нм, были изготовлены на ФГУП СКБТ “Технолог” [19, 20].

Для подготовки дисперсии нанонаполнителя было подготовлено масло VHVI-4 в количестве, необходимом для испытания согласно рецептуре, в него добавлен соответствующий процент наполнителя от общей массы, после чего наполнитель размешивался в масле и смесь помещалась в ультразвуковую камеру на 4 ч для гомогенизации. По окончании ультразвуковой обработки смесь вводилась в нагретый от 160 до 180°C двухшнековый экструдер вместе с полистиролом общего назначения. Смесь расплавлялась, размешивалась благодаря специальным месильным кулачкам и затем продавливалась через фильеру с диаметром отверстий 2 мм. Экструдат охлаждался и нарезался на гранулу.

Для проведения испытаний изготавливали стандартные лопатки второго типоразмера по ISO37-2013¹, а также цилиндры по ISO 815-1:2019² тип А диаметром 29 мм и толщиной 12.5 мм. Лопатки вырубались ножом из плоского листа из ТЭП, полученного ме-

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

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

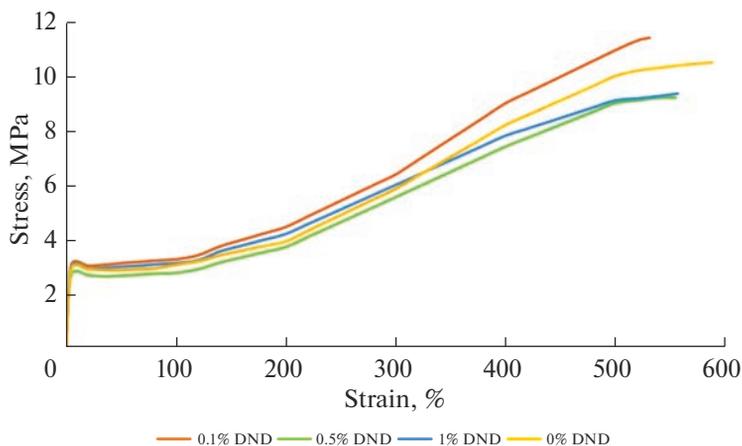


Рис. 1. Деформационные кривые испытания образцов на разрыв.

тодом термопрессования при 170°C, цилиндры получались путем прямого термопрессования материала в форму с требуемыми размерами для стандартных испытаний.

Испытания были проведены на разрывной машине LAB-KITS WDW-2 с максимальной силой разрыва 2000 Н. Для лопаток использовалась скорость активного захвата 500 мм/мин при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ по ISO37-2013, а для цилиндров скорость активного захвата была выбрана 10 мм/мин при температуре окружающей среды $23 \pm 2^\circ\text{C}$ по ISO 815-1:2019 метод D. Для обоих испытаний брали средние результаты по трем образцам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам испытаний были получены деформационные кривые образцов при растяжении (рис. 1). Установлено, что прочность при растяжении для лопаток, выполненных из материала без ДНА составила 10.5 МПа с удлинением 580% соответственно, с содержанием ДНА 0.1, 0.5, 1% составила 11.7 МПа при удлинении на 530%, 9.2 МПа с удлинением 560%, 9.3 МПа с удлинением 560% соответственно (табл. 2 и 3). По мере растяжения образцов, виден резкий скачок напряжения до удлинения образца на 5–10%, данная точка является пределом текучести материала, затем наблюдается плавное нарастание напряжения вплоть до разрыва образцов.

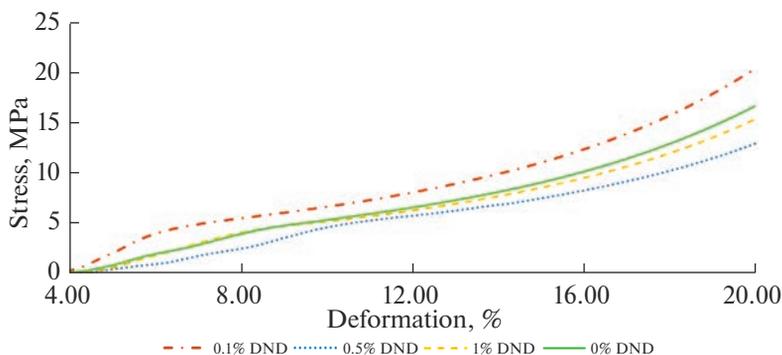
На рис. 2 представлены деформационные кривые образцов при сжатии материала на 20%. Модуль Юнга материала с содержанием 0.1% ДНА составил 106 МПа при остаточной деформации 14%, для материалов с содержанием ДНА 0.5, 1 и 0% составил 64 МПа при остаточной деформации 18.6%, 76 МПа при остаточной деформации 17.9% и 82.5 МПа при остаточной деформации 18.1% соответственно.

Из рис. 3 и 4 видно, что напряжение для образца с 0.1% ДНА выше по всей длине деформационной кривой, прочность на разрыв выше на 10%, а прочность на сжатие выше на 30%. Отметим также, что предел текучести при разрыве и сжатии выше для образца с содержанием наполнителя 0.1%, это связано с ориентированием молекул материала в следствии продавливания через тонкое отверстие фильеры экструдера в момент изготовления.

Для образцов с наполнением 0.5% и 1% ДНА прочность на разрыв меньше, чем у ненаполненного образца, ввиду того, что превышен порог оптимальной концентрации по данному наполнителю.

Таблица 3. Физико-механические характеристики исследованных образцов

Наименование характеристики	Методика испытания	ДНА 0.1 масс.%	ДНА 0.5 масс.%	ДНА 1 масс.%
Твердость Шор А, усл. ед.	ISO 868:2003	89	83	85
Показатель текучести расплава 190°С 5кг, г/10мин	ISO 1133-1:2011	10.8	13.4	12.2
Условное напряжение при 100% удлинении, МПа	ISO 37-2013	3.0	2.8	3.2
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	ISO 37-2013	5.8	5.5	6.0
Условная прочность при растяжении, МПа	ISO 37-2013	11.7	9.2	9.3
Относительное удлинение при разрыве, %	ISO 37-2013	530	560	560
Остаточная деформация после разрыва, %	ISO 37-2013	29	29	30
Нагрузка при 20% сжатия, МПа	ISO 815-1-2019	21.2	12.8	15.2
Остаточная деформация при сжатии, %	ISO 815-1-2019	14.0	18.6	17.9
Модуль Юнга при сжатии, МПа	ISO 7743-2013	106	64	76

**Рис. 2.** Деформационные кривые испытания образцов на сжатие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследований стоит отметить, что образцы с введением наполнителя 0.1% имеют прочность, превосходящую ненаполненный материал, а также выдерживаемое напряжение на всем протяжении деформационной кривой. Можно сделать вывод о том, что при одинаковом воздействии на изделие, образец с наполнением 0.1% ДНА будет меньше деформироваться, что продлевает срок его службы.

При введении большего количества наполнителя превышает оптимальная концентрация, поэтому наблюдается снижение прочности материала, а ДНА выступают в качестве посторонних включений, которые негативно сказываются на прочности.

Таким образом, несмотря на небольшой ввод ДНА 0.1%, материал демонстрирует значительный рост прочности по сравнению с ненаполненным ТЭП, и может быть

рассмотрен для применения в аддитивных технологиях как перспективный материал для различных отраслей промышленности.

Технология получения композиционных материалов выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).

Физико-механические испытания выполнены за счет исследовательского проекта “Химия, физика и биология наносостояния” (государственный регистрационный номер: 0081-2022-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* High-temperature thermoplastic elastomers from rubber–plastic blends: A state-of-the-art review // *Rubber Chem. Technol.* 2017. V. 90. P. 1–36.
2. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* Novel nanostructured polyamide 6/fluoroelastomer thermoplastic elastomeric blends: Influence of interaction and morphology on physical properties // *Polymer.* 2013. V. 54. P. 6561–6571.
3. *Coran A.Y., Patel R.* Rubber-Thermoplastic Compositions. Part IV. Thermoplastic Vulcanizates from Various Rubber-Plastic Combinations // *Rubber Chem. Technol.* 1981. V. 54. P. 892–903.
4. *Banerjee S.S., Kumar K.D., Sikder A.K., Bhowmick A.K.* Nanomechanics and Origin of Rubber Elasticity of Novel Nanostructured Thermoplastic Elastomeric Blends Using Atomic Force Microscopy // *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. P. 1666–1674.
5. *Wang H., Wang Z., Wang X., Wang L., Cai Y., Hong K., Sun L., Lu G., Zhao D., Li Z.* Styrene-butadiene-styrene copolymer-compatible interfacial-modified graphene oxide with mechanical and electrical properties // *J. Thermoplastic Composite Materials.* 2017. V. 30. P. 1228–1241.
6. *Hofmann D., Thomann R., Mülhaupt R.* (2017). Thermoplastic SEBS Elastomer Nanocomposites Reinforced with Functionalized Graphene Dispersions // *Macromolecular Materials and Engineering.* 2018. V. 303 P. 1700324.
7. *Amini M., Ramazani S.A.A., Haddadi S.A., Kheradmand A.* Mechanical, rheological and oxygen barrier properties of ethylene vinyl acetate/diamond nanocomposites for packaging applications // *Diamond and Related Materials.* 2019. V. 99. P. 107523.
8. *Ivanoska-Dacicj A.* Carbon-Based Nanofiller and Their Rubber Nanocomposites // *Fabrication Methods of Carbon-Based Rubber Nanocomposites.* 2019. P. 27–47.
9. *Maitra U., Prasad K.E., Ramamurty U., Rao C.N.R.* Mechanical properties of nanodiamond reinforced polymer-matrix composites // *Solid State Commun.* 2009. V. 149 P. 1693–1697.
10. *Ullah M., Kausar A., Siddiq M., Subhan M., Abid Zia M.* Reinforcing effects of modified nanodiamonds on the physical properties of polymer-based nanocomposites: A review // *Polym – Plast. Technol. Eng.* 2015. V. 54. P. 861–879.
11. *Ayatollahi M.R., Alishahi E., Doagou-R.S., Shadlou S.* Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites // *Compos. Part B Eng.* 2012. V. 43. P. 3425–3430.
12. *Mochalin V.N., Gogotsi Y.* Nanodiamond-polymer composites // *Diam. Relat. Mater.* 2015. V. 58. P. 161–171.
13. *Kuasar A.* Structure and chemistry of polymer/nanodiamond composites. Hybrid polymer composite materials applications // Woodhead Publishing. 2017. P. 1–21.
14. *Shenderova O. A.* Detonation Nanodiamonds // *Science and Applications.* 2014. P. 346.
15. *Kislitsyn V.D., Mokhireva K.A., Shadrin V.V., Svistkov A.L.* Research and modeling of viscoelastic behavior of elastomeric nanocomposites // *PNRPU Mechanics Bulletin.* 2021. № 2. P. 76–87.
16. *Shvidchenko A.V., Eidelman E.D., Vul’ A.Ya., Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Yu., Belousov S.I., Chvalun S.N.* Colloids of detonation nanodiamond particles for advanced applications // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2019. V. 268. P. 64–81.
17. *Бернхардт Э.* Переработка термопластичных материалов. М.: Госхимиздат, 1962. 747 с.
18. *Timoshenko M.V., Balabanov S.V., Sychev M.M., Nikiforov D.I.* Thermoplastic Elastomer for 3D Printing by Fused Deposition Modeling // *Polym. Sci. Ser. A.* 2021. V. 63. P. 652–656.
19. *Dolmatov V.Yu.* Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications // *Russian Chemical Reviews.* 2007. V. 76. P. 339–360.
20. *Dolmatov V.Yu.* Composition materials based on elastomer and polymer matrices filled with nanodiamonds of detonation synthesis // *Nanotechnologies in Russia.* 2009. V. 14. P. 556–575.

РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЕ СЕЛЕНИДА СВИНЦА В ЭФФЕКТИВНЫЙ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИТА СВИНЦА

© 2023 г. В. В. Томаев^{1, 2, *}, А. Г. Сырков², М. М. Сычев¹

¹*Санкт-Петербургский государственный технологический институт,
Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

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

*e-mail: tvaza@mail.ru

Поступила в редакцию 16.05.2022 г.

После доработки 04.01.2023 г.

Принята к публикации 08.02.2023 г.

Предложен подход, способствующий уменьшению устойчивости кубической фазы селенида свинца путем термического окисления кислородом воздуха и его преобразование в упорядоченную моноклинную фазу селенита свинца. Проведен оценочный термодинамический анализ протекания возможных химических реакций окисления селенида свинца кислородом. Кинетика окисления селенида свинца кислородом воздуха исследована методами рентгеновского эмиссионного анализа, рентгеновской дифрактометрии, оптического отражения в инфракрасной области спектра, исследования проводимости на постоянном и переменном токах и ядерного магнитного резонанса. Для структуры PbSeO_3 оценен фактор устойчивости по Гольдшмидту и показано, что структура может быть отнесена к перовскитоподобной и обладать сегнетоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: кубическая фаза селенида свинца, моноклинная фаза селенита свинца, кинетика окисления, виртуальный сегнетоэлектрик, фактор устойчивости по Гольдшмидту, реальный сегнетоэлектрик, сегнетоэлектрический фазовый переход, закон Кюри–Вейса

DOI: 10.31857/S0132665123600073, EDN: SQIZZQ

Сегнетоэлектрики со структурой перовскита привлекают к себе значительное внимание в качестве материалов для микроэлектроники благодаря наличию уникальных физико-химических свойств [1–3]. В таких материалах, присутствие примесных атомов, связанное с дефектами, либо отклонение от стехиометрического состава номинально чистого вещества, связанное с собственными дефектами могут заметно влиять на электрические (диэлектрические свойства и проводимость), магнитные, оптические, механические и другие свойства материалов [4–7].

Халькогениды свинца в течение длительного времени занимают важное место среди полупроводниковых материалов [8–10]. Обладая уникальным набором электрических свойств, эти материалы широко используются для производства инфракрасных детекторов [11–13], излучателей [14, 15], других приборов [16].

Весьма перспективным направлением современной науки является поиск новых материалов, относящихся к сегнетоэлектрикам, обладающих высокой диэлектрической проницаемостью и востребованных в современной электронике [17–19].

Примечательной особенностью полупроводниковых соединений группы A^4B^6 является наличие у них фазовых переходов различного рода, таких как сегнетоэлектрические и структурные, а также переходы в сверхпроводящее состояние [20–25].

Бинарные халькогениды свинца, относящиеся к этой группе, имеют структуру NaCl и проявляют сильно выраженные сегнетоэлектрические свойства, сопровождающиеся аномально большим значением высокочастотной диэлектрической проницаемости в кубической фазе [20].

Тем не менее, бинарные халькогениды свинца остаются виртуальными сегнетоэлектриками, т.е. такими кристаллами, у которых присутствуют выраженные признаки приближающегося фазового перехода, но которые не могут ее проявить вплоть до 0 К, оставаясь в высокосимметричной фазе. 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 [21–25].

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 т.д.

Следует отметить, что у всех упомянутых выше материалов на основе соединений A^4B^6 температура фазового перехода T_c (температура Кюри) либо значительно ниже комнатных температур, либо существенно выше, что затрудняет практическое использование их необычных свойств при создании приборов.

Целью настоящей работы являлось уменьшение устойчивости кубической фазы селенида свинца путем увеличения концентрации кислорода воздуха как на поверхности, так и в объеме образца при термическом окислении и получение композитного наноматериала на основе селенида и селенита свинца, обладающего сегнетоэлектрическим фазовым переходом при температурах, близких к комнатным.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследований использованы образцы PbSe в виде измельченных порошков, спрессованных таблеток, поликристаллических пленок, ограненных кристаллов, которые получены по методикам, описанным в работах [17–19] и получены из шихты, отвечающей стехиометрии PbSe, термической обработкой в вакууме [26].

Последовательность приготовления шихты [26] включала: 1) синтез материала из элементов Pb и Se в расплаве; 2) удаление части слитка с обоих концов, обогащенной избыточными собственными компонентами; 3) измельчение и 4) термообработку при постоянной температуре в динамическом вакууме.

Перечисленные технологические этапы позволяли исключить присутствие включений второй фазы в шихте и сводили к минимуму концентрацию собственных дефектов.

Селенид свинца (PbSe) (образует серые кристаллы кубической сингонии (гранцентрированная решетка), пространственная группа $Fm\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 0.6126$ нм, $Z = 4$, тип NaCl) – является виртуальным сегнетоэлектриком [20–25].

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 химических реакций.

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 исследова-

дований проводимости на постоянном токе, импедансной спектроскопии, химического сдвига, эллипсометрического контроля, инфракрасной спектроскопии и др. [17–19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамический анализ (ТА). Чтобы определить вероятность протекания окислительных процессов при взаимодействии селенида свинца с кислородом воздуха проведен термодинамический анализ возможных химических реакций.

Активность химических процессов связана с изменением изобарно-изотермического потенциала или свободной энергией Гиббса ΔG_T^0 , которая зависит от константы химического равновесия K_p и связана с ним соотношением Вант-Гоффа [27, 28]

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

С другой стороны, изменение величины свободной энергии связано с энтальпией (тепловой реакции ΔH_T^0) и энтропией ΔS_T^0 упрощенным уравнением Гиббса–Гельмгольца

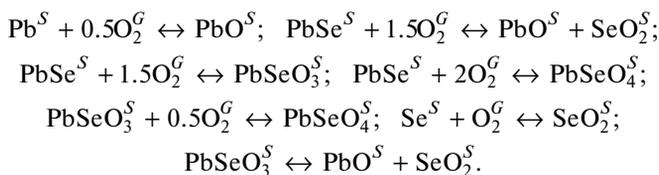
$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0. \quad (2)$$

Если пренебречь различием величин ΔH^0 и ΔS^0 при 298 К и при температуре реакции, то можно положить, что

$$\Delta G_T^0 \cong \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0. \quad (3)$$

С помощью последнего выражения можно вычислить значение ΔG_T^0 с достаточной для ряда случаев точностью.

Термическое окисление селенида свинца в кислородсодержащей среде может быть представлено следующими реакциями:



Здесь S и G в верхнем индексе выражают агрегатные состояния вещества в твердом и газообразном виде.

Если воспользоваться опубликованными в работе [29] данными о стандартных значениях энтропии и энтальпии, участвующих в реакциях элементов соединений (табл. 1), то можно рассчитать ΔG_T^0 для этих реакций.

Мы не можем однозначно утверждать о существовании термодинамического равновесия в изучаемых системах, поскольку, во-первых, эти системы являются открытыми, во-вторых, они существенно ограничены кинетическими факторами, в-третьих, все перечисленные реакции идут только при повышенных температурах. Тем не менее, мы все же можем воспользоваться значением ΔG_T^0 для получения предварительной информации о возможности протекания тех или иных реакций.

Производя расчеты, необходимо учитывать то, что соединения могут претерпевать фазовые переходы. Например, при температуре 550°C (при этой температуре окислились образцы, полученные методом химического сдвига) диоксид селена переходит в газовую фазу, а это приводит к включению в термодинамические уравнения теплоты

Таблица 1. Участвующие в реакции окисления константы фаз

Фаза	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль К)
O_2^G	0	205.0
Pb^S	0	64.8
PbO^S	-217.6	68.7
Se^S	-225.5	66.8
$PbSe^S$	-99.2	102.5
$PbSeO_3^S$	-532.6	135.4
$PbSeO_4^S$	-609.2	160.4

Таблица 2. Значения ΔG_T^0 для реакций окисления

Фаза	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{823}^0 , кДж/моль
$PbSe^S + 1.5O_2^G \leftrightarrow PbO^S + SeO_2^S$	-262.0	-241.2
$PbSe^S + 1.5O_2^G \leftrightarrow PbSeO_3^S$	-351.2	-206.3
$PbSe^S + 2O_2^G \leftrightarrow PbSeO_4^S$	-404.8	-219.5
$PbSeO_3^S + 0.5O_2^G \leftrightarrow PbSeO_4^S$	-69.2	-38.7
$PbSeO_3^S \leftrightarrow PbO^S + SeO_2^S$	89.4	-34.9

соответствующего фазового перехода. К тому же энтропия газовой фазы существенно выше, чем жидкой или твердой (а при повышенных температурах вклад энтропии в ΔG_T^0 сравним с вкладом энтальпии) фаз.

Обработка исходной шихты осуществлялась по методике, описанной в работах [17–19], основные технологические этапы которой приводят к удалению из шихты примесей. С учетом этого можно считать используемый для окисления селенид свинца свободным от примесей свинца и селена, а, соответственно, и протекание реакций 1 и 6 на поверхности зерен маловероятным. Для реакций 3–5 ΔG_T^0 рассчитывали по приведенной выше схеме. Реакции 2 и 7 проходят с участием SeO_2^S , для них были использованы значения $\Delta G_{SeO_2}^0$ в интервале температур 595–1027 К [17].

Полученные значения ΔG_T^0 для двух температур (298 и 823 К) приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что термодинамически наиболее благоприятны первые три процесса, причем с ростом температуры величина ΔG_T^0 , изначально сильно различающаяся для всех трех реакций, постепенно выравнивается, что связано с увеличением вклада энтропии. Первый и третий процессы можно представить идущими через промежуточную стадию образования селенита с дальнейшим окислением или разложением на два оксида. Если для первой стадии ΔG_T^0 велика (-206 кДж/моль), то для двух других

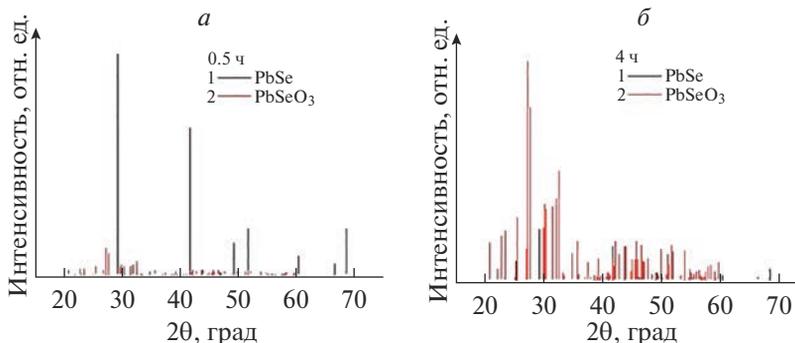


Рис. 1. РФА порошка PbSe (500°C, 0.5 ч) (а), РФА порошка PbSe (500°C, 4.0 ч) (б).

она намного меньше (примерно 35 кДж/моль для одной и для другой), что может объяснить преимущественное образование селенита свинца (PbSeO_3).

Рентгенофазовый анализ (РФА). Определение фазового состава продуктов реакции при окислении селенида свинца в атмосфере сухого воздуха осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в непрерывном режиме при напряжении 25 кВ и силе тока 20 мА. Точность оценки угла при этом составляла 0.001° .

Все порошки для рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновского эмиссионного анализа (метод химического сдвига (ХС)) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) были получены из шихты селенида свинца, измельченного в шаровой вибрационной мельнице Vibrator GM-945В. Размер исследуемых зерен составил 1–2 мкм.

На рис. 1 приведены рентгенограммы порошков PbSe, окисленных при температуре 500°C и временах окисления 0.5 и 4 ч соответственно.

Было 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 наблюдалось одновременное присутствие рентгеновских рефлексов обеих фаз, с тенденцией увеличения фазы PbSeO_3 по мере увеличения времени окисления [17–19].

Фазы, обнаруженные на рентгеновских спектрах идентифицированы с помощью экспериментальных дифрактограмм, находящихся в картотеке ASTM (см. ссылку: X-ray Diffraction Data Cards, ASTM): No. 15-462, 15-471, 21-479 и 24-588 для PbSeO_3 ; № 2-0588 и 6-0354 для фазы PbSe.

На основании наиболее интенсивных рефлексов двух исследуемых фаз PbSe [$2\theta = 29.1^\circ$, плоскость (200)] и PbSeO_3 [$2\theta = 28.0^\circ$, плоскость (200)], полученных при окислении кислородом воздуха порошков PbSe при температурах 500°C и временах окисления 5, 30, 60, 120 и 240 мин соответственно, построены кинетические зависимости окисления. Полученные кривые, представленные на рис. 2 иллюстрируют кинетику изменения объемного соотношения фаз PbSe и PbSeO_3 в зернах исследованных порошков в зависимости от условий термообработки.

Анализ полученных рентгеновских спектров порошков PbSe обработанных при $T = 500^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода позволяет сделать следующие выводы:

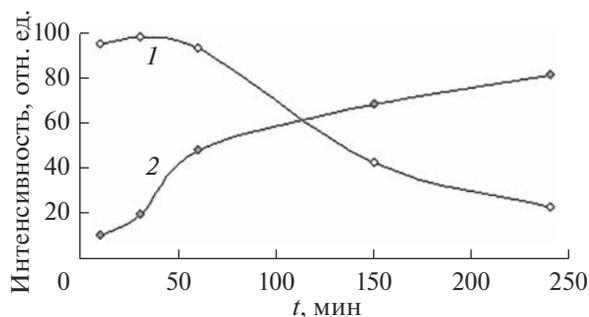


Рис. 2. Кинетические кривые окисления селенида свинца при 500°C согласно данным рентгеновской дифракции: 1 — PbSe и 2 — PbSeO₃.

- 1) Внешняя оболочка зерен в порошках PbSe состоит из фазы PbSeO₃ и образуется начиная с первых мгновений окисления;
- 2) При увеличении температуры обработки содержание фазы PbSeO₃ увеличивается пропорционально уменьшению содержания фазы PbSe;
- 3) После окисления образцы содержат только фазы PbSe и PbSeO₃;
- 4) Существует принципиальная возможность получения полупроводниковых нанокристаллов PbSe в диэлектрической матрице PbSeO₃ контролируемым образом.

Рентгеновский эмиссионный анализ (метод химического сдвига (ХС)). Измерения рентгеновских спектров проводились на спектрометре типа Кошуа в варианте, описанном в [17]. Для получения первичного излучения использовалась рентгеновская трубка, работающая при силе тока 40 мА и напряжении 40 кВ. Изучались смещения линий K_{α_1} , K_{α_2} и K_{β_1} селена (фактически в последнем случае перекрываются две линии (рис. 3) — K_{β_1} и K_{β_3} , но поскольку первая намного интенсивнее второй, то соответствующий сдвиг приписан ей) в зависимости от температуры и длительности окисления PbSe.

В качестве репера был взят элементарный селен. Профиль линий описывался функцией Фойта (сверткой лоренцианы и гауссианы). Для измерений были взяты следующие образцы: PbSe (1) после синтеза в вакууме; PbSe(2) выдержан на воздухе в течение 2 ч при $T = 623$ К; PbSe (3)–PbSe (7) выдержаны на воздухе при $T = 823$ К: PbSe (3) 30 мин, PbSe (4) 10 мин, PbSe (5) 150 мин, PbSe (6) 240 мин, PbSe (7) 25 мин.

Поскольку рентгеновский дифракционный анализ показал, что при окислении образуется PbSeO₃ и образцы представляют собой смесь PbSe и PbSeO₃, были также измерены сдвиги для монокристаллического PbSe. Полученные результаты представлены в табл. 3, а сам метод оценки эффективных зарядов селена Q_{4p} в процессе окисления PbSe подробно описан в работе [17].

По этим данным видно, что даже длительная выдержка при температуре 350°C не приводит к заметному окислению образца PbSe (2), напротив, уже после 10 мин выдержки при температуре 550°C образца PbSe (3) количество окисленной фазы вполне измеримо.

Следует отметить, что отрицательные сдвиги соответствуют увеличению электронной плотности на селене по сравнению с нейтральным атомом, потеря же электронов соответствует смещению значения ХС в положительную область. Сдвиги на дублете $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ совпадают, сдвиг на K_{β_1} следует той же тенденции вследствие родственности переходов ($K_{\alpha_1}: 2_{p_{3/2}} \rightarrow 1_{s_{1/2}}$ и $K_{\beta_1}: 3_{p_{3/2}} \rightarrow 1_{s_{1/2}}$), а большие по абсолютному значению

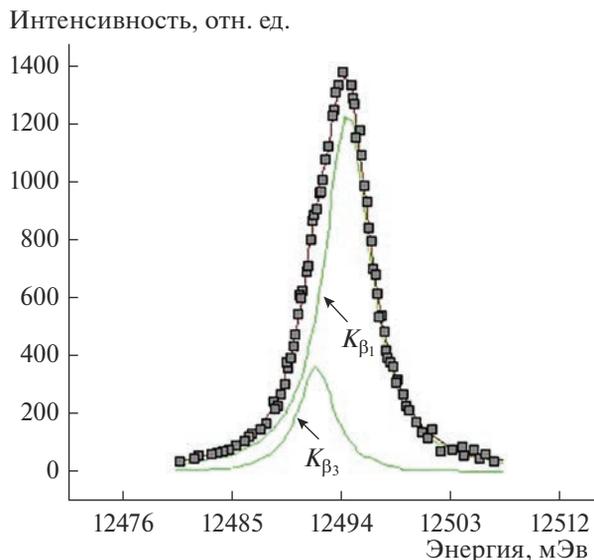


Рис. 3. Двойной спектральный дублет K_{β_1} и K_{β_3} .

сдвиги на K_{β_1} , видимо, связаны с тем, что начальный уровень для этой линии расположен ближе к валентной зоне и сильнее чувствует ее изменения.

Принимая во внимание результаты рентгеновской дифракции образцов, указывающие на то, что в изучаемой системе образуется только селенит свинца, и с использованием значения ХС для чистого селенита была рассчитана зависимость степени окисления PbSe от времени. В качестве значения ХС для чистого селенита было взято среднее арифметическое ранее измеренных ХС для соединений, содержащих селенит-анион: $\delta(\text{CdSeO}_3-\text{Se}^0) = 284 \pm 12$ эВ и $\delta(\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3-\text{Se}^0) = 300 \pm 10$ эВ; близость указанных значений позволяет говорить о слабой зависимости ХС селена в селенит-анионе от катиона. Результаты расчета представлены в табл. 4.

Представленные в табл. 4 результаты хорошо согласуются с данными рентгеновской дифрактометрии (рис. 2). Расчет окисленной доли можно проводить независимо по двум линиям, но, несмотря на различия в численном значении ХС, картина в одном и другом случае должна быть одинакова (что связано с приблизительным равенством сдвигов для K_{α_1} и K_{α_2}), поэтому все расчеты велись по эффектам на K_{α_1} линии, поскольку для нее минимальны ошибки.

Таблица 3. Химические сдвиги (мЭв) и оценка эффективных зарядов селена Q_{4p}

	PbSe _{cryst}	PbSe (1)	PbSe (2)	PbSe (3)	PbSe (4)	PbSe (5)	PbSe (6)	PbSe (7)
K_{α_1}	-44	-54	-46	163	11	199	221	109
K_{α_2}	-	-57	-34	161	26	194	218	125
K_{β_1}	-	-86	-79	191	-	246	-	-
Q_{4p}	-0.35	-0.35	0.35	0.88	0.11	1.11	1.15	0.69

Таблица 4. Зависимость состояния окисления PbSe от времени

Время, мин	PbSe (1)	PbSe (4)	PbSe (7)	PbSe (3)	PbSe (5)	PbSe (6)
		0	10	25	30	150
x в формуле $\text{PbSeO}_x (\pm 0.1)$	0	0.6	1.4	1.9	2.2	2.4
Процент окисленной фазы (± 3)	0	20	47	63	73	80

На основании представленных результатов можно видеть две характерные кинетические области изменения селенида свинца: 1) область резкого возрастания доли окисленной формы, причем зависимость ее содержания от времени практически линейная; 2) область значительного уменьшения скорости реакции, в которой доля окисленной формы постепенно достигает предельного значения порядка восьмидесяти процентов.

В связи с этим возникают следующие вопросы: во-первых, чем обусловлено резкое снижение скорости реакции, во-вторых, почему окисление идет не до конца.

Можно предположить, что при содержании окисленной доли более 60% изменение преобладающей фазы приводит к смене механизма окисления или по крайней мере к существенному торможению процесса, вследствие чего наблюдается неполное окисление.

Проводимость на постоянном токе (ППТ). Исследованы изменения сопротивления поликристаллических пленок и спрессованных таблеток в интервале температур 298–498 К в атмосфере сухого воздуха.

Исследовались образцы двух видов – пленки толщиной 1 мкм и площадью $1 \times 2 \text{ мм}^2$ и прессованные таблетки диаметром 8 мм 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.

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 PbSeO_3 и плавному возрастанию сопротивления материала по мере окисления.

Кроме представленных методов исследования проведены также исследования *инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье диффузного отражения (DRIFTS)*, *проводимости на постоянном токе (ППТ)*, *электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС)*, *ядерного магнитного резонанса (ЯМР)*, и на основании полученных результатов сделаны выводы.

Результаты более ранних работ авторов, связанные с окислением PbSe и частично изложенные в настоящей статье, находят поддержку и процитированы в публикациях коллег [30–41].

Так, в работе [30] показано, что при пассивировании модифицированных квантовыми точками пленок PbSe триметиламином, образуются продукты окисления PbO , SeO_2 и PbSeO_3 , которые по составу совпадают с более ранними результатами авторов настоящей статьи [17], связанных с термическим окислением.

В других работах [31, 34], отжиг тонких пленок PbSe, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией на подложках Si с ориентацией (111) в атмосфере кислорода при различных температурах и времени объяснен с помощью работ авторов настоящей статьи [17, 42], а пассивирующим слоем в этом случае является PbSeO_3 .

В работе [31] авторами также обнаружено значительное увеличение интенсивности фотолюминесценции в отожженных пленках PbSe, которое может быть связано с ре-

комбинацией носителей заряда на интерфейсе пленки PbSe, образованном пассивированным слоем PbSeO₃.

В работе [32] был предложен сравнительно простой но эффективный способ стабилизации неустойчивых нанокристаллов PbSe на воздухе в течение нескольких дней с помощью постсинтетической обработки раствором NaI в метаноле с олеатом свинца(II) (который является химическим соединением соли свинца и олеиновой кислоты с формулой Pb(C₁₇H₃₃COO)₂). Здесь же показано, что механизм окисления нанокристаллов PbSe может быть объяснен с помощью технологических подходов авторов настоящей статьи [17].

Модель механизма фотопроводимости в отожженных поликристаллических пленках PbSe, рассмотренная в работе [33], может зависеть от свойств границы зерен, которые изучены ранее в работе авторов настоящей статьи [43].

Использование структурных и спектральных методов анализа, представленных в работе [35] позволило получить данные элементного и фазового состава пленок Pb–Se, полученных методом твердофазного синтеза. Здесь так же, как и в более ранних работах авторов настоящей статьи [44, 45] подтверждено, что исследуемые образцы в основном содержат две фазы PbSe и PbSeO₃.

В работе [36] были исследованы пленки PbSe, выращенные молекулярно-лучевой эпитаксией, которые в дальнейшем отожжены в квазизамкнутой среде без дополнительного доступа кислорода. С увеличением температуры отжига происходило увеличение количества пиков дифракции, наблюдаемых на рентгеновских спектрах. Как отмечается в работе, эти данные хорошо совпадают с результатами более ранних работ авторов настоящей статьи [17] и подтверждают важную роль кислорода при образовании дефектов и дислокаций, способствуя улучшению электрических и других свойств пленок.

Исходные тонкие пленки PbSe, полученные методом гидрохимического синтеза, но не обладающие фоточувствительностью, были исследованы в работе [37]. Для проведения сенсibilизации к ИК-излучению их в дальнейшем термически обрабатывали на воздухе. Изучено влияние условий термообработки на темновое сопротивление и вольтовую чувствительность пленок PbSe. В зависимости от условий термосенсibilизации свойства слоев изменялись в широком диапазоне. Основные результаты, связанные с методикой сенсibilизации пленок PbSe были объяснены с помощью более ранних технологических подходов авторов настоящей статьи [42].

В работе [38] исследовались поликристаллические пленки PbSe после активационного отжига в атмосфере кислорода. Как отмечено в работе, механизм окисления поликристаллических работ полностью согласуется с более ранними представлениями авторов настоящей статьи [42].

В работе [39] представлены результаты исследований полупроводниковых пленочных систем Pb–Se полученными методом твердотельного синтеза. Результаты исследования спектра отражения при температурах 300 К и 373 К показали, что нагревание приводит к увеличению коэффициента отражения в видимой области спектра. Этот результат в статье объясняется образованием новой фазы селенита свинца (PbSeO₃) с помощью ссылки [45] авторов настоящей статьи.

Нанокристаллы PbSe, привлекая широкое внимание благодаря разнообразию потенциальных применений, тем не менее, нуждаются в стабилизации из-за наблюдающихся деградационных явлений и нежелательных изменений электронных свойств на воздухе [40]. Для более подробного изучения и понимания этих свойств в работе проведена термическая обработка нанокристаллов PbSe на воздухе и для диагностики использована просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Отмечено, что хемосорбция кислорода может приводить к росту оксидного слоя на поверхности нанокристаллов PbSe, на которой могут протекать сложные химические процессы

окисления, а кинетика окисления может быть объяснена таким же образом, как это представлено в ссылке [17] авторов настоящей статьи.

В работе [41] изучалась структурная эволюция кубической суперрешетки PbSe, имеющий диаметр 6.6 нм, при нагревании на воздухе от комнатной температуры до 350°C с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР). При нагревании от комнатной температуры до 110°C устойчивость кубической решетки сохранялась, но при превышении этой температуры суперрешетка PbSe начинала разлагаться, сначала теряя длинный поступательный порядок, а затем локальный позиционный порядок. При температурах, превышающих 168°C, нанокристаллы спекались и окислялись, превращаясь в нанодеревья PbSeO₃. Данный механизм окисления процитирован в этой работе и ранее подробно описан авторами настоящей статьи [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена структурная эволюция кубической фазы PbSe путем окисления кислородом воздуха и образование упорядоченной моноклинной фазы PbSeO₃.

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 предрасполагают к изготовлению на его основе чувствительных сенсорных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. 060906. P. 1–16.
2. 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. 71. № 1. P. 1–8.
3. 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. 14567. P. 1–15.
4. Kyvatkovskii O.E. Point Defects in Ferroelectrics with Perovskite Structure // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2010. V. 74. № 9. P. 1190–1197.
5. 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 ABO₃-Type Perovskite Ferroelectrics // *Crystals.* 2020. V. 10. 434. P. 1–12.
6. Tyunina M. Oxygen Vacancies in Perovskite Oxide Piezoelectrics // *Materials.* 2020. V. 13. 5596. P. 1–11.

7. 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. 1576. P. 1–15.
8. Olkhova A.A., Patrikeeva A.A., Sergeev M.M. Electrical and Optical Properties of Laser-Induced Structural Modifications in PbSe // *Films. Appl. Sci.* 2022. V. 12. 10162.
9. Thambidurai M., Jang Y., Shapiro A., Yuan G., Xiaonan H., Xuechao Y., Wang Q.J., Lifshitz E., Demir H.V., Dang C. High performance infrared photodetectors up to 2.8 μm wavelength based on lead selenide colloidal quantum dots // *Optical Materials Express*. 2017. V. 7. № 7. P. 2326–2335.
10. Maraeva E., Maximov A., Permiakov N., Moshnikov V. Thermodynamic Analysis and Experimental Study on the Oxidation of PbX (X = S, Se) Nanostructured Layers // *Micromachines*. 2022. V. 13. 1209.
11. Kovalyuk V., Sheveleva E., Auslender M., Goltsman G., Shneck R., Dashevsky Z. Polycrystalline PbTe:In Films on Amorphous Substrate: Structure and Physical Properties // *Materials* 2022. V. 15. P. 8383.
12. Abouelkhair H., Figueiredo P.N., Calhoun S.R., Fredricksen C.J., Oladeji I.O., Smith E.M., Cleary J.W., Peale R.E. Ternary lead-chalcogenide room-temperature mid-wave infrared detectors grown by spray-deposition // *MRS Adv.* 2018. № 3. P. 291–297.
13. Spivak, Y.M. Kononova, I.E. Kononov, P.V. Moshnikov, V.A. Ignat'ev, S.A. The Architectonics Features of Heterostructures for IR Range Detectors Based on Polycrystalline Layers of Lead Chalcogenides // *Crystals*. 2021. V. 11. 1143.
14. Kellermann K., Zimin D., Alchalabi K., Gasser P., Pikhtin N.A., Zogg H. Optically pumped lead-chalcogenide midinfrared lasers on Si substrates // *J. Applied Physics*. 2003. V. 94. № 11. P. 7053–7058.
15. Wang Y., Bai X., Wang T., Yan L., Zhang T., Zhang Y., Yu W.W. Efficient near-infrared light-emitting diodes based on liquid PbSe quantum dots // *Nanotechnology*. 2017. V. 28. № 21.
16. Yuan L., Michaels H., Roy R., Johansson M., Öberg V., Andruszkiewicz A., Zhang X., Freitag M., Johansson E.M.J. Four-Terminal Tandem Solar Cell with Dye-Sensitized and PbS Colloidal Quantum-Dot-Based Subcells // *ACS Appl. Energy Mater.* 2020. № 3. P. 3157–3161.
17. Tomaev V.V., Makarov L.L., Solomennikov A.A., Tikhonov P.A. Oxidation Kinetics of Lead Selenide // *Glass Physics and Chemistry*. 2004. V. 30. № 4. P. 349–355.
18. 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.
19. Tomaev V.V. Ferroelectric Phase Transition in the PbSe + PbSeO₃ Composite // *Glass Physics and Chemistry*. 2009. V. 35. № 6. P. 660–667.
20. Ravich Y.I., Efimova B.A., Smirnov I.A. *Semiconducting Lead Chalcogenides*. N.Y.: Plenum Press, 1970. P. 85–216.
21. Kyatkovskii O.E. Microscopic theory of lattice instability in displacive type ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1994. V. 153. № 1. P. 201–206.
22. Kyatkovskii O.E. On Local-Field Effects in Semiconductors and Dielectrics // *Fizika Tverdogo Tela*. 1985. V. 27. № 9. P. 2673–2682.
23. Kyatkovskii O.E. Dipole-Dipole Interactions in Crystals and Ferroelectric Properties of A⁴B⁶ Compounds // *Fizika Tverdogo Tela*. 1986. V. 28. № 4. P. 983–990.
24. Volkov B.A., Pankratov O.A. Crystal structures and symmetry of the electron spectrum of IV-VI semiconductors // *JETP*. 1978. V. 48. № 10. P. 687–696.
25. Volkov B.A. Pankratov O.A. Electronic structure of point defects in A⁴B⁶ semiconductors // *JETP*. 1984. V. 88. № 1. P. 280–293.
26. Патент 2155830 Российская Федерация, МПК С30В29/46 С30В23/02 С30В23/00. Способ приготовления шихты для получения твердых растворов халькогенидов свинца и олова парофазными методами: № 97111930/12: заявл. 09. 07.1997: опубли. 10.09.2000 / Бестаев М.В., Махин А.В., Мошников В.А., Томаев В.В. 9 с.
27. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1972. 528 с.
28. Колобков Н.А., Самохвалов М.М. Диффузия и окисление полупроводников. М.: Metallurgia, 1975. 456 с.
29. Термические константы веществ. Справочник. Под. Ред. Глушко В.П., М.: Изд. ВИНТИ, 1965–1966.
30. 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. 145812. P. 1–8.
31. 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. 211110. P. 1–3.
32. Peters J.L., van der Bok J.C., Hofmann J.P., and Vanmaekelbergh D. Hybrid Oleate–Iodide Ligand Shell for Air-Stable PbSe Nanocrystals and Superstructures // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 7. P. 5808–5815.

33. *Bi G., Zhao F., Ma J., Mukherjee S., Li D., Shi Z.* Modeling of the Potential Profile for the Annealed Polycrystalline PbSe Film // PIER Online. 2009. V. 5. № 1. P. 61–64.
34. *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.
35. *Разина А.Г., Казаков В.А., Ашмарин А.А., Кочаков В.Д.* Исследование состава пленочной системы Pb–Se и изменений ее структуры под действием температуры // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2018. 20(5–6). С. 129–140.
36. *Yan S., Yang Q., Feng S., Shen J., Yang J., Tang L., Leng C., Zhou D.* Effect of Air Atmosphere Sensitization on Formation of PbSe p–n Junctions for High-Performance Photodetectors // J. Electronic Materials. 2020. V. 49. № 8.
37. *Третьякова Н.А.* Исследование режимов термосенсибилизации пленок селенида свинца, полученных методом гидрохимического синтеза // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 7. С. 14–17.
38. *Dashevsky Z., Kasiyan V., Radovsky G., Shufer E., Auslender M.* Mid-infrared photoluminescence of PbSe film structures up to room temperature // Proc. of SPIE. 2008. V. 7142 71420L-1-12.
39. *Razina A.G.* Thermochromism of the semiconductor film system Pb–Se // IOP Conf. Series: J. Physics: Conf. Series. 2019. V. 20. № 5–6. P. 129–140.
40. *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. № 1. P. 190–199.
41. *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. Nanomater Interfaces. 2011. V. 115. № 4. P. 6397–6404.
42. *Popov V.P., Tikhonov P.A., Tomaev V.V.* Investigation into the Mechanism of Oxidation on the Surface of Lead Selenide Semiconductor Structures // Glass Physics and Chemistry. 2003. V. 29. № 5. P. 494–500.
43. *Tomaev V.V., Miroshkin V.P., Gar'kin L.N., Tikhonov P.A.* Dielectric properties and phase transition in the PbSe + PbSeO₃ composite material // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31. № 6. P. 812–819.
44. *Томашев В.В., Мирошкин В.П., Гарькин Л.Н.* Влияние технологии изготовления двухфазного композита состава PbSe + PbSeO₃ на его сопротивление // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 5. С. 789–794.
45. *Томашев В.В., Мазур А.С., Гревцев А.С.* Исследование процесса термического окисления селенида свинца методами ЯМР и РФА // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 99–105.