

Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новые четырехслойные кластеры $K339 = Tb@18@42@86@192$ и трехслойные кластеры $K147 = Tb@18@42@86$ и $K124 = 0@8@26@90$ в кристаллической структуре $Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}-cF1124$	123
<i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый кластер-прекурсор $K65 = 0@3@20@42$ для самосборки кристаллической структуры $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}-cP704$	133
<i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	
Влияние добавок индия на кинетику и механизм изотермической объемной кристаллизации стекла As_2Se_3	141
<i>Е. В. Школьников</i>	
Влияние оксида вольфрама на кристаллизационные свойства стекол системы $V_2O_3-La_2O_3-Nb_2O_5$	156
<i>О. А. Богданов, Д. Д. Несмелов, Н. О. Тагильцева</i>	
Парообразование и термодинамические свойства системы NbO_2-TiO_2	163
<i>С. И. Лопатин</i>	
Исследование свойств оксида цинка методом импедансной спектроскопии	170
<i>Е. Ю. Кедрук, А. А. Бобков, Л. В. Гриценко, В. А. Мошников</i>	
Прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе $Al_2O_3-TiO_2-MgO$	180
<i>И. К. Гаркушин, О. В. Лаврентьева, А. М. Штеренберг</i>	
Сравнительные характеристики ксерогелей на основе диоксида циркония, полученных методом совместного осаждения гидроксидов в объеме и микрореакторе со встречными закрученными потоками	189
<i>Н. Ю. Федоренко, Ю. С. Кудряшова, С. В. Мякин, О. А. Шилова, М. В. Калинина, А. В. Здравков, Р. Ш. Абиев</i>	
Высокотемпературная кристаллохимия сульфатов системы $Na_2SO_4-K_2SO_4$	195
<i>О. Ю. Шорец, С. К. Филатов, М. Г. Кржижановская, В. А. Фирсова, Р. С. Бубнова</i>	
Сравнительное исследование физико-химических свойств природной бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения и синтетического монтмориллонита	208
<i>Д. Б. Тагиев, О. Ю. Голубева, С. А. Мамедова, У. А. Мамедова, Н. А. Зейналов, Ю. А. Аликина, Е. Ю. Бразовская</i>	

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Физико-химические свойства стекол системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ с различным содержанием SiO_2	222
<i>М. Ю. Конон, С. В. Столяр, Е. А. Семенова, Л. Ф. Дикая, Л. Н. Куриленко, Н. П. Симоненко, Т. Л. Симоненко</i>	
Удельная электропроводность и электрокинетический потенциал пористых стекол различного состава в растворах 1 : 1-зарядных электролитов при постоянном солевом фоне	229
<i>А. С. Кузнецова, Л. Э. Ермакова, Т. В. Антропова</i>	
Фазовый состав и люминесцентные свойства нанопорошков $Yb^{3+}:(Gd_xY_{1-x})_3Al_5O_{12}$ при изоморфном замещении ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+}	236
<i>Д. В. Булыга, Р. В. Садовничий, К. В. Дукельский, С. К. Евстропьев</i>	

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЕ ЧЕТЫРЕХСЛОЙНЫЕ КЛАСТЕРЫ $K339 = Tb@18@42@86@192$
И ТРЕХСЛОЙНЫЕ КЛАСТЕРЫ $K147 = Tb@18@42@86$ И $K124 = 0@8@26@90$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}-cF1124$**

© 2022 г. В. Я. Шевченко¹, *, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин³

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

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, г. Самара, 443011 Россия

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 30.11.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}-cF1124$ с гигантскими значениями параметров кубической ячейки $a = 28.580 \text{ \AA}$, $V = 23344.61 \text{ \AA}^3$, и пр. группой $Fm-3m$. Установлены 575 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 8. Рассмотрены два варианта самосборки кристаллической структуры из четырехслойных кластеров-прекурсоров $K339 = Tb@18(Fe_{12}Ge_6)@42(Ge_{18}Tb_{24})@86(Ge_{32}Tb_{54})@192(Ge_{72}Fe_{48}Tb_{72})$, и двух трехслойных кластеров $K147 = Tb@18(Fe_{12}Ge_6)@42(Ge_{18}Tb_{24})@86(Ge_{32}Tb_{54})$ и $K124 = 0@8Fe@26(Fe_8Tb_{18})@90(Ge_{42}Tb_{48})$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из новых кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: интерметаллид $Tb_{117}Fe_{52}Ge_{112}-cF1124$, самосборка кристаллической структуры, четырехслойные нанокластеры-прекурсоры $K339 = Tb@18@42@86@192$, трехслойные нанокластеры-прекурсоры $K147 = Tb@18@42@86$ и $K124 = 0@8@26@90$

DOI: 10.31857/S0132665122020068

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах А–В [1, 2] наиболее кристаллохимически сложными структурами с гигантским числом атомов в элементарной кубической ячейке, превышающим 1000, являются кубические интерметаллиды, известные как фазы Самсона $NaCd_2-cF1157$ [3, 4], $Cu_4Cd_3-cF1124$ [5], $Mg_2Al_3-cF1227$ [6].

В работах [7–9] с помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro [10]) проведен геометрический и топологический анализ указанных структур и установлено, что их образование происходит с участием двух различных наноразмерных кластеров. Для интерметаллидов $NaCd_2$ и Mg_2Al_3 установлены икосаэдрический нанокластер $K63 = 1@12@50$ и нанокластер с внутренним полиэдром Фриауфа $K61 =$

= 1@16@44 [7, 8]. Каркасная структура интерметаллида Cu_4Cd_3 формируется с участием трехслойного нанокластера $K139 = 1@16@52@70$ с внутренним полиэдром Фриауфа, и 86-атомного супраполиэдрического кластера $K86$ из восьми связанных по вершинам икосаэдров [9].

Среди тройных интерметаллидов кристаллическая структура с гигантским числом атомов в элементарной ячейке, превышающим 1000, впервые была установлена в 1987 г. для $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ - $cF1124$ [11] и затем в 1991 г. для изоструктурного $\text{Pr}_{117}\text{Co}_{52}\text{Ge}_{112}$ - $cF1124$ [12]. В работе [13] осуществлен синтез и приведены кристаллохимические данные новых интерметаллидов семейства $\text{TR}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ ($\text{TR} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) и интерметаллида $\text{Sm}_{117}\text{Cr}_{52}\text{Ge}_{112}$. В настоящее время известны 5 кристаллохимических семейств $\text{TR}_{117}\text{Cr}_{52}\text{Ge}_{112}$ ($\text{TR} = \text{Nd}$ и Sm), $\text{TR}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ ($\text{TR} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$), $\text{TR}_{117}\text{Co}_{52}\text{Ge}_{112}$ ($\text{TR} = \text{Pr}$ и Sm), $\text{TR}_{117}\text{Ni}_{53-y}\text{Sn}_{112-z}$ ($\text{TR} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) и $\text{TR}_{117}\text{Co}_{52-x}\text{Sn}_{112-y}$ ($\text{TR} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) [1, 2].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ - $cF1124$. Рассмотрены два варианта самосборки кристаллической структуры с участием четырехслойных нанокластеров-прекурсоров $K339$ и трехслойных кластеров-прекурсоров $K147$ и $K124$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Работа продолжает исследования [7–9, 14–20] 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 *TorosPro* [10]. 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 в 3D-сетках приведены в табл. 1, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы, приведен в работах [7–9].

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{58}\text{Ge}_{112}$ - $cF1124$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [14–20]. 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 микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллографические данные $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{58}\text{Ge}_{112}$ - $cF1124$

Пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (но. 225) характеризуется позициями с симметрией: $m\bar{3}m$ ($4a, 4b$), $\bar{4}3m$ ($8c$), mmm ($24d$) и др.

Таблица 1. Локальное окружение атомов Fe, Ge, Tb в структуре Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂ и значения их координационных последовательностей

Атом	Окружение	Координационные последовательности N_1-N_5
Fe1	2Fe + 5Ge + 5Tb	12 51 107 195 341
Fe2	1Fe + 3Ge + 6Tb	10 43 103 202 362
Fe3	4Fe + 3Ge + 5Tb	12 41 95 200 333
Fe4	4Fe + 6Tb	10 51 137 248 409
Ge1	1Fe + 8Tb	9 49 115 218 337
Ge2	1Ge + 9Tb	10 51 112 218 355
Ge3	1Ge + 9Tb	10 57 145 226 378
Ge4	3Fe + 3Ge + 4Tb	10 46 98 189 319
Ge5	1Fe + 2Ge + 7Tb	10 50 116 203 346
Ge6	4Fe + 1Ge + 5Tb	10 38 93 189 321
Ge7	4Fe + 2Ge + 5Tb	11 47 99 191 320
Ge8	1Fe + 1Ge + 7Tb	9 50 113 221 375
Ge9	3Fe + 3Ge + 6Tb	12 49 107 186 334
Tb1	3Fe + 7Ge + 7Tb	17 51 119 229 381
Tb2	2Fe + 7Ge + 5Tb	14 51 121 218 344
Tb3	2Fe + 6Ge + 6Tb	14 52 125 225 364
Tb4	7Ge + 8Tb	15 58 131 240 388
Tb5	4Fe + 5Ge + 6Tb	15 53 127 253 387
Tb6	4Fe + 5Ge + 8Tb	17 61 146 270 414
Tb7	12Fe + 10Ge	22 40 100 202 286
Tb8	12Fe + 6Ge6	18 42 86 192 344

Для атомов Tb установлены значения координационных чисел КЧ = 14 (2 атома), 15 (2 атома), 17 (2 атома), 18 и 22, для атомов Fe = 10 (2 атома) и 12 (2 атома) и атомов Ge = 9 (2 атома), 10 (5 атомов) и 11 (табл. 1).

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. Установлены 575 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 3 до 8 (табл. 2). Число вариантов разложения на кластерные подструктуры с числом выделенных кластеров, равным 3, 4, 5, 6, 7 и 8, составило 11, 33, 92, 156, 170, 114.

Рассмотрим два основных варианта самосборки кристаллической структуры: первый – из четырехслойных кластеров-прекурсоров $K339 = Tb@18@42@86@192$ (рис. 1, табл. 3) и второй – из трехслойных кластеров $K147 = Tb@18@42@86$ (рис. 1, табл. 4) и трехслойных кластеров $K124 = 0@8@26@90$ (рис. 2, табл.5) с максимальной симметрией $m-3m$.

Таблица 2. Варианты кластерного представления кристаллической структуры Tb₁₁₇Fe₅₂Ge₁₁₂. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров обозначены ZA1 и ZA2

Три структурные единицы

Tb8(4)(1@18@42@86@192) Tb7(1)(1@22) Fe2(0)(1)
 Tb8(4)(1@18@42@86@192) Tb7(1)(1@22) Fe2(1)(1@10)
 Tb8(4)(1@18@42@86@192) Fe2(0)(1) Ge4(1)(1@10)
 Tb8(4)(1@18@42@86@192) Fe2(1)(1@10) Ge4(1)(1@10)
 Tb8(3)(1@18@42@86) Tb7(1)(1@22) Tb5(1)(1@15)
 Tb8(2)(1@18@42) Tb7(2)(1@22@40) Tb5(1)(1@15)
 Tb8(3)(1@18@42@86) Tb7(2)(1@22@40) Tb5(1)(1@15)
 Tb8(3)(1@18@42@86) Ge4(1)(1@10) Tb5(1)(1@15)
 Tb8(3)(1@18@42@86) Ge7(1)(1@11) Tb5(1)(1@15)
 ZA1(4b)(3)(0@8@26@90) Tb8(2)(1@18@42) Tb7(2)(1@22@40)

4 структурных единицы

Tb8(1)(1@18) Tb7(2)(1@22@40) Fe2(1)(1@10) Tb4(1)(1@15)
 Tb8(2)(1@18@42) Tb7(2)(1@22@40) Fe2(1)(1@10) Tb4(1)(1@15)
 Tb8(2)(1@18@42) Tb7(1)(1@22) Ge9(1)(1@12) Tb5(1)(1@15)
 Tb8(2)(1@18@42) Tb7(1)(1@22) Tb5(1)(1@15) Ge5(1)(1@10)
 Tb8(2)(1@18@42) Ge4(1)(1@10) Ge9(1)(1@12) Tb5(1)(1@15)
 Tb8(2)(1@18@42) Ge4(1)(1@10) Tb5(1)(1@15) Ge5(1)(1@10)
 Tb8(2)(1@18@42) Ge9(1)(1@12) Ge7(1)(1@11) Tb5(1)(1@15)
 Tb8(2)(1@18@42) Ge7(1)(1@11) Tb5(1)(1@15) Ge5(1)(1@10)
 ZA1(4b)(3)(0@8@26@90) Tb8(2)(1@18@42) Tb7(1)(1@22) Ge9(1)(1@12)
 ZA1(4b)(3)(0@8@26@90) Tb8(2)(1@18@42) Tb7(1)(1@22) Ge5(1)(1@10)
 ZA1(4b)(3)(0@8@26@90) Tb8(2)(1@18@42) Ge4(1)(1@10) Ge9(1)(1@12)
 ZA1(4b)(3)(0@8@26@90) Tb8(2)(1@18@42) Ge4(1)(1@10) Ge5(1)(1@10)
 ZA1(4b)(3)(0@8@26@90) Tb8(2)(1@18@42) Ge9(1)(1@12) Ge7(1)(1@11)

8 структурных единиц

ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(2)(0@8@26) Tm8(1)(1@18) Tm7(1)(1@22) Ge3(1)(1@10) Ge9(1)(1@12)
 Ge1(1)(1@9) Ge8(0)(1)
 ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(2)(0@8@26) Tm8(1)(1@18) Tm7(1)(1@22) Ge3(1)(1@10) Ge9(1)(1@12)
 Ge1(0)(1) Ge8(0)(1)
 ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(2)(0@8@26) Tm8(1)(1@18) Tm7(1)(1@22) Ge3(0)(1) Ge9(1)(1@12)
 Ge1(1)(1@9) Ge8(0)(1)
 ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(2)(0@8@26) Tm8(0)(1) Tm7(1)(1@22) Ge3(1)(1@10) Ge9(1)(1@12)
 Ge1(1)(1@9) Ge8(0)(1)
 ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(2)(0@8@26) Tm8(1)(1@18) Tm7(1)(1@22) Ge3(1)(1@10) Ge9(1)(1@12)
 Ge1(0)(1) Ge8(1)(1@9)
 ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(1)(0@8) Tm8(1)(1@18) Tm7(1)(1@22) Ge3(1)(1@10) Ge9(0)(1)
 Ge1(0)(1) Ge8(1)(1@9)
 ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(2)(0@8@26) Tm8(1)(1@18) Tm7(1)(1@22) Ge3(0)(1) Ge9(1)(1@12)
 Ge1(0)(1) Ge8(1)(1@9)
 ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(1)(0@8) Tm8(1)(1@18) Tm7(1)(1@22) Ge3(0)(1) Ge9(1)(1@12)
 Ge1(0)(1) Ge8(1)(1@9)
 ZA2(24d)(1)(0@12) ZA1(4b)(1)(0@8) Tm8(1)(1@18) Tm7(1)(1@22) Ge3(1)(1@10) Ge9(1)(1@12)
 Ge1(0)(1) Ge8(1)(1@9)

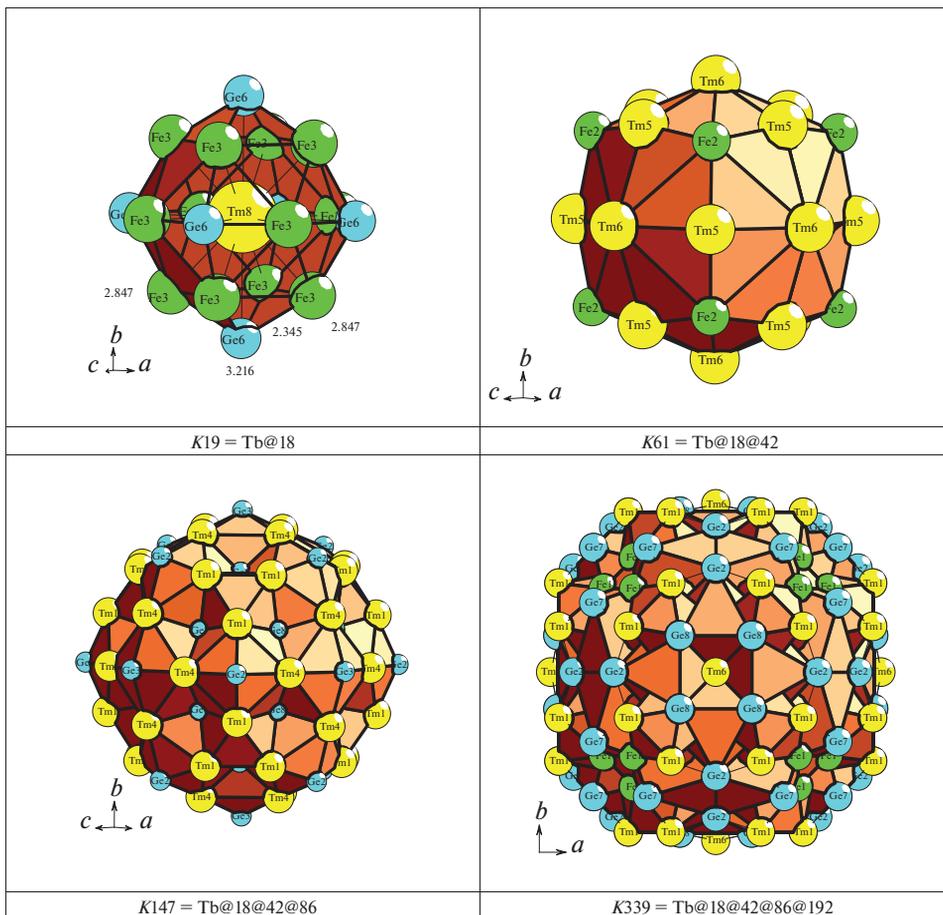


Рис. 1. Кластерные структуры $K19$, $K61$, $K147$ и $K339$. Здесь и далее длины связей указаны в Å.

Вариант 1. Четырехслойный кластер-прекурсор $K339$ с центром в позиции $4a$ характеризуется внутренним 19-атомным полиэдром $Tb@18(Fe_{12}Ge_6)$, 42 атомами $Ge_{18}Tb_{24}$ во второй оболочке, 86 атомами в третьей оболочке $Ge_{32}Tb_{54}$ и 192 атомами в четвертой оболочке $Ge_{72}Fe_{48}Tb_{72}$ (табл. 3). Кластеры-прекурсоры $K339$ формируют слой, в пустотах которого расположены атомы-спейсеры Fe и Tb (рис. 3).

Вариант 2. Трехслойный нанокластер $K124 = 0@8Fe@26(Fe_8Tb_{18})@90(Ge_{42}Tb_{48})$ с центром в позиции $4b$ характеризуется внутренним 8-атомным полиэдром $0@8Fe$, 26 атомами Fe_8Tb_{18} во второй оболочке и 90 атомами в третьей оболочке $Ge_{42}Tb_{48}$ (рис. 2). Другой трехслойный нанокластер $K147 = Tb@18(Fe_{12}Ge_6)@42(Ge_{18}Tb_{24})@86(Ge_{32}Tb_{54})$ с центром в позиции $4a$ характеризуется внутренним 19-атомным полиэдром $Tb@18(Fe_{12}Ge_6)$, 42 атомами $Ge_{18}Tb_{24}$ во второй оболочке и 86 атомами в третьей оболочке $Ge_{32}Tb_{54}$ (рис. 4). В пустотах каркаса из связанных кластеров $K124$ и $K147$ расположены полиэдрические кластеры $K23 = Tb@22(Fe_{12}Ge_{10})$ в позиции $8c$ с симметрией $m-3m$.

Таблица 3. Нанокластер K339. Атомы, формирующие внутренний полиэдр 1@18, 42-, 86- и 192-атомную оболочку

Нанокластер K339			
Полиэдр 1@18	42-атомная оболочка	86-атомная оболочка	192-атомная оболочка
1 Tb8	12 Ge1	24 Ge5	24 Fe1
12 Fe3	6 Ge3	8 Ge9	24 Fe4
6 Ge6	24 Tb3	24 Tb2	24 Ge2
		24 Tb4	24 Ge7
		6 Tb6	24 Ge8
			48 Tb1
			24 Tb5
18 вершин, 48 ребер, 32 граней	42 вершины, 120 ребер, 80 граней	86 вершин, 228 ребер, 144 грани	192 вершин, 492 ребер, 302 граней

Всего 339 атомов

Таблица 4. Нанокластер K124. Атомы, формирующие внутренний полиэдр 0@8, 26- и 90-атомную оболочку

Нанокластер K124		
Полиэдр 0@8	26-атомная оболочка	90-атомная оболочка
1 ZA1 (4b)	8 Fe2	12 Ge2
8 Fe4	12 Tb5	6 Ge3
	6 Tb6	24 Ge8
		24 Tb1
		24 Tb4
8 вершин, 12 ребер, 6 граней	26 вершины, 48 ребер, 24 граней	90 вершин, 240 ребер, 152 граней

Всего 124 атома

Таблица 5. Трехслойный кластер K147. Атомы, формирующие внутренний полиэдр 1@18, 42- и 86-атомную оболочку

Кластер K147		
Полиэдр 1@18	42-атомная оболочка	86-атомная оболочка
1 Tb8	12 Ge1	24 Ge5
12 Fe3	6 Ge3	8 Ge9
6 Ge6	24 Tb3	24 Tb2
		24 Tb4
		6 Tb6
18 вершин, 48 ребер, 32 граней	42 вершины, 120 ребер, 80 граней	86 вершин, 228 ребер, 144 грани

Всего 147 атомов

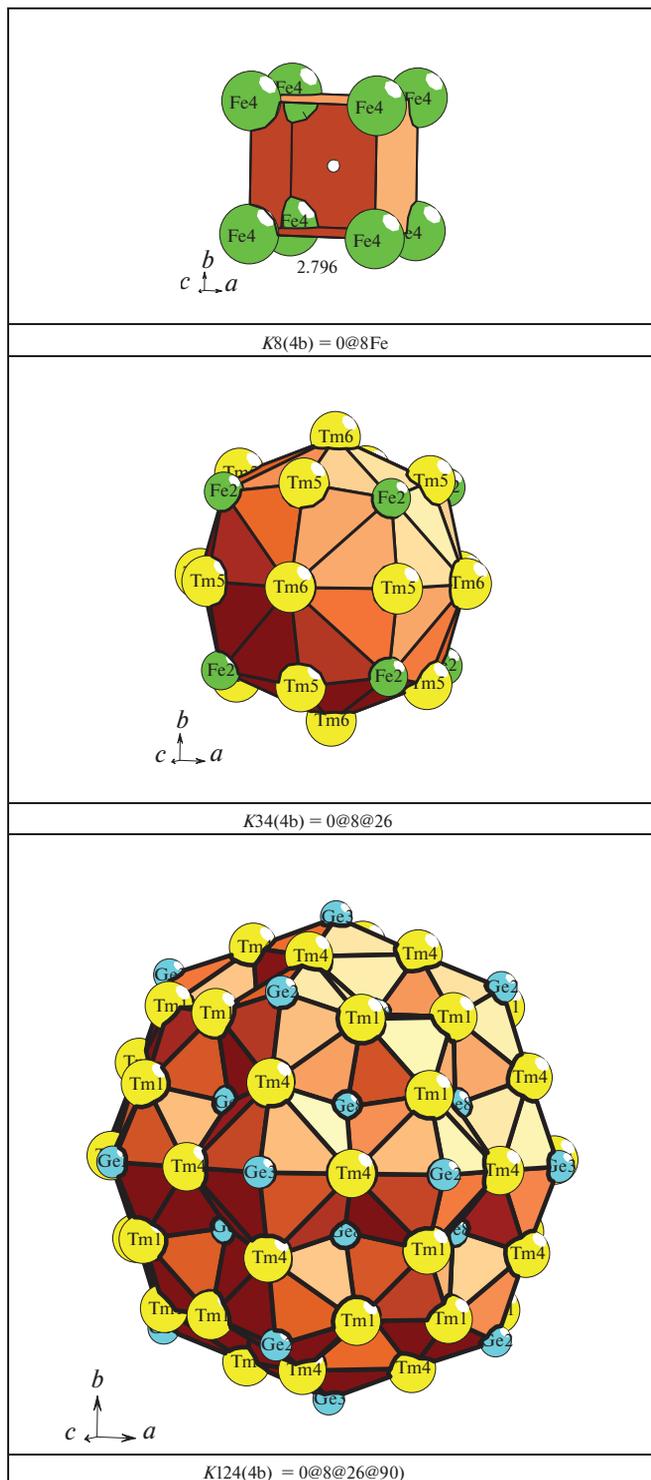


Рис. 2. Кластерные структуры K8, K34, и K124.

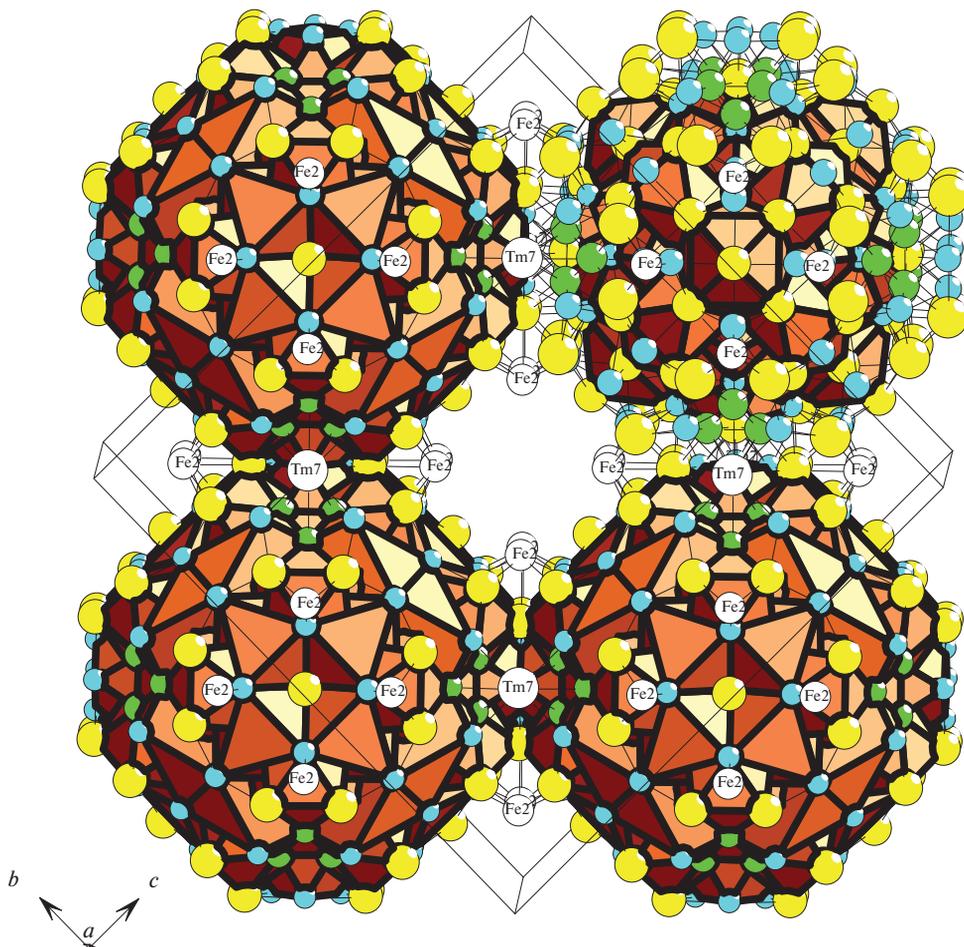


Рис. 3. Слой из четырехслойных кластеров K339. В пустотах расположены атомы-спейсеры Fe и Tb.

**Самосборка кристаллической структуры $Tb_{117}Fe_{58}Ge_{112}$ -cF1148
из кластеров K147 и K124**

Первичная цепь. Самосборка первичных цепей происходит при связывании кластеров K147 с K124 в направлении [100] (рис. 4). Расстояние между центрами кластеров соответствует половине длины вектора трансляции $a/2 = 28.58 \text{ \AA}/2 = 14.29 \text{ \AA}$.

Самосборка слоя. Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей в плоскости (001). На этой стадии в пустотах микрослоя происходит локализация кластеров $K23 = Tb@22(Fe_{12}Ge_{10})$ (рис. 4). Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей в направлениях [100] и [010] соответствует длинам векторов $a/2 = b/2 = 14.29 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении [001]. Расстояние между микрослоями определяет длину вектора трансляции $c/2 = 14.29 \text{ \AA}$.

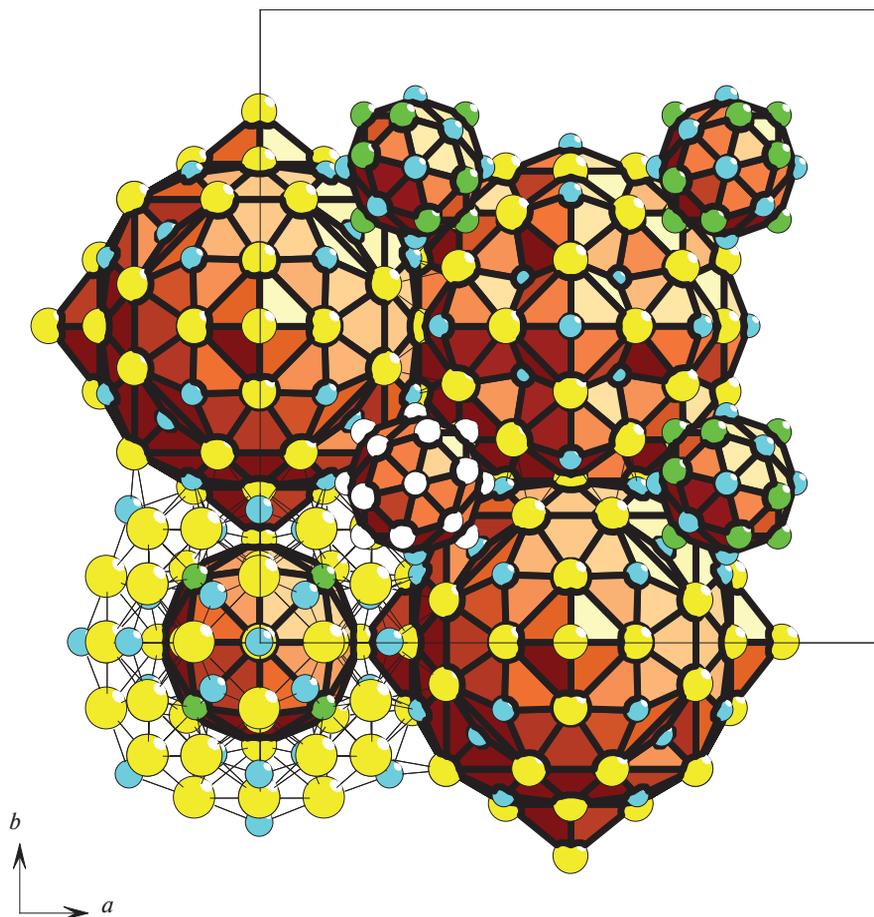


Рис. 4. Слой из трехслойных кластеров $K124$ и $K147$. В пустотах расположены полиэдры-спейсеры $K23 = \text{Tb@22} (\text{Fe}_{12}\text{Ge}_{10})$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{58}\text{Ge}_{112}\text{-}cF1148$. Рассмотрены два варианта самосборки кристаллической структуры из четырехслойных кластеров-прекурсоров $K339 = \text{Tb@18@42@86@192}$, и трехслойных кластеров-прекурсоров $K147 = \text{Tb@18@42@86}$ и $K124 = 0@8@26@90$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Нанокластерный анализ и моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

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. *Samson S.* Crystal structure of NaCd_2 // *Nature (London)*. 1962. V. 195. № 4838. P. 259–262.
4. *Samson S.* A method for the determination of complex cubic metal structures and its application to the solution of the structure of NaCd_2 // *Acta Cryst.* 1964. V. 17. P. 491–495.
5. *Samson S.* The crystal structure of the intermetallic compound Cu_4Cd_3 // *Acta Cryst.* 1967. V. 23 P. 586–600.
6. *Samson S.* The crystal structure of the phase $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ // *Acta Cryst.* 1965. V. 19. P. 401–413.
7. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D. M.* Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β , β' - Mg_2Al_3 polymorphs // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 4. P. 1811–1818.
8. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Intermetallic compounds of the NaCd_2 family perceived as assemblies of nanoclusters // *Struct. Chem.* 2009. V. 20. № 6. P. 975–982.
9. *Blatov V.A., Ilyushin G.D.* New Method for Computer Analysis of Complex Intermetallic Compounds and Nanocluster Model of the Samson Phase Cd_3Cu_4 // *Crystallogr. Rep.* 2010. V. 55. № 7. P. 1100–1105.
10. *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.
11. *Печарский В.Л., Бодак О.И., Бельский В.К.* Кристаллическая структура $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ // *Кристаллография*. 1987. Т. 32. С. 334–338.
12. *Федина М.Ф., Бодак О.И., Печарский В.К.* Взаимодействия в системе Pr–Co–Ge system // *Известия АН. Неорганические материалы*. 1991. Т. 27. С. 918–920.
13. *Morozkin A.V., Seropegin Y.D., Portnoy V.K., Sviridov I.A., Leonov A.V.* New ternary compounds $\text{R}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ (R = Gd, Dy, Ho, Er, Tm) and $\text{Sm}_{117}\text{Cr}_{52}\text{Ge}_{112}$ of the $\text{Tb}_{117}\text{Fe}_{52}\text{Ge}_{112}$ -type structure // *Materials Research Bulletin*. 1998. V. 33. № 6. P. 903–908.
14. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Two-Layer Nanocluster Precursors $\text{K64} = 0@8(\text{Sn4Ba4})@56(\text{Na4Sn52})$ and $\text{K47} = \text{Na}@8\text{Sn16}@2\text{Na30}$ in the Crystal Structure of $\text{Na}_{52}\text{Ba}_4\text{Sn}_{80}\text{-cF540}$ // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. P. 448–454.
15. *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.
16. *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.
17. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Three-Layer Cluster Precursor $\text{K136} = 0@2\text{Zn}_{12}@32(\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{12})@92(\text{Zr}_{17}\text{Zn}_{80})$ and a New Two-Layer Cluster Precursor $\text{K30} = 0@2\text{Zn}_6@2\text{Zn}_{24}$ in the Crystal Structure of $\text{Zr}_6\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{128}\text{-cP154}$ // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. № 6. P. 455–460.
18. *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. № 2. P. 202–210.
19. *Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: 124-Atom Cluster $0@12@32@80$ and 44-Atom Cluster $0@12@32$ for the Self-Assembly of $\text{Li}_{48}\text{Na}_{80}\text{Ga}_{332}\text{-oF920}$ Crystal Structure // *Crystallography Reports*. 2019. V. 64. № 6. P. 857–861.
20. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of Cluster Crystal Structure Self-Assembly for Metal Oxides: $\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{-mP56}$, $\text{Rb}(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-oP30}$, $\text{Cs}(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-oP60}$, $\text{Rb}_3(\text{Rb}_4)\text{Cs}_{11}\text{O}_3\text{-oP84}$, $(\text{Cs}_4)(\text{Cs}_6)(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{-hP24}$, $\text{Rb}_9\text{O}_2\text{-mP22}$, $(\text{Rb}_3)(\text{Rb}_9\text{O}_2)\text{-hP28}$, and $(\text{Rb}_2\text{O})_3(\text{Rb}_{13})\text{-cF176}$ // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. № 12. P. 1590–1598.

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЙ КЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР $K65 = 0@3@20@42$ ДЛЯ САМОСБОРКИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Sc_9Mg_8Zn_{600-cP704}$**

© 2022 г. В. Я. Шевченко¹, *, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин³

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

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, г. Самара, 443011 Россия

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

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

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

После доработки 30.11.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен комбинаторно-топологический анализ и моделирование самосборки кристаллической структуры $Sc_9Mg_8Zn_{600-cP704}$ (пр. гр. $Pa-3$ (но. 205), $a = 22.4120\text{Å}$, $V = 11\,257.5\text{Å}^3$). Установлен новый трехслойный каркас-образующий нанокластер $K65 = 0@3@20@42$. В центре нанокластера $K65$ (в позиции $8c$ на оси z) расположено кольцо из 3 атомов Zn внутри додекаэдра Zn_{20} , на поверхности которого формируется 42 атомная оболочка из 12 атомов Sc и 30 атомов Zn. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров $K65$ в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров $K65$, установлены кластеры $K5 = Mg_2Zn_3$ (треугольные бипирамиды) и $K6 = Zn_6$ (гексагональные кольца).

Ключевые слова: интерметаллид $Sc_9Mg_8Zn_{600-cP704}$, нанокластер-прекурсор $K65 = 0@3@20@42$, самосборка кристаллической структуры

DOI: 10.31857/S013266512202007X

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $M-Zn$ с участием 55 атомов металлов M установлено образование 465 интерметаллидов M_xZn_y [1, 2]. В каждой системе $M-Zn$ с $M = Y, Ln$ получено по 10 и более различных интерметаллидов [1, 2]. В системе $Sc-Zn$ получено 5 интерметаллидов (табл. 1, [3–11]), из них интерметаллид $Sc_3Zn_{18-cI184}$ рассматривается как 1/1 кристаллический аппроксимант икосаэдрического квазикристалла [6]. В двойной системе $Sc-Mg$ получен только интерметаллид $MgSc-cP2$ [8] и $Mg_{0.65}Sc_{0.35}-cP2$ [9]. В двойных системах $M-Zn$ наиболее кристаллохимически сложным (и не имеющим аналогов) является интерметаллид $Zn_{171.43}Mg_{100.57}-oS1088$, рассматриваемый в [12] как 3/2-2/1-2/1 кристаллический аппроксимант икосаэдрического квазикристалла.

В тройных системах $MI-M2-Zn$ с участием 58 атомов металлов M установлено образование 791 интерметаллидов [1, 2]. Наиболее кристаллохимически сложным (и не имеющим аналогов) является интерметаллид $Sc_9Mg_8Zn_{600-cP704}$, рассматриваемый

Таблица 1. Кристаллографические данные интерметаллидов

Соединение	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å	$V, \text{Å}^3$	Класс Пирсона	Последовательность Уайкоффа
Система Sc–Zn					
ScZn [3]	<i>Pm-3m</i> (221)	3.350, 3.350, 3.350	37.6	<i>cP2</i>	<i>ba</i>
ScZn ₂ [4]	<i>P6₃/mmc</i> (194)	5.251, 5.251, 8.477	202.4	<i>hP12</i>	<i>hfa</i>
ScZn ₁₂ [5]	<i>I4/mmm</i> (139)	8.814, 8.814, 5.140	399.3	<i>tI26</i>	<i>jifa</i>
Sc ₃ Zn ₁₈ [6]	<i>Im-3</i> (204)	13.831, 13.831, 13.831	2645.9	<i>cI184</i>	<i>hg⁴fed</i>
Sc ₃ Zn ₁₇ [7]	<i>Im-3</i> (204)	13.852, 13.852, 13.852	2657.9	<i>cI160</i>	<i>hg³fed</i>
Система Sc–Mg					
MgSc [8]	<i>Pm-3m</i> (221)	3.597, 3.597, 3.597	46.5	<i>cP2</i>	<i>ba</i>
Mg _{0.65} Sc _{0.35} [9]	<i>Pm-3m</i> (221)	3.601, 3.601, 3.601	46.7	<i>cP2</i>	<i>ba</i>
Система Sc–Mg–Zn					
(Sc _{0.16} Mg _{0.84})Zn ₂ [10]	<i>P6₃/mmc</i> (194)	5.228, 5.228, 8.532	202.0	<i>hP12</i>	<i>hfa</i>
(Sc _{0.22} Mg _{0.78})Zn ₂ [10]	<i>P6₃/mmc</i> (194)	5.241, 5.241, 8.492	202.0	<i>hP12</i>	<i>hfa</i>
Sc ₃ (Mg _{0.18} Zn _{17.73}) [11]	<i>Im-3</i> (204)	13.863, 13.863, 13.863	2664.2	<i>cI184</i>	<i>hg⁴fed</i>
Sc ₉₆ Mg ₈ Zn ₆₀₀ [11]	<i>Pa-3</i> (205)	22.412, 22.412, 22.412	11 257.5	<i>cP704</i>	<i>d²⁸c⁴</i>

как 2/1 кристаллический аппроксимант икосаэдрического квазикристалла [11], а также интерметаллиды Ru₂₆Sb₂₄Zn₆₇-*cF920* [12], Mo₇Sn₁₂Zn₄₀-*cF944* [13].

Кристаллическая структура интерметаллида Sc₉₆Mg₈Zn₆₀₀-*cP704* [11] характеризуется гигантскими параметрами кубической ячейки $a = 22.412 \text{ Å}$, $V = 11\,257.5 \text{ Å}^3$, пр. группой *Pa-3* (но. 205). Из 32 кристаллографически независимых атомов только четыре атома занимают частные позиции *8c* на оси 3, а 28 остальных атомов находятся в общем положении *24d*. Для всех атомов Sc значения координационных чисел КЧ = 15, и они связаны с 15 атомами Zn (табл. 2). Атом Mg связан с соседним атомом Mg и 15 атомами Zn. Для 27 атомов Zn установлены значения КЧ = 8, 9, 10, 11, 12 (табл. 2).

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры Sc₉₆Mg₈Zn₆₀₀-*cP704* (комплекс программ ToposPro [14]). Установлен новый трехслойный каркас-образующий нанокластер $K65 = 0@3@20@42$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [15–22] 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 [14], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (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 в 3D-сетках, приведены в табл. 2, в которой также даны число и ти-

Таблица 2. Sc₉₆Mg₈Zn₆₀₀-сP704. Локальное окружение и координационные последовательности атомов

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности
		$N_1 N_2 N_3 N_4 N_5$
Mg1	1Mg + 15Zn	16 49 97 190 316
Sc1	15Zn	15 49 102 194 307
Sc2	15Zn	15 48 99 196 319
Sc3	15Zn	15 47 103 200 311
Sc4	15Zn	15 48 102 193 309
Zn1	3Sc + 7Zn	10 41 103 182 284
Zn2	3Sc + 7Zn	10 44 102 181 301
Zn3	2Sc + 9Zn	11 46 100 182 301
Zn4	1Mg + 10Zn1	11 37 93 179 286
Zn5	2Mg + 2Sc + 8Zn	12 47 106 185 302
Zn6	3Sc + 9Zn	12 45 110 195 301
Zn7	10Zn	10 33 86 184 284
Zn8	3Sc + 7Zn	10 43 102 188 297
Zn9	3Sc + 7Zn	10 43 103 185 287
Zn10	1Mg + 2Sc + 9Zn	12 44 103 186 306
Zn11	3Sc + 7Zn	10 43 103 186 287
Zn12	3Sc + 9Zn	12 44 108 188 306
Zn13	3Sc + 9Zn	12 43 105 187 304
Zn14	3Sc + 7Zn	10 44 102 186 295
Zn15	1Mg + 2Sc + 8Zn	11 46 103 182 299
Zn16	2Sc + 9Zn	11 46 101 180 294
Zn17	3Sc + 7Zn	10 43 103 186 297
Zn18	3Sc + 7Zn	10 42 103 182 296
Zn19	3Sc + 6Zn	9 40 102 180 286
Zn20	3Sc + 7Zn	10 42 103 176 285
Zn21	3Sc + 7Zn	10 41 101 174 285
Zn22	3Sc + 7Zn	10 41 103 181 293
Zn23	8Zn	8 32 85 175 273
Zn24	3Sc + 8Zn	11 41 102 186 294
Zn25	9Zn6	9 32 79 174 274
Zn26	3Sc + 6Zn	9 37 102 181 290
Zn28	3Sc + 6Zn	9 42 100 177 292

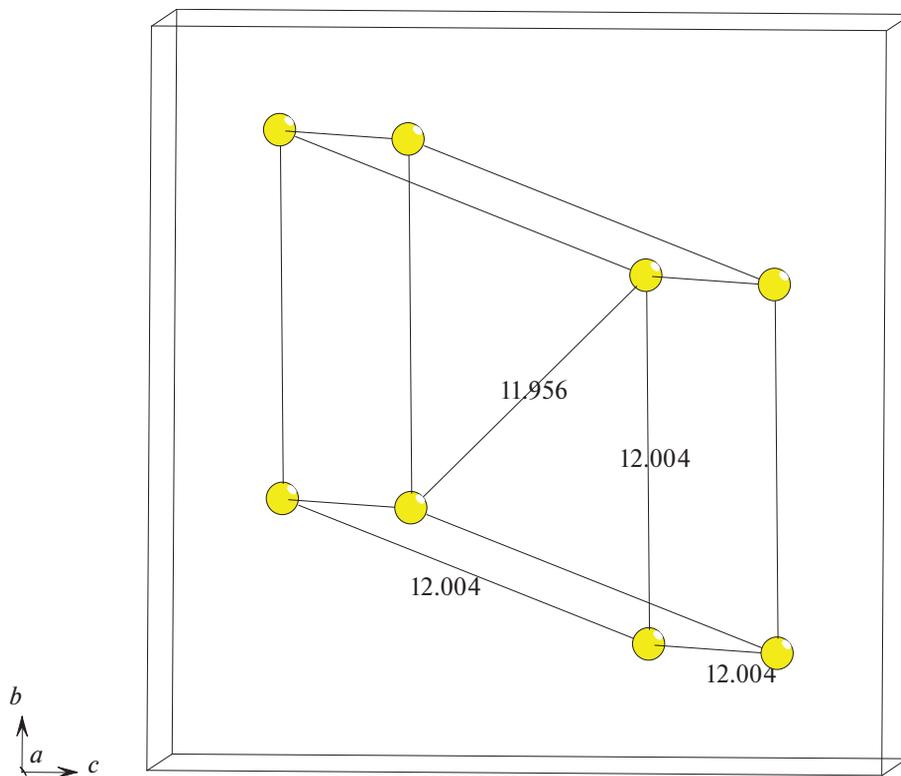
пы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома. Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы, приведен в работах [16–20].

Таблица 3. Нанокластер $K65$. Атомы, формирующие внутренний кластер и 20- и 42-атомные оболочки

Кластер $K3$	Оболочка $K20$	Оболочка $K42$	
3 Zn23	3 Zn1 3 Zn19 3 Zn20 3 Zn21 3 Zn22 3 Zn24 1 Zn26 1 Zn28	3 Zn2 3 Zn3 3 Zn8 3 Zn9 3 Zn11 3 Zn14 3 Zn15 3 Zn16 3 Zn17 3 Zn18	3 Sc1 3 Sc2 3 Sc3 3 Sc4
Всего 3 Zn	Всего 20 Zn	Всего 30 Zn	Всего 12 Sc

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}-cP704$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [15–22]. На первом уровне самоорганизации системы определя-

**Рис. 1.** Расположение центров кластеров-прекурсоров $K65$ в позициях $8c$ в кубической ячейке.

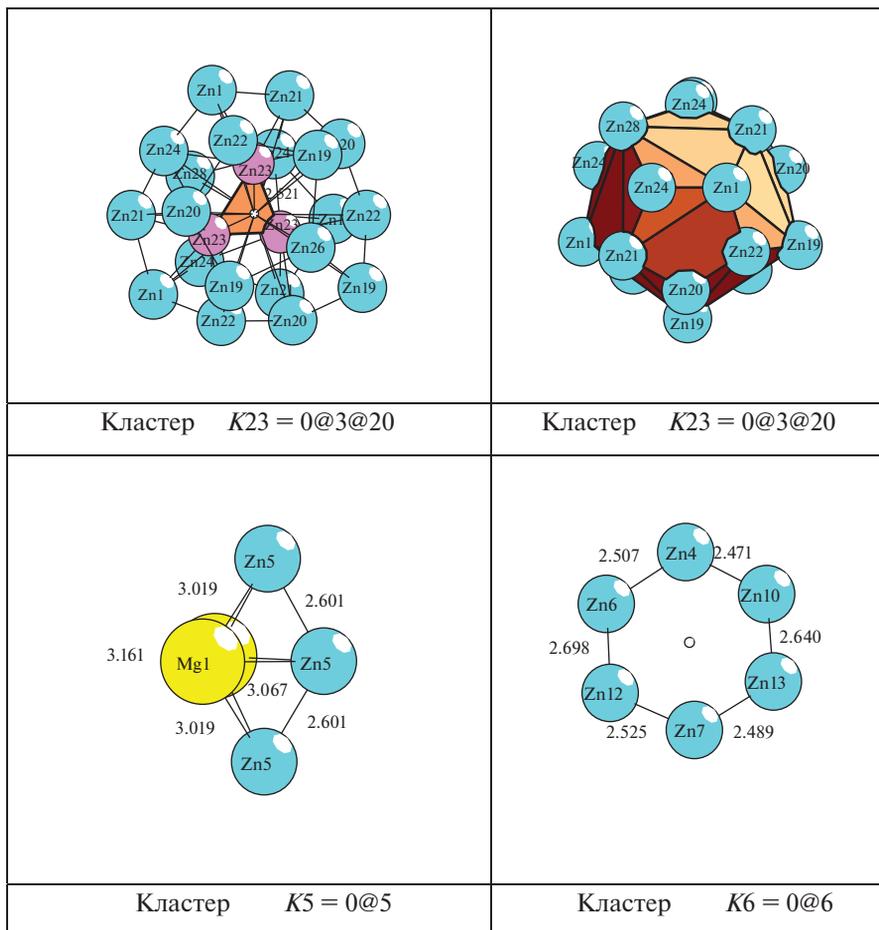


Рис. 2. $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}$ -*cP704*. Кластерные структуры.

ется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее — механизм самосборки из цепи микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя — трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллографические данные $Sc_{96}Mg_8Zn_{600}$ -*cP704*

Пространственная группа *Pa*-3 (но. 205) характеризуется позициями с точечной симметрией: $\bar{3}$ (4*a*, 4*b*) и 3 (8*c*). Порядок группы равен 24. Атом Sc5 и атомы Zn25, Zn26, Zn28 занимают частные позиции 8*c* на оси 3, остальные атомы находятся в общем положении 24*d*.

В табл. 2 приведено локальное окружение атомов Sc, Mg, Zn и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Для 4 атомов Sc значения координационных чисел $KЧ = 15$, и они связаны с 15 атомами Zn. Атом Mg с соседним атомом Mg и 15 атомами Zn. Для 27 атомов Zn установлены значения $KЧ - 9, 10, 11, 12, 13$ и 15.

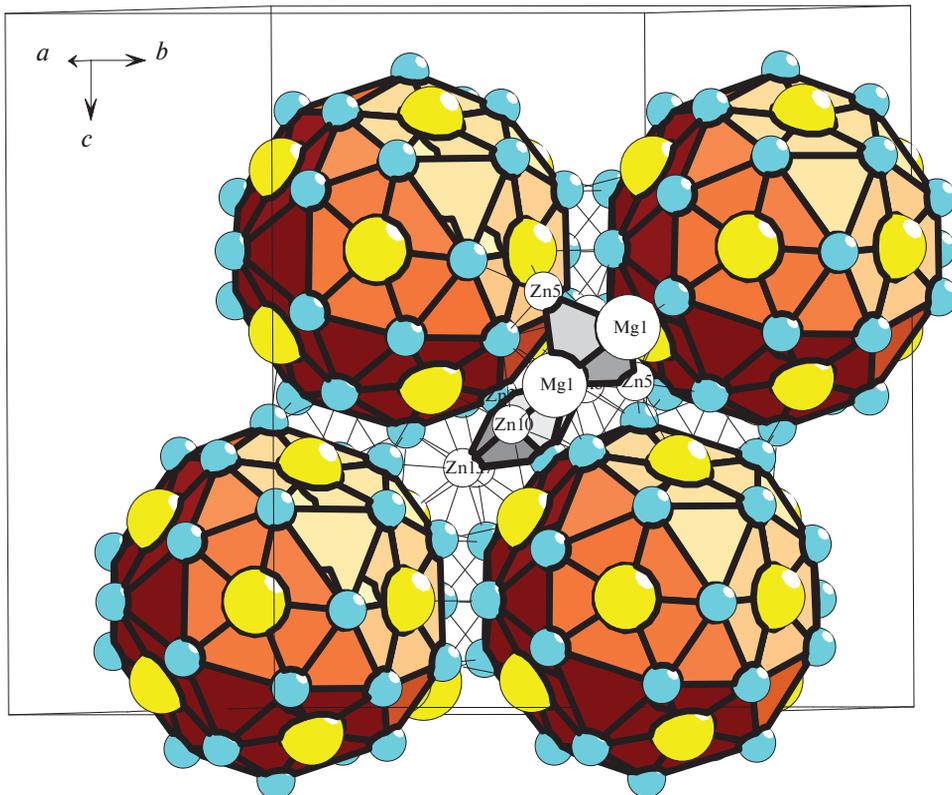


Рис. 3. Слой из каркас-образующих кластеров $K65$. В центре слоя расположены кольца Zn_6 ; над и под слоем расположены кластеры Mg_2Zn_3 .

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. В результате установлены новые каркас-образующие нанокластеры $K65$, формирующие 3D упаковку (табл. 3). В элементарной ячейке центры кластеров (соответствующие вершинам ромбоэдра) находятся на расстоянии 12.004 \AA и острый угол ромбоэдра равен 70.45° (рис. 1).

В центре трехслойного нанокластера $K65 = 0@3@20@42$ (в позиции $8c$ на оси 3) расположено кольцо из 3 атомов Zn (на расстоянии Zn–Zn = 2.521 \AA) внутри додекаэдра Zn_{20} , на поверхности которого формируется 42-х атомная оболочка из 12 атомов Sc и 30 атомов Zn (рис. 2, 3).

В пустотах каркаса расположены кластеры $K5 = Mg_2Zn_3$ (треугольные бипирамиды) и кластеры $K6 = Zn_6$ (гексагональные кольца) (рис. 2).

Самосборка кристаллической структуры

Первичная цепь. Самосборка первичных цепей S_3^1 происходит при связывании нанокластеров $K65 + K65$ с образованием 12 связей (рис. 3). Расстояние между центрами нанокластеров равно 12.004 \AA (рис. 1).

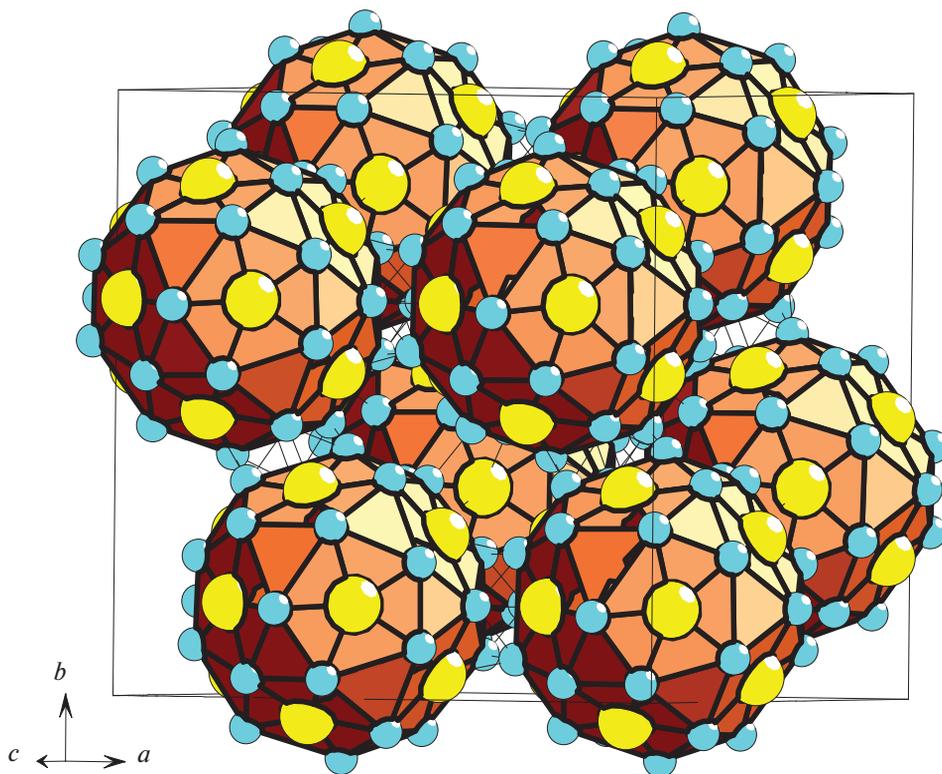


Рис. 4. $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}\text{-cP704}$. Каркасная структура из 8 кластеров-прекурсоров $K65$.

Самосборка слоя. Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей S_3^1 (рис. 3). На этой стадии в пустотах микрослоя происходит локализация кластеров $K5 = \text{Mg}_2\text{Zn}_3$ и колец $K6 = \text{Zn}_6$. Расстояние между центрами кластеров в слое равно 12.004 \AA (рис. 1).

Самосборка каркаса. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев (рис. 4). Расстояние между микрослоями равно 12.004 \AA (рис. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{Sc}_{96}\text{Mg}_8\text{Zn}_{600}\text{-cP704}$. Установлен новый трехслойный каркас-образующий нанокластер $K65 = 0@3@20@42$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из нанокластеров $K65$. На стадии образования микрослоя S_3^2 в пустотах происходит локализация кластеров $K5 = \text{Mg}_2\text{Zn}_3$ и колец $K6 = \text{Zn}_6$.

Нанокластерный анализ и моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

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. *Laube E., Nowotny H.* Die Kristallarten ScZn und ScCd // *Monatsh. Chem.* 1963. V. 94. P. 132–163.
4. *Liu Xiaoyang, Rau F., Breu J., Range K.J.* Studies on AB₂ – type intermetallic compounds, IV. High pressure synthesis and crystal structure of scandium dizinc ScZn₂ // *J. Alloys Compd.* 1996. V. 243. P. L5–L7.
5. *Kripyakevich P.I., Protasov V.S., Kuz'ma Yu.B.* Crystal structure of compounds in the scandium-zinc system // *Inorganic Materials (USSR) (Izv.Akad.Nauk, Neorg.Mater.)* 1966. P. 1351–1355.
6. *Lin Qisheng, Corbett J.D.* Synthesis and structure of five (Sc₃Cu_γZn_{18–γ})-type compositions (0 < γ < 2.2), 1/1 crystalline approximants of a new icosahedral quasicrystal. Direct example of tuning on the basis of size effects and Hume-Rothery concepts // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. P. 1912–1919.
7. *Andrusyak R.I., Kotur B.Ya., Zavodnik V.E.* The crystal structure of Sc₃Zn₁₇ // *Kristallografiya.* 1989. V. 34. P. 996–998.
8. *Schob O., Parthe E.* AB compounds with Sc, Y, and rare earth metals. I. Scandium and yttrium compounds with CrB and CsCl structures // *Acta Crystallographica.* 1965. V. 19. P. 214–224.
9. *Kalisvaart P., Latroche M., Cuevas F., Notten P.H.L.* In situ neutron diffraction study on Pd-doped Mg_{0.65}Sc_{0.35} electrode material // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 1141–1148.
10. *Wang Wenliang, Chen Guihuan, Wang Yixiu, Lin Qisheng.* Mg(1 – γ)Sc(γ)Zn₂: Limited Sc/Mg alloying between Laves phase MgZn₂ and ScZn₂ – What drives ScZn₂ into a high-pressure phase? // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. № 26. P. 3931–3935.
11. *Lin Qisheng, Corbett J.D.* The 1/1 and 2/1 approximants in the Sc–Mg–Zn quasicrystal system: Tricentahedral clusters as fundamental building blocks // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 13268–13273.
12. *Xiong Ding Bang, Zhao Yu Feng, Schnelle W., Okamoto N.L., Inui H.* Complex alloys containing double-Mackay clusters and (Sb(1-δ)Zn(δ))₂₄. Snub cubes filled with highly disordered zinc aggregates: synthesis, structures, and physical properties of ruthenium zinc antimonides // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 23. P. 10788–10797.
13. *Hillebrecht H., Kuntze V., Gebhardt K.* Synthese und Kristallstruktur von Mo₇Sn₁₂Zn₄₀ einer kubischen Verbindung mit Ikosaedern aus Ikosaedern // *Z. Kristallogr.* 1997. V. 212. № 12. P. 840–847.
14. *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.
15. *Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. М.: Едиториал УРСС, 2003. 376 с.
16. *Ilyushin G.D.* Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // *Struct. Chem.* 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
17. *Pankova A.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* γ-Brass Polyhedral Core in Intermetallics: The Nanocluster Model // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 22. P. 13094–13107.
18. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m (M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports.* 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
19. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds 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 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. № 2. P. 202–210.
21. *Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.* 2019. V. 30 № 6. P. 2015–2027.
22. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый четырехслойный кластер-прекурсор K244 = 0@12@20@80@132 и новый трехслойный кластер-прекурсор K245 = 1@14@48@206 в кристаллической структуре Rh₁₄₀Al₄₀₃-cP549 и Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇-cP549 // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 1. С. 3–15.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИНДИЯ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБЪЕМНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА As_2Se_3

© 2022 г. Е. В. Школьников*

*Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия*

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

Поступила в редакцию 16.09.2021 г.

После доработки 05.10.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Выполнен анализ кинетики ступенчатой объемной кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}In_{0.01}$ при температурах 200, 220, 240 и 260°C и $AsSe_{1.5}In_{0.025}$ при 240°C по данным измерения плотности закаленных материалов с использованием обобщенного уравнения Колмогорова–Аврами, результатов дифференциального термического и количественного рентгенофазового анализа и микроскопических наблюдений. Установлено значительное ускорение объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов основной фазы As_2Se_3 первичной микрофазой In_2Se_3 , выделяющейся равномерно по всему объему монолитного стекла при изотермической кристаллизации в интервале 200–260°C. Исследованы параметры удельной электропроводности и микротвердость закаленных полупроводниковых ситаллов на различных этапах термообработки.

Ключевые слова: объемная изотермическая кристаллизация стекол, обобщенное уравнение Колмогорова–Аврами, кинетические параметры массовой объемной кристаллизации, зарождение и рост кристаллов

DOI: 10.31857/S0132665122020081

ВВЕДЕНИЕ

Чистое полупроводниковое стекло As_2Se_3 при термообработке значительно выше температуры стеклования T_g ($174 \pm 2^\circ C$) кристаллизуется преимущественно с поверхности в изотермических [1] и неизотермических условиях [2], как и многие халькогенидные [3] и оксидные [4] стекла. При легировании стекла As_2Se_3 оловом [5], свинцом [6], висмутом [7], индием или другими специально подобранными добавками [8, 9] наблюдается объемная кристаллизация полученных стекол при оптимальной термообработке. Небольшие добавки индия способны значительно изменять физико-химические свойства, механизм и скорость кристаллизации халькогенидных стекол [8, 10] и пленок [11].

Влияние малых добавок индия на характер и кинетические параметры кристаллизации стекла As_2Se_3 изучено недостаточно.

Цель работы – сравнительный анализ кинетики и механизма массовой изотермической кристаллизации стекол $AsSe_{1.5}In_x$ ($x = 0.01$ и 0.025 , что соответствует 0.4 и 1 ат. % In) в интервале температур 200–260°C с использованием данных [8] и дополнительного экспериментального исследования кристаллизации стекла As_2Se_3 , легированного индием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез монолитных стекол $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$ (состав I) и $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$ (состав II) с концентрацией индия, близкой к предельной (~ 1.2 ат. %), выполняли методом вакуумной плавки из особо чистых элементных веществ общей массой 7 г в интервале $700\text{--}950^\circ\text{C}$ с последующей жесткой закалкой кварцевых ампул с расплавами от 900°C соответственно в потоке воздуха и в холодной воде. Для контроля стеклообразного состояния и однородности закаленных сплавов использовали инфракрасный микроскоп МИК-1 и металлографический микроскоп МИМ-8. Концентрацию индия в стеклах проверяли методом эмиссионного спектрального анализа с градуировкой по эталонным порошковым смесям и фотометрией аналитической линии 3258.6 \AA . Кинетику объемной изотермической кристаллизации стекол, прерываемой закалкой в воздухе, исследовали в форме шлифованных дисков в закрытых боксах. Микротвердость полированных дисков H измеряли на приборе ПМТ-3, эффективную плотность d кристаллизующихся стекол определяли при комнатной температуре гидростатическим взвешиванием в толуоле. Дифференциальный термический анализ (ДТА) порошков проводили в вакуумированных кварцевых ампулах на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely, а качественный и количественный рентгенофазовый анализ (РФА) – на дифрактометре УРС-50ИМ и ДРОН-2 в CuK_α -излучении с никелевым фильтром. Измерение удельной электропроводности σ полупроводниковых сплавов выполняли в изотермических условиях в интервале $20\text{--}100^\circ\text{C}$ или $20\text{--}200^\circ\text{C}$ с помощью моста постоянного тока Р4060.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурный интервал кристаллизации стекол выбирали с учетом результатов ДТА для стекол $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$ ($T_g = 172 \pm 2^\circ\text{C}$) и $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$ ($T_g = 178 \pm 2^\circ\text{C}$). При нагревании стеклопорошков со скоростью $1\text{--}11^\circ\text{C}/\text{мин}$ наблюдали экзотермический эффект кристаллизации при $280\text{--}353^\circ\text{C}$ и эндотермический эффект плавления основной стабильной фазы $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ при $370\text{--}388^\circ\text{C}$. На термограммах нагревания стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$ отмечали еще заметный экзотермический эффект кристаллизации при $262 \pm 5^\circ\text{C}$ (рис. 1). Согласно данным РФА [12], в стеклокристаллических материалах $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$ ($x \leq 0.3$) кристаллической фазой является селенид индия In_2Se_3 [12].

Соединение In_2Se_3 – слоистый фоточувствительный, термо- и сегнетоэлектрический материал, применяемый в полупроводниковой электронике и оптоэлектронике [13] и образующий несколько полиморфных модификаций с близким строением и трудно различимых методами рентгенографии и электронографии [14, 15]. Наиболее изучены и востребованы низкотемпературные полуметаллические ромбоэдрическая и гексагональная α -модификации, переходящие при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$ в ромбоэдрическую полупроводниковую β -модификацию ($200\text{--}520^\circ\text{C}$) с уменьшением параметров элементарной ячейки на $0.8\text{--}1.8\%$. При охлаждении фаза $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ медленно трансформируется в $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, а порошки и пленки $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ длительно сохраняются при комнатной температуре [16].

Кристаллические анизотропные структуры α - и $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ различаются укладкой атомных слоев внутри пятислойных пакетов Se-In-Se-In-Se с преимущественно ковалентными прочными связями In-Se внутри слоев (длина 0.251 нм , энергия $246 \pm 2 \text{ кДж/моль}$, согласно структурно-термодинамическому расчету автора) и весьма слабыми силами Ван дер Ваальса между слоями. Электрические и другие физические свойства кристаллов In_2Se_3 существенно различаются [17, 18] из-за дефектной структуры с вакансиями в подрешетке индия и полиморфизма: при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ часть атомов In смещается из октаэдрических пустот в тетраэдрические с сильным (на $6\text{--}7$ поряд-

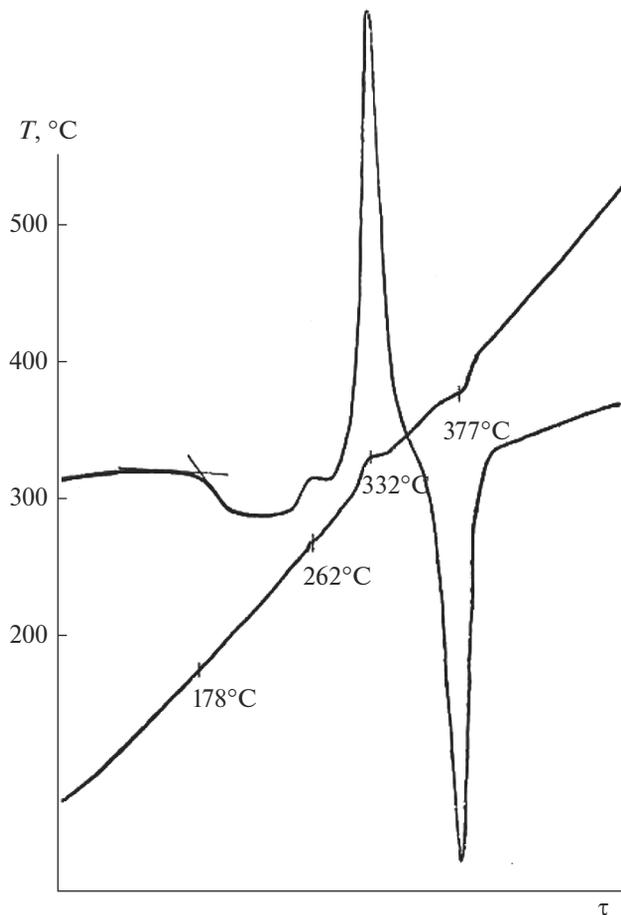


Рис. 1. Кривые кристаллизации и плавления стеклопорошка $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$ при скорости нагревания $9^\circ\text{C}/\text{мин}$.

ков) падением электропроводности и повышением микротвердости ($45 \rightarrow 80 \text{ кг}/\text{мм}^2$). После закалки в воде расплава In_2Se_3 получается смесь ромбоэдрического и гексагонального $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [19].

*Кинетика и механизм изотермической объемной кристаллизации стекол
 $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$ ($x = 0.01$ и 0.025)*

Кинетическое исследование кристаллизации проводили поэтапно в низкотемпературном интервале с повышенной скоростью объемного зарождения и низкой скоростью роста кристаллов [20] с использованием 2–4 образцов разных плавок при каждой температуре. Наблюдали выделение тонкодисперсной сравнительно высокоомной полупроводниковой фазы In_2Se_3 n -типа ($\rho_{20^\circ\text{C}} = 10^7\text{--}10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ [18, 19]) на первой ступени и основной высокоомной фазы As_2Se_3 p -типа ($\rho_{20^\circ\text{C}} = 3 \times 10^{13} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) на второй ступени. На это указывали результаты измерения электропроводности и РФА закристаллизованных стекол после длительной термообработки при 260°C в вакуумирован-

Таблица 1. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$ при 200°C

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3$, кг/мм ²	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_G \pm 0.03$, эВ	$d \pm 0.003$, г/см ³	P_d	P_x	Фазовый состав по данным РФА
			(Ом ⁻¹ ·см ⁻¹)						
1	0	145	10.4	3.4	1.62	4.624	0	0	Аморфная фаза
2	170	147	10.4	3.3	1.61	4.624	0	0	Аморфная фаза
3	185	151	10.1	3.2	1.56	4.632	~50		In_2Se_3 и аморфная фаза
4	200	155	10.0	2.6	1.49	4.639		~100(In_2Se_3)	In_2Se_3 и аморфная фаза
5	220	154	9.6	2.9	1.52	4.640	~100		In_2Se_3 и аморфная фаза
6	258	136	9.3	1.8	1.30	4.648	6		In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
7	275	144	9.0	1.4	1.22	4.656	10		In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
8	300	143	8.8	1.6	1.22 ^X	4.666	17		In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
9	350	146	8.4	1.3	1.13	4.677	24		In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
10	373	139	8.3	1.7	1.17 ^X	4.693	35	30(As_2Se_3)	In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
11	400	127	8.1	1.7	1.14	4.708	45		In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
12	430	117	7.9	2.0	1.16 ^X	4.725	57		In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
13	455	80	7.6	2.0	1.17 ^X	4.743	69		In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
14	480	75	7.4	2.2	1.13	4.762	81	77	In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
15	503	72	7.2	2.4	1.12	4.786	97		In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
16	530	66	7.1	2.3	1.10	4.790	100	100(As_2Se_3)	In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза
17	545	64	7.2	2.4	1.11	4.787			In_2Se_3 , As_2Se_3 и аморфная фаза

^X В интервале $100-200^\circ\text{C}$.

ных ампулах (межплоскостные расстояния $d(hkl)$ основных рефлексов, равные 4.71, 3.14, 2.95 и 2.07 Å, близки к приведенным в работе [16] для ромбоэдрического $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ при 205°C ; для $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ соответственно 4.98, 2.88, 2.84, 1.80, 1.78 Å). Результаты измерения микротвердости и микроскопические наблюдения с увеличением до $1800\times$ свидетельствовали об однородности стеклокристаллических материалов (ситаллов) и высокой дисперсности формирующихся кристаллических фаз. По данным РФА, средний размер кристаллов фазы As_2Se_3 в исследованных ситаллах не превышал 100 нм, согласно определениям по формуле Шерера.

При низкотемпературной медленной кристаллизации стекол состава I наблюдали индукционный период $\tau_{\text{инд}}$ (170 ± 28 ч при 200°C), в котором практически не изменялись плотность, микротвердость и параметры удельной электропроводности E_G , σ_0 и $\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$ (табл. 1–3, данные Н.П. Кривенковой и автора) в известном выражении $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_G/2kT)$ для собственной электропроводности полупроводников. При последующем выделении первичной фазы In_2Se_3 с более высокой плотностью (5.67 г/см³) постепенно возрастала эффективная плотность (в итоге на $\sim 0.4\%$) закаленных ситаллов с заметным повышением микротвердости (табл. 1–2, этапы 3–5) и удельной электропроводности (табл. 1–2, этапы 3–5; рис. 2, кривые 1 и 2).

Из-за малого содержания фазы In_2Se_3 в исследованных стеклах характер изменения плотности и микротвердости (рис. 2) определяется расстекловыванием (devitrification) вторичной основной фазы As_2Se_3 . Выделение кристаллической фазы As_2Se_3 постепенно повышало эффективную плотность (в итоге на ~ 3.9 и 3.1% в стеклах соответствен-

Таблица 2. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$ при 220°C

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3,2$ кг/мм ²	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_\sigma \pm 0.03$, эВ	$d \pm 0.002$, г/см ³	P_d	P_x	Фазовый состав по данным РФА
1	0	146	10.5	3.4	1.63	4.625	0	0	Аморфная фаза
2	20	150	10.5	3.4	1.63	4.624	0	0	In ₂ Se ₃ и аморфная фаза
3	40	160	10.5	3.6	1.65	4.627			
4	75	165	10.3	2.9	1.55	4.632	~50		In ₂ Se ₃ , As ₂ Se ₃ и аморфная фаза
5	90	155	10.1	2.8	1.51	4.640	100	100(In ₂ Se ₃)	
6	100	152	9.7	2.4	1.43	4.649	5		
7	110	150	9.3	1.6	1.28	4.676	22	17(As ₂ Se ₃)	
8	120	143	9.1	1.7 2.5 ^x	1.26 1.36 ^x	4.703	40		
9	130	120	8.6	1.5 2.7 ^x	1.18 1.36 ^x	4.762	76	72	
10	150	98	8.2	1.8 3.3 ^x	1.17 1.38 ^x	4.770	81		
11	170	89	7.7	1.8	1.12	4.797	98		
12	179	76				4.798	99		
13	191	62	7.7	2.1 3.0	1.14 1.29 ^x	4.800	100	100(As ₂ Se ₃)	
14	239	60	7.7	2.2 2.4	1.19 1.32 ^x	4.795			

^x В интервале 100–200°C.Таблица 3. Экспериментальные данные объемной кристаллизации стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$ при 240°C

№ этапа	Время, ч	$H \pm 3,2$ кг/мм ²	$-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$	$\lg \sigma_0 \pm 0.1$	$E_\sigma \pm 0.03$, эВ	$d \pm 0.002$, г/см ³	P_d	P_x	Фазовый состав по данным РФА
1	0	144	10.4	3.4	1.62	4.627	0	0	Аморфная фаза
2	0.5	145	10.4	3.4	1.63	4.628	0	0	In ₂ Se ₃ и аморфная фаза
3	4.5	150	10.4	3.4	1.61	4.635	~60		
4	6.5	147	10.4	3.4	1.62	4.640	~100	~100(In ₂ Se ₃)	In ₂ Se ₃ , As ₂ Se ₃ и аморфная фаза
5	10.7	144	10.5	3.4	1.63	4.657	9	13(As ₂ Se ₃)	
6	12.5	147	10.5	3.2	1.60	4.668	15		
7	13.5	145	10.5	3.4	1.62	4.688	25		
8	14.5	148	10.4	3.6	1.63	4.696	29		
9	16	143	10.5	3.5	1.65	4.709	36	33	
10	17	134	10.5	3.5	1.65	4.720	42		
11	18	129	10.4	3.7	1.65	4.727	46		
12	20	133	10.5	3.5	1.66	4.746	56	52	
13	21.5	125	10.4	3.8	1.66	4.785	76		
14	24	120	10.5	3.8	1.66	4.794	81	77	
15	31	104	10.2	4.2	1.68	4.826	98		
16	39	97	10.0	3.8	1.73	4.827	99		
17	49	95	9.7	4.0	1.61	4.830	100	100(As ₂ Se ₃)	
18	54	94	9.5	3.9	1.58	4.829			

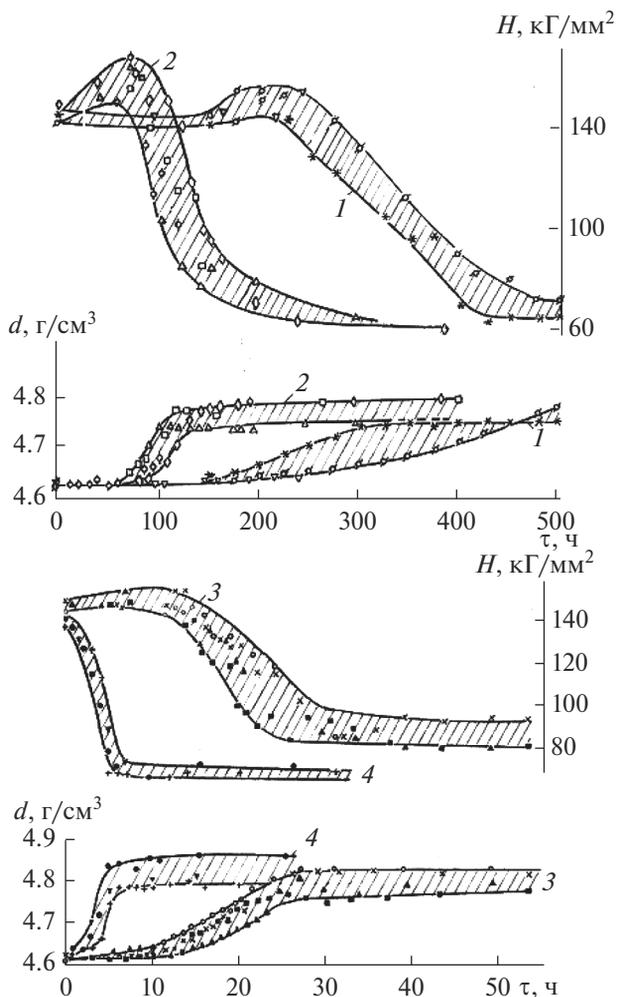


Рис. 2. Измеренные при 20°C плотность d и микротвердость H объемно кристаллизующегося стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$ в зависимости от времени термообработки при 200 (1), 220 (2), 240 (3) и 260°C (4). Образцы разных плавков обозначены различными точками.

но I и II) и значительно понижало микротвердость легированных индием стеклокристаллических материалов, как и при кристаллизации чистого стекла As_2Se_3 .

На первой и второй ступенях низкотемпературной изотермической кристаллизации эффективная плотность закаленных ситаллов возрастала, приближаясь к предельным значениям (табл. 1–3, рис. 2–3). При увеличении времени или температуры термообработки происходили вторичные процессы агрегации и срастания кристаллов с заметным понижением дисперсности и эффективной плотности материалов (рис. 2, кривые 3 и 4).

Степень завершенности кристаллизации α_d определяли согласно выражению

$$\alpha_d = (d_\tau - d_0)/(d_\infty - d_0), \quad (1)$$

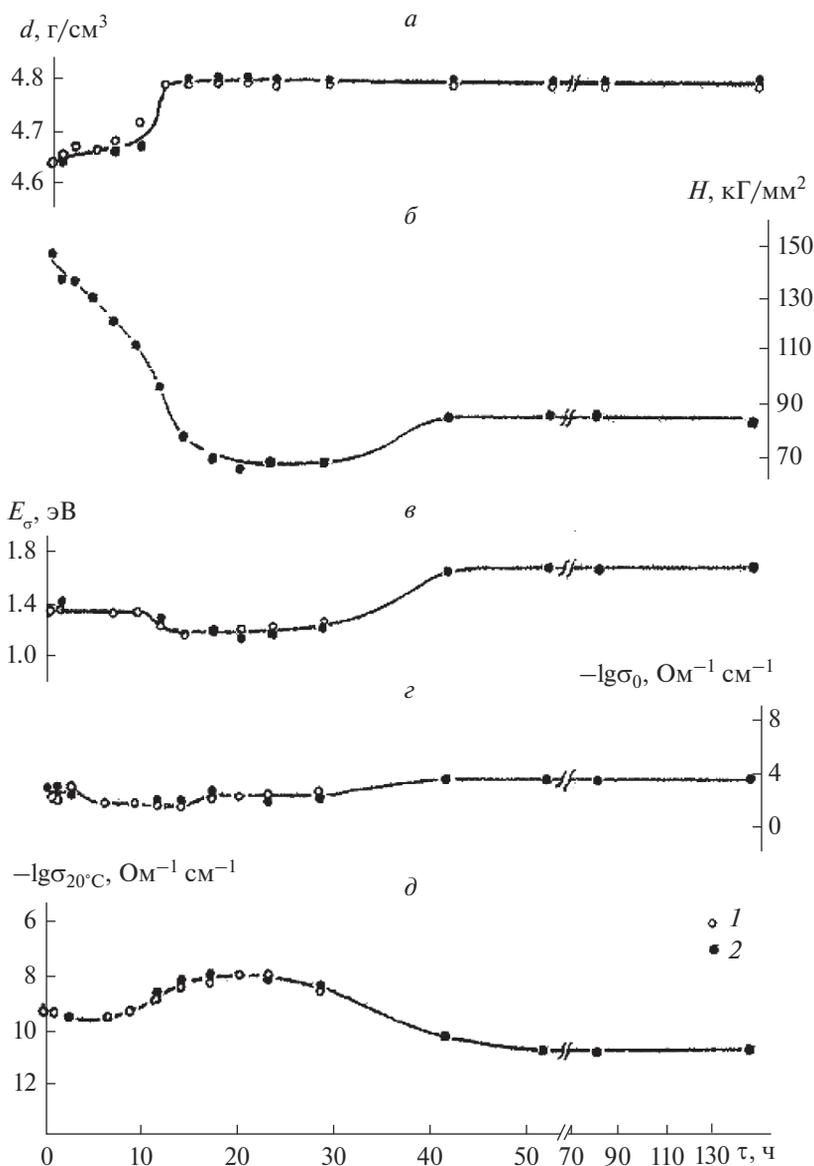


Рис. 3. Изменение измеренных при 20°C плотности d , микротвердости H и параметров удельной электропроводности кристаллизующегося стекла $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$ в зависимости от времени термообработки при 240°C.

где d_0 , d_τ и d_∞ — плотность материала соответственно в исходном состоянии, на этапе термообработки τ и в конце расстекловывания исследуемой фазы. В табл. 1–3 приведены результаты определения процента кристаллизации $P_d = 100\alpha_d$ для фаз In_2Se_3 и As_2Se_3 . Там же для сравнения представлены результаты выборочного определения процента расстекловывания P_x основной фазы As_2Se_3 по данным количественного РФА (данные Э.Ю. Бессоновой и автора).

Для исключения влияния среднего коэффициента поглощения рентгеновских лучей в образцах на интенсивность аналитического дифракционного максимума приме-

няли в основном метод внутреннего стандарта [21]. При постоянстве массовой доли стандартного вещества w_{st} в смеси отношение интенсивностей аналитического максимума определяемой фазы и стандарта прямо пропорционально массовой доле определяемой фазы w'_x в смеси после введения стандарта согласно формуле

$$I_x/I_{st} = Kw'_x, \quad (2)$$

где w'_x связана с массовой долей этой фазы в образце w_x простым соотношением $w'_x = w_x(1 - w_{st})$. В качестве стандарта использовали измельченный кристаллический германий (25 мас. %) с дифракционным максимумом сравнения, расположенным вблизи аналитического максимума As_2Se_3 (рис. 4). Интенсивность записанных 4–5 раз на приборе ЭПП-09М дифракционных максимумов измеряли по площади интегрированием с помощью планиметра с погрешностью $\pm 3\%$. Градуировка проведена по измельченным смесям кристаллических Ge и As_2Se_3 с известными концентрациями. Результаты градуировки и рентгенофазового анализа ситаллов отчасти представлены на рис. 4 и в табл. 4. Найденный методом наименьших квадратов коэффициент пропорциональности K в формуле (2) равен (0.869 ± 0.038) . Значения процента расстекловывания фазы As_2Se_3 по данным определения плотности P_d удовлетворительно согласуются с рентгеновским процентом P_x (табл. 1–3) и использованы ниже для определения кинетических параметров кристаллизации.

Изотермы $\alpha_d(\tau)$ в виде S-образных кривых с перегибом (рис. 5) анализировали на основе уравнения Колмогорова–Аврами, обобщенного нами на ступенчатые изотермические фазовые превращения в следующем виде

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k_i \tau_{кин, n_i}), \quad (3)$$

где α_i – степень завершенности кристаллизации анализируемой i -фазы; n_i, k_i – соответственно кинетический параметр и константа валовой скорости кристаллизации i -фазы; $\tau_{кин}$ – кинетическое время кристаллизации, определяемое разностью общего времени термообработки τ и индукционного периода $\tau_{инд}$ кристаллизации i -фазы. Индукционный период превращения не предусмотрен при теоретическом выводе уравнения (3), его величина весьма чувствительна к содержанию индия и термической предыстории образцов (см. рис. 5). Ранее [5–7] нами показано, что наличие индукционного периода на экспериментальных изотермах $\alpha(\tau)$ приводит к получению завышенных значений параметра n валовой кристаллизации стекол.

При двойном логарифмировании уравнения (3) получаем выражение

$$\lg[-\lg(1 - \alpha)] = \lg(k/2.3) + n \lg \tau_{кин}, \quad (4)$$

которому соответствует прямая линия в координатах $\lg[-\lg(1 - \alpha)] = f(\lg \tau_{кин})$. По таким изотермам (см. рис. 6) для каждого образца отдельно методом наименьших квадратов определены с надежностью 95% кинетические параметры n и $-\lg k$ выделения основной кристаллической фазы As_2Se_3 в стеклах I и II и после усреднения по образцам представлены в табл. 5. Полученные значения кинетического параметра n свидетельствуют о преимущественно гетерогенном зарождении и двумерном росте кристаллов As_2Se_3 в исследуемых стеклах I и II. Морфология роста в виде тонких длинных пластинок (plate-like) характерна для монокристаллов As_2Se_3 и растущих индивидуальных кристаллов в стекле As_2Se_3 . Вероятно, наноразмерные ассоциаты тригональных структурных единиц $InSe_{3/2}$ в стеклах I и II обеспечили при оптимальной термообработке преимущественно гомогенное зарождение слоистых кристаллов $\beta-In_2Se_3$, в которых атомы In образуют с атомами Se три прочные короткие и три более слабые и длинные ионно-ковалентные связи In–Se (степень ионности по Полингу $\sim 18\%$).

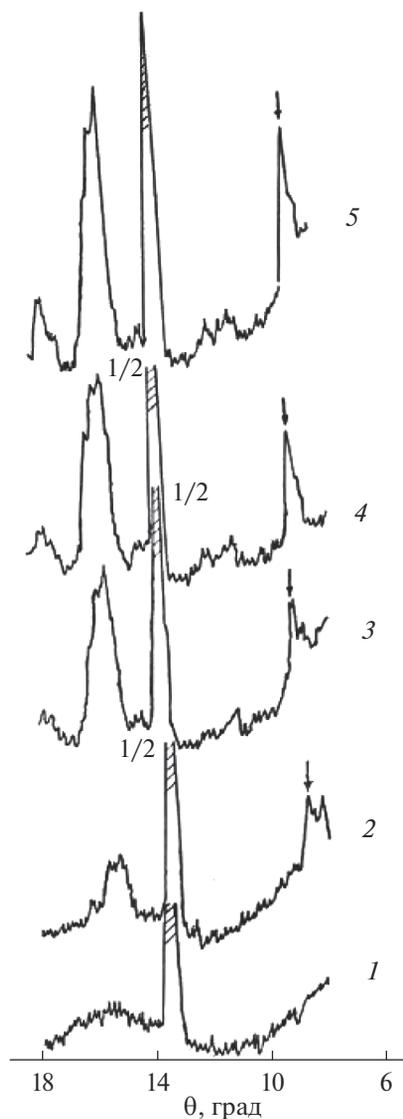


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы сплавов $AsSe_{1.5}In_{0.01}$ в стеклообразном состоянии (1) и после расстекловывания при $240^\circ C$ фазы As_2Se_3 на 15 (2), 56 (3), 81 (4) и 100% (5) по данным измерения плотности. Для съемки в $CuK\alpha$ излучении использованы смеси измельченных сплавов и поликристаллического Ge (25 мас. %). Дифракционный максимум германия для сравнения при $\theta = 13.40^\circ$ отмечен штриховкой, аналитический максимум As_2Se_3 при $\theta = 8.70^\circ$ указан стрелкой.

Изотермическое выделение первичной фазы In_2Se_3 в стеклах с 0.4 и 1 ат. % In ускоряет кристаллизацию основной фазы As_2Se_3 , уменьшая по сравнению с кристаллизацией чистого стекла As_2Se_3 при $240^\circ C$ соответственно в ~ 2 и 4 раза скрытый период образования фазы As_2Se_3 и в ~ 4 и 6 раз кинетический период полупревращения $\tau_{0.5, \text{кин}}$ (табл. 5). Возможно, это связано с высокой дисперсностью первичной фазы In_2Se_3 , за-

Таблица 4. Данные количественного РФА кристаллизации фазы As_2Se_3 в стекле $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$ при 240°C

мас. % $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$	Градуировочные смеси			Анализируемые смеси		
	Интенсивности дифракционных максимумов, см^2		$I(\text{As}_2\text{Se}_3)/I(\text{Ge})$	$I_{\text{As}_2\text{Se}_3}(\theta = 8.70^\circ)$	$I_{\text{Ge}}(\theta = 13.40^\circ)$	$I(\text{As}_2\text{Se}_3)/I(\text{Ge})$
	$I_{\text{As}_2\text{Se}_3}(\theta = 8.70^\circ)$	$I_{\text{Ge}}(\theta = 13.40^\circ)$				
33.3	8.1	31.2	0.25 ± 0.02	1.4	16.2	0.088 ± 0.019
	8.4	32.1		1.6	14.0	
	8.1	31.9		1.3	17.6	
	7.5	32.3		1.4	15.9	
50	$I_{\text{cp.}} = 8.0 \pm 0.4$	$I_{\text{cp.}} = 31.9 \pm 0.3$	0.42 ± 0.04	$I_{\text{cp.}} = 1.4 \pm 0.2$	$I_{\text{cp.}} = 15.9 \pm 0.9$	0.34 ± 0.03
	9.6	24.9		5.0	13.8	
	11.1	24.7		4.8	14.7	
	9.7	24.4		4.4	14.8	
	10.4	22.7		4.5	13.0	
	11.8	28.8		$I_{\text{cp.}} = 4.8 \pm 0.2$	$I_{\text{cp.}} = 14.1 \pm 0.7$	
75	$I_{\text{cp.}} = 10.5 \pm 0.7$	$I_{\text{cp.}} = 25.1 \pm 1.5$	0.68 ± 0.05	7.1	11.8	0.50 ± 0.04
	8.5	12.1		6.5	12.4	
	7.5	11.5		6.4	15.2	
	8.9	13.0		6.3	12.9	
	8.2	12.0		$I_{\text{cp.}} = 6.6 \pm 0.3$	$I_{\text{cp.}} = 13.1 \pm 0.7$	
	$I_{\text{cp.}} = 8.3 \pm 0.4$	$I_{\text{cp.}} = 12.2 \pm 0.4$				

Таблица 5. Кинетические параметры объемной изотермической кристаллизации фазы As_2Se_3 из стекол $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$

Стекло	$\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.01}$				$\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_{0.025}$	
	$T \pm 1^\circ\text{C}$	200	220	240	260	240
n		2.18 ± 0.04	2.08 ± 0.02	2.10 ± 0.07	2.09 ± 0.05	2.1 ± 0.2
$-\lg k$		13.05 ± 0.05	11.25 ± 0.24	10.16 ± 0.18	8.51 ± 0.19	9.78 ± 0.25
$-n^{-1} \lg k$		5.99	5.46	4.84	4.09	4.66
$\lg \tau_{\text{инд}}$		5.79 ± 0.08	5.40 ± 0.07	4.40 ± 0.04	3.95 ± 0.06	4.03 ± 0.15
$\lg \tau_{0.5, \text{кин}} \pm 0.09$		5.83	5.30	4.68	3.89	4.46

метным сходством слоистых структур, близостью термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $\sim 1.9 \times 10^{-5}$ и $2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ кристаллов соответственно In_2Se_3 [16] и As_2Se_3 [19]. Изотермическая кристаллизация в стеклах I и II тонкодисперсной первичной фазы In_2Se_3 инициировала гетерогенное объемное зарождение вторичной основной фазы As_2Se_3 с уменьшением термодинамического ΔG^* или кинетического барьера зарождения ΔG_a^* [3, 20] по сравнению с чистым стеклом As_2Se_3 .

Проанализируем далее температурную зависимость константы скорости валовой кристаллизации $k(T^{-1})$ для случая гомогенного зарождения и линейного роста кристаллов в изотермических условиях с постоянными скоростями соответственно

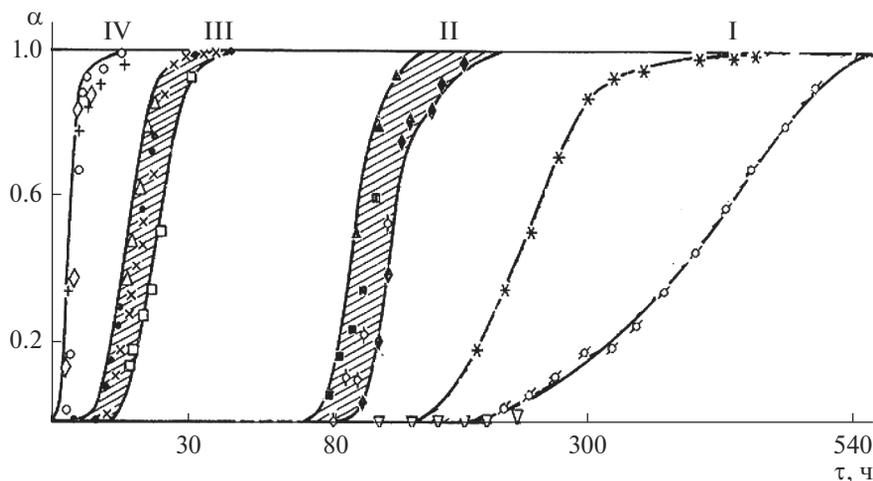


Рис. 5. Изотермы степени завершения $\alpha(0.01 P_d)$ объемной кристаллизации основной фазы As_2Se_3 из стекла $AsSe_{1.5}In_{0.01}$ при 200 (I), 220 (II), 240 (III) и 260°C (IV). Различные обозначения точек соответствуют образцам разных плавок.

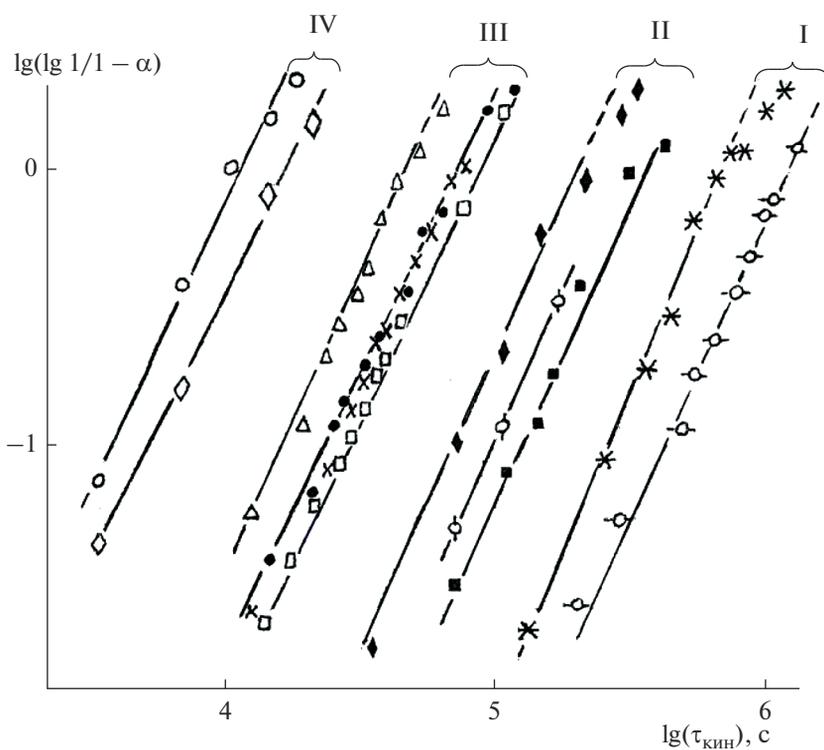


Рис. 6. Кинетические кривые изотермической объемной кристаллизации вторичной основной фазы As_2Se_3 из стекла $AsSe_{1.5}In_{0.01}$ при 200 (I), 220 (II), 240 (III) и 260°C (IV). Анализ изотерм $\alpha(\tau)$ на рис. 5 с использованием уравнения (3) и метода наименьших квадратов.

$$I = I_0 \exp\left(-E'_a/RT\right), \quad (5)$$

$$u = u_0 \exp\left(-E''_a/RT\right), \quad (6)$$

где I_0 и u_0 – предэкспоненциальные множители, слабо зависящие от температуры, R – газовая константа, E'_a и E''_a – экспериментальные энергии (энтальпии) активации соответственно зарождения и роста кристаллов при больших переохлаждениях. При наличии зависимости кинетического параметра n в уравнении (3), когда $n \neq f(\alpha)$ и $k \neq f(\alpha)$, влияние отклонений параметра n на величину валового параметра k (I , u) можно исключить введением исправленной константы $k^{1/n}$, используя для графического анализа следующее выражение

$$n^{-1} \ln k = n^{-1} \ln A - E_a/RT, \quad (7)$$

где $A = gI_0u_0^{n-1}$, g – геометрический фактор роста зародышей, E_a – эффективная энергия активации валовой кристаллизации.

Методом наименьших квадратов из зависимостей $n^{-1} \lg k(T^{-1})$ и $\lg \tau_{\text{инд}}(T^{-1})$ по данным табл. 5 определены эффективная энергия активации E_a (152 ± 9 кДж/моль) массовой объемной кристаллизации фазы As_2Se_3 в стекле I в интервале температур 200–260°C и энтальпия активации E'_a зарождения ($\alpha \sim 0$) кристаллов этой фазы, равная 157 ± 7 кДж/моль и существенно меньшая соответствующей величины (170 ± 9 кДж/моль [6]) при кристаллизации чистого стекла As_2Se_3 .

Так как эффективная величина энергии активации E_a в изокинетической области температур (параметр n в уравнении (3) постоянен) равна $[E'_a + (n-1)E''_a]/n$, то при известных величинах E_a и E'_a можно определить энергию активации линейного роста кристаллов E''_a (148 ± 7 кДж/моль для основной фазы As_2Se_3 в стекле I с 0.4 ат. % In).

Полученная величина E''_a удовлетворительно согласуется со средним значением энергии активации (146 ± 6 кДж/моль) на этапах преимущественного роста ($\alpha \geq 0.5$) кристаллов As_2Se_3 в этом стекле (табл. 6), найденным методом сечения кинетических кривых (рис. 6, 7) при постоянных значениях степени кристаллизации α .

Оценим изменение концентрации центров кристаллизации при легировании стекла As_2Se_3 0.4 и 1 ат. % In. В соответствии с найденными значениями кинетического параметра n (табл. 5) в уравнении (3) при гетерогенном зарождении и двумерном росте кристаллов As_2Se_3 константа валовой скорости кристаллизации описывается известной формулой

$$k = \pi l N u^2, \quad (8)$$

где l – толщина растущей пластинки кристалла ($\sim 10^{-7}$ см для As_2Se_3), N – объемная концентрация готовых центров кристаллизации.

Оценка концентрации готовых центров N по формуле (8) с использованием данных k (табл. 5) при $n = 2$ дает значения $\sim 2 \times 10^{10}$ и 4×10^{10} см $^{-3}$ для объемной гетерогенной кристаллизации фазы As_2Se_3 на второй ступени при 240°C соответственно в стеклах I и II (при допущении постоянства в этих стеклах величины $u = 2 \times 10^{-7}$ см \cdot с $^{-1}$, согласно нашим данным измерения в стекле As_2Se_3 при 240°C). Для гетерогенной изотермической кристаллизации чистого стекла As_2Se_3 при 240°C концентрация центров N равна $\sim 2 \times 10^8$ см $^{-3}$, а рассчитанная ранее [7] по скорости гомогенного зарождения и индукционному периоду – на три порядка меньше. Следовательно, можно пренебречь

Таблица 6. Эффективная энергия активации (E) объемной изотермической кристаллизации стекла As_2Se_3 и фазы As_2Se_3 из стекла $AsSe_{1.5}Bi_{0.05}$ в интервале 210–260°C

Степень кристаллизации α	Стекло As_2Se_3 [6]	Стекло $AsSe_{1.5}In_{0.01}$
	E_a , кДж/моль	
~0	170 ± 9	157 ± 7
0.25	144 ± 9	148 ± 7
0.50	140 ± 7	145 ± 6
0.75	143 ± 8	146 ± 7
0.95	143 ± 8	145 ± 6

вкладом гомогенного зарождения ($<0.02\%$ при 240°C) кристаллов As_2Se_3 в концентрацию готовых центров N в формуле (8).

Анализ известных формул для скорости стационарной нуклеации применительно к пластинчатым кристаллам As_2Se_3 в стеклах $AsSe_{1.5}In_x$ показывает, что при снижении термодинамического барьера зарождения кристаллов ΔG^* на 10% скорость гетерогенного зарождения на нанокристаллах In_2Se_3 превысит скорость гомогенного зарождения кристаллов As_2Se_3 примерно на 2 порядка. Это вполне возможно, как установлено автором [22] прямыми измерениями скорости стационарного зарождения кристаллов диоксида лития на наночастицах Ag и в объеме чистого стекла $Li_2O \cdot 2SiO_2$.

Влияние температуры и концентрации индия на характер кристаллизации и параметры электропроводности полупроводниковых ситаллов $AsSe_{1.5}In_x$ ($x \leq 0.025$)

При постепенном легировании стекла As_2Se_3 индием до 1.17 ат. % плотность повышается на 1.8%, микротвердость возрастает на 11%, удельная электропроводность при 20°C постепенно повышается на 2 порядка, а энергия активации электропроводности E_G уменьшается на 0.2 эВ [12].

Добавки индия 0.4 и 1 ат. % к стеклу As_2Se_3 повышают кристаллизационную способность и изменяют характер массовой изотермической кристаллизации с поверх-

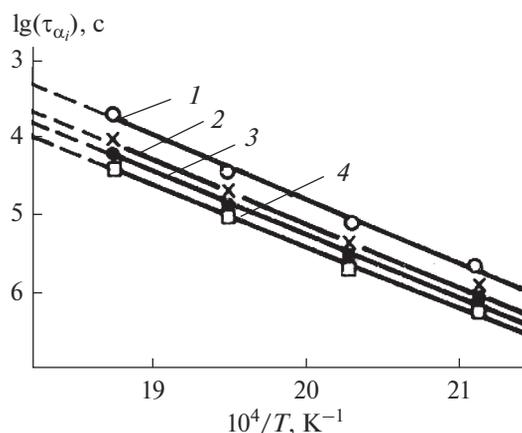


Рис. 7. Влияние температуры на индукционный период (I) и время завершения кристаллизации фазы As_2Se_3 из стекла $AsSe_{1.5}In_{0.01}$ на 25 (2), 50 (3) и 95% (4).

ностно-объемной [1, 6] на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов. Характер изменения параметров электропроводности при изотермической кристаллизации стекол $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$ зависит от температуры и концентрации индия.

На этапах выделения первичной слабо проводящей фазы In_2Se_3 с малой объемной долей v (≤ 0.07) параметры собственной удельной электропроводности E_σ , σ_0 и $\sigma_{20^\circ\text{C}}$ стекол I и II, кристаллизующихся при 260 и 240°C, практически не изменяются (табл. 3, этапы 2–4 и рис. 3, $\tau \leq 10$ ч) и определяются высокоомной стеклообразной фазой, блокирующей нано- и микрокристаллы селенида индия. Параметры электропроводности ситаллов I с 0.4 ат. % In, формирующихся в низкотемпературном интервале (при 200 и 220°C), имеют промежуточные значения между соответствующими параметрами мало чувствительного к примесям полупроводника $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ (ширина запрещенной зоны $E_g = 1.27\text{--}1.38$ эВ [15], $\lg \sigma_{20^\circ\text{C}} \approx -8$ [18]) и остаточной стеклообразной фазы $\text{AsSe}_{1.48}$ ($E_\sigma = 1.78$ эВ, $\lg \sigma_{20^\circ\text{C}} = -12.1$), см. табл. 1, 2 (этапы 3–6). Эти микрогетерогенные двухфазные системы не являются матричными и близки к статистическим смесям, эффективная удельная электропроводность σ которых при постоянной температуре удовлетворительно рассчитывается по нашей формуле

$$\sigma = \sigma_1 v_1 + \sigma_2 v_2, \quad (9)$$

где σ_1 , σ_2 и v_1 , v_2 – соответственно удельная электропроводность и объемная доля остаточной стеклообразной фазы $\text{AsSe}_{1.48}$ ($v_1 = 0.96$) с нарушенной связностью и не связанных между собой нано- и микрокристаллов $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ ($v_2 = 0.04$). Рассчитанная эффективная величина $-\lg \sigma_{20^\circ\text{C}}$ равна 9.4, экспериментальные значения равны 9.3 и 9.7 на этапе 6 (табл. 1 и 2), 9.5 (рис. 3, $\tau = 9$ ч).

Длительное расстекловывание основной фазы As_2Se_3 при низкотемпературной кристаллизации стекол I и II сопровождалось вторичными диффузионными процессами агрегации и срастания кристалликов In_2Se_3 с постепенным созданием их связности, понижением дисперсности и микротвердости. При этом параметры проводимости ситаллов (табл. 1, 2, этапы 5–14 и рис. 3, $\tau = 10\text{--}20$ ч), приближались к соответствующим параметрам удельной электропроводности полупроводника $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$.

При последующей термообработке полупроводниковых ситаллов II с 1 ат. % In (20–150 ч при 240°C) происходили вторичные процессы агрегации и создания связности основной высокоомной фазы $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$ (энергия активации $E_\sigma \approx 2.0$ эВ) с увеличением параметра E_σ на 0.5 эВ и понижением проводимости при 20°C на три порядка (рис. 3, кривые *в*, *д*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавки индия 0.4 и 1 ат. % к стеклу As_2Se_3 изменяют характер массовой изотермической кристаллизации в интервале 200–260°C с поверхностно-объемной на равномерную по всему объему стекла с образованием полупроводниковых ситаллов ($\sigma_{20^\circ\text{C}} = 10^{-11}\text{--}10^{-7}$ Ом¹ · см¹).

Изотермическое выделение первичной фазы $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ в стеклах $\text{AsSe}_{1.5}\text{In}_x$ ($x = 0.01$ и 0.025) ускоряет кристаллизацию основной фазы As_2Se_3 , уменьшая по сравнению с кристаллизацией чистого стекла As_2Se_3 при 240°C соответственно в ~2 и 4 раза скрытый период образования основной фазы As_2Se_3 и в ~4 и 6 раз кинетический период полупревращения.

Ускоряющее влияние добавок индия на изотермическую кристаллизацию стекла As_2Se_3 вызвано в основном снижением термодинамического барьера и энтальпии активации объемного гетерогенного зарождения пластинчатых кристаллов основной фазы As_2Se_3 на зародившихся преимущественно гомогенно слоистых кристаллах $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$.

Эффективная удельная электропроводность ситаллов с 0.4 ат. % In на этапах выделения первичной фазы селенида индия в низкотемпературном интервале (200–220°C) является промежуточной по величине между соответствующими параметрами полупроводника β -In₂Se₃ и остаточной стеклообразной фазы AsSe_{1.48} и удовлетворительно рассчитывается по величинам удельной электропроводности и объемной доли составляющих фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Школьников Е.В. Исследование кинетики кристаллизации стеклообразного As₂Se₃ // Сб. Химия твердого тела. Л.: ЛГУ, 1965. С. 187–198.
2. Svoboda R.A., Malek J. Non-Isothermal Crystallization Kinetics of As₂Se₃ Glass studied by DSC // Thermochem. Data. 2014. V. 579. № 1. P. 56–63.
3. Школьников Е.В. О взаимосвязи структурно-химических особенностей и кинетических параметров кристаллизации стекла // Стеклообразное состояние. Тр. VII Всес. Совещ. Л.: Наука, 1983. С. 131–135.
4. Калинина А.М., Фокин В.М., Юрицын Н.С., Сычева Г.А. Объемная и поверхностная кристаллизация силикатных стекол // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 8. С. 990–995.
5. Школьников Е.В. Кинетика и механизм объемной изотермической кристаллизации стекол As₂Se₃Sn_x (x ≤ 0.55) // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 11. С. 1218–1224.
6. Школьников Е.В. Кинетика и механизм изотермической кристаллизации полупроводниковых стекол AsSe_{1.5}Pb_x (x = 0.025, 0.13) // Известия ЛТА. 2020. Вып. 231. С. 222–237.
7. Школьников Е.В. Влияние добавок висмута на кинетику и механизм кристаллизации стекла As₂Se₃ // Физ. и хим. стекла. 2021. Т. 47. № 2. С. 150–16328.
8. Школьников Е.В. О механизме структурно-химических превращений при расстекловывании халькогенидных полупроводников // Структура и свойства некристаллических полупроводников. Труды Шестой Международной конференции по аморфным и жидким полупроводникам, Ленинград, СССР. 18–24 ноября 1975 г. Л.: Наука, 1976. С. 78–82.
9. Аббасова Р.Ф., Ильяслы Т.М., Вейсова С.М. Кинетика растворения и объемная кристаллизация халькогенидных стекол на основе As₂Se₃ и AsSe // Успехи современного естествознания. 2016. № 8. С. 9–14.
10. Kotkata M.F., Monsour Sh.A. Crystallization process analysis for Se_{0.95}In_{0.05} and Se_{0.90}In_{0.10} chalcogenide glasses using the contemporary isoconversional models // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2011. V. 103. № 3. P. 957–965.
11. Muhaj T.A., Alan S.S.A., Ari A.M. The Effect of doped indium on the electrical and optical properties of (Se_{0.7}Te_{0.3})_{1-x}In_x thin films // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2015. V. 5. № 4. P. 140–149.
12. Борисова З.У. Химия стеклообразных полупроводников. Л.: изд. Ленингр. ун-та, 1972. 247 с.
13. Qin-Liang Li, Chang-Hai Liu, Yu-Ting Nie, Wen-Hua Chen, Xu Gao, Xu-Hui Sun, Sui-Dong Wang. Phototransistor based on single In₂Se₃ nanosheets // Nanoscale. 2014. V. 6. № 23. P. 14538–14542.
14. Lutz H.D., Fischer M., Baldus H.-P., Blachnik R. Zur Polymorphie des In₂Se₃ // J. Less Common Metals. 1988. V. 143. № 1–2. P. 83–92.
15. Li W., Sabino F.P., de Lima F.C., Wang T., Miwa R.H.A., Janotti A. Large disparity between optical and fundamental band gaps in layered In₂Se₃ // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 165134–1–165134–7.
16. Popovic S., Tonejc A., Grzeta-Plenkovic B., Celustka B.A., Trojko R. Revised and new crystal data for indium selenides // J. Applied Crystallography. 1979. V. 12. № 4. P. 416–420.
17. Заслонкин А.В., Ковалюк З.Д., Минтянский И.В. Электрические свойства In₂Se₃ слоистых кристаллов, легированных кадмием, йодом и медью // Неорг. материалы. 2007. Т. 43. № 12. С. 1415–1418.
18. Боднар И.В., Ильчук Г.А., Петрусь Р.Ю., Рудь В.Ю., Рудь Ю.В., Сергинов М. Электрические свойства монокристаллов In₂Se₃ и фоточувствительность барьеров Шоттки Al/In₂Se₃ // Физ. и техн. полупроводников. 2009. Т. 43. № 9. С. 1179–1182.
19. Абрикосов Н.Г., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Чижевская С.Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
20. Школьников Е.В. Полуэмпирический расчет кривых Таммана для кристаллизации стекол As₂X₃ и TlAsX₂(X=S, Se, Te) // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6. № 3. С. 282–288.
21. Школьников Е.В., Руми М.А., Мюллер Р.Л. Рентгеновское исследование кристаллизации полупроводниковых стекол AsSe_xGe_y // Физ. твердого тела. 1964. Т. 6. № 3. С. 798–800.
22. Sycheva G.A. Crystal growth and nucleation in glasses in the lithium silicate system // J. Crystallization Process and Technology. 2016. V. 6. № 10. P. 29–55.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{V}_2\text{O}_5\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$

© 2022 г. О. А. Богданов^{1, 2, *, **}, Д. Д. Несмелов², Н. О. Тагильцева²

¹Институт химии силикатов РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

*e-mail: magfer@mail.ru

**e-mail: bogdanov.aa@isrcras.ru

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 26.10.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Исучено влияние оксида вольфрама на кристаллизационные свойства стекол системы $37.5\text{V}_2\text{O}_5\cdot 22.5\text{La}_2\text{O}_3\cdot (40-x)\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot x\text{WO}_3$ (где $x = 10, 15, 20, 30, 40$ мол. %) при замещении им пентаоксида ниобия. Установлено, что в процессе кристаллизации стекол, содержащих ниобий и вольфрам наблюдается параллельное выпадение кристаллических фаз – сложных вольфраматов $\text{La}_x\text{Nb}_y\text{Al}_z\text{W}_n\text{O}_m$ и боратов переменного химического состава LaNbWAiBO .

Ключевые слова: боратное стекло, кристаллизация, РЭМ, РФА, вольфраматы, бораты

DOI: 10.31857/S0132665122020020

ВВЕДЕНИЕ

Боратные стекла отличаются низкими температурами синтеза, хорошей совместимостью с редкоземельными и переходными металлами, широкими границами стеклообразования и оптической нелинейностью второго и третьего порядка. Боро-лантановые стекла, допированные редкоземельными и переходными металлами представляют большой интерес в качестве материалов активной среды твердотельных лазеров, сцинтилляторов радиационного излучения и прочих фотонных устройств. Ниобатные боро-лантановые стекла первоначально разрабатывались в качестве оптических материалов с очень высоким показателем преломления ($n_D \geq 1.85$). Введение пентаоксида ниобия неизбежно привело к увеличению дисперсии стекол, и для устранения этой проблемы в стекла вводили WO_3 .

О кристаллизации ниобийсодержащих боро-лантановых стекол представлено не много информации. Данные стекла обладают близкими значениями температур стеклования и кристаллизации и узкими экзотермическими пиками на диаграммах ДСК [1–3].

Ниобий и редкоземельные элементы формируют целый класс оксидов под название ортониобаты (ReNbO_4), которые отличаются характерной сегнетоупругостью и сильной люминесценцией (EuNbO_4 , ErNbO_4). Возможно формирования перовскитоподобных структур типа $\text{Re}_{0.33}\text{NbO}_3$ [4–6].

Соединения вольфраматов привлекают большое внимание из-за их уникальных свойств, например, $ZnWO_4$ используется как материал для скинтилляторов [7] и фотокатализаторов [8], $Sc_2(WO_4)_3$, демонстрирующий отрицательное тепловое расширение [9], $CaWO_4$ используется в качестве низкотемпературной керамики [10] и $KYb(WO_4)_2$ используется в роли активной среды твердотельного лазера [11]. Ожидается, что легированные Eu^{3+} вольфраматы могут быть использованы в качестве красных излучающих люминофоров в белых светодиодах из-за их превосходных фотолюминесцентных (ФЛ) свойств. Для практического применения важно контролировать морфологию и качество кристаллов вольфрамата. Кристаллизация стекла является эффективным методом изготовления прозрачных материалов заданной формы [12–15]. В [16, 17] был применен метод кристаллизации стекла для синтеза вольфраматов, содержащих редкоземельные элементы (РЗЭ), и обнаружили, что в стекле $50WO_3 \cdot 25La_2O_3 \cdot 25B_2O_3$ наблюдается кристаллизация однофазной фазы $LaBWO_6$.

Вольфраматы ниобия используются в качестве электрохромных материалов [18, 19].

Таким образом, изучение кристаллизационных свойств стекол $37.5B_2O_3 \cdot 22.5La_2O_3 \times \times (40 - x)Nb_2O_5 \cdot xWO_3$ может быть интересно с точки зрения получения на основе данной системы новых видов вольфраматов и ниобатов, содержащих РЗМ, а также ситаллов.

Цель данной работы – изучение влияния оксида вольфрама на кристаллизационные свойства стекол системы $37.5B_2O_3 \cdot 22.5La_2O_3 \cdot (40 - x)Nb_2O_5 \cdot xWO_3$ (где $x = 10, 15, 20, 30, 40$ мол. %) при замещении им пентаоксида ниобия и определение состава выделяющихся фаз.

Материалы и методы исследования

В качестве реагентов использовали H_3BO_3 , La_2O_3 , Nb_2O_5 и WO_3 . Варку стекол осуществляли на воздухе при температуре $1280^\circ C$ в корундовом тигле, время варки составило 60 мин. Масса стекла составила 20 г. Выработку стекломассы осуществляли отливкой на стальную пластину с придавливанием или в стальную форму. После выработки стекло отжигали в муфельной печи при температурах, близких к T_g .

Характеристические температуры для определения температурно-временного режима термообработки стекол были определены на основании данных, полученных при анализе кривой дифференциального термического анализа (ДТА). Измерения и математическую обработку данных проводили на термомеханическом анализаторе серии ТМА-60 (Shimadzu), скорость нагревания образцов составила 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения Rigaku Smartlab III с использованием CuK_α -излучения и детектором D/teX Ultra. Термическую обработку проводили в муфельной печи в температурных интервалах между температурой стеклования T_g и температурой плавления $T_{пл}$. Время выдержки для кристаллизации стекол составило 6 ч. Растровую электронную микроскопию проводили с помощью СЭМ Tescan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments, кремниевый дрейфовый детектор). Для достоверности расчета данных энергодисперсионного анализа, площадь спектров составляла минимум 500000 импульсов.

Элементный анализ

Состав стекол по синтезу и по анализу представлен в табл. 1. Как можно видеть, в стеклах с оксидом вольфрама наблюдается тенденция растворения материалов вароч-

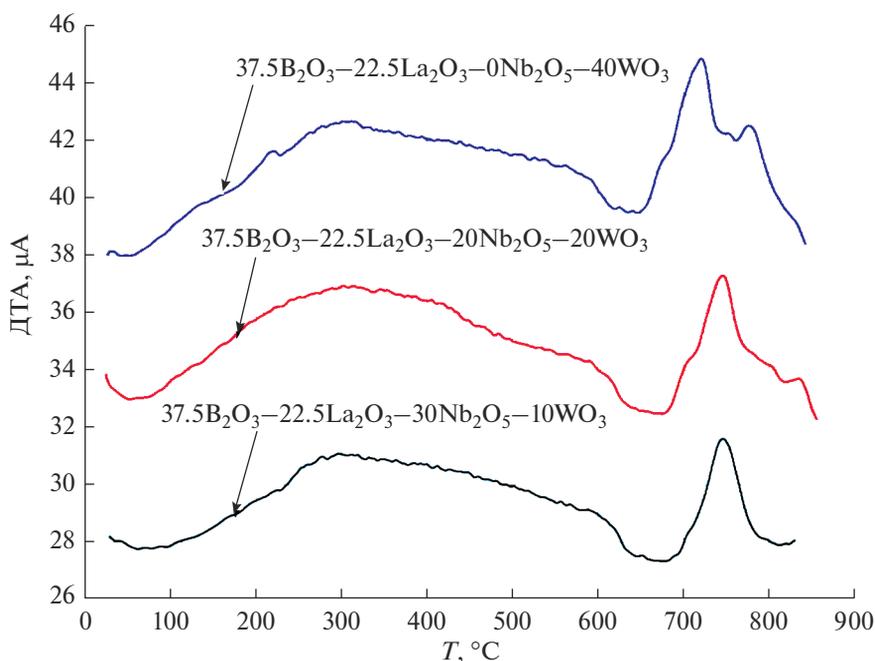
Таблица 1. Состав стекол по синтезу и по анализу

Состав по синтезу, мол. %				Состав по анализу, мол. %				
B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	WO ₃	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	WO ₃	Al ₂ O ₃
37.5	22.5	40	0	53.1	19.9	27.0	0.0	0.0
37.5	22.5	30	10	42.5	17.9	24.4	9.6	5.7
37.5	22.5	20	20	29.6	26.3	21.4	16.4	6.2
37.5	22.5	10	30	45.2	17.0	11.6	13.7	12.5
37.5	22.5	0	40	49.4	15.6	0.0	20.1	14.8

ных тиглей в стекле. Стоит отметить, что с увеличением концентрации оксида вольфрама наблюдается также увеличение содержания оксида алюминия.

Дифференциальный термический анализ. Дифференциальный термический анализ показал (рис. 1), что введению оксида вольфрама в состав стекла приводит к смещению температуры стеклования T_g от 620°C для стекла с 10 мол. % WO₃, до 590°C при полном замещении Nb₂O₅. С увеличением содержания вольфрама наблюдается уширение экзотермических пиков вплоть до образования второго экзотермического пика для стекла с 40 мол. % WO₃. Вслед за температурой стеклования, снижается и температура начала кристаллизации стекел T_x .

РЭМ-фотографии образцов стекол, закристаллизованных при 750°C представлены на рис. 2. Как можно увидеть, с увеличением концентрации оксида вольфрама увеличивается количество игольчатых кристаллов.

**Рис. 1.** ДТА стекол с различным содержанием WO₃.

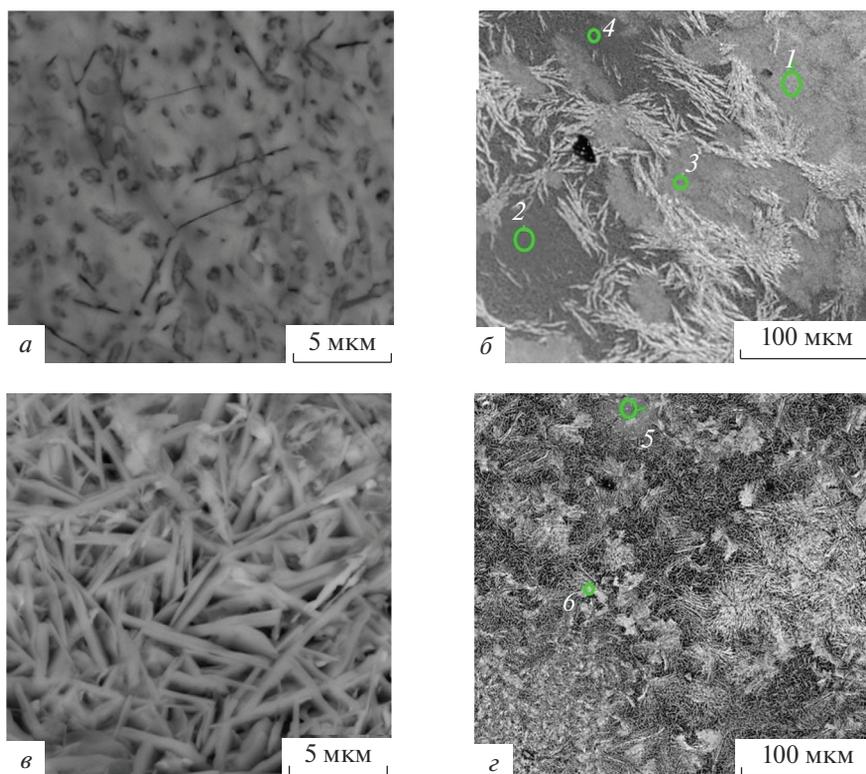


Рис. 2. Фотографии микроструктуры закристаллизованных стекол с 10 (а, б) и 20 мол. % WO_3 (в, г).

Методами рентгенофлуоресцентного микроанализа установлено (табл. 2), что образующиеся игольчатые кристаллы не имеют в своем составе бора. Серые области представляют собой боросодержащую остаточную стеклофазу или закристаллизованные твердые растворы на основе $LaVO_3$. Алюминий обнаружен как в фазах содержащих бор, так и в игольчатых кристаллах. Концентрация вольфрама в серых областях значительно ниже, чем в игольчатых кристаллах.

Таблица 2. Микроанализ продуктов кристаллизации

Метка спектра	B, ат. %	O, ат. %	Al, ат. %	Nb, ат. %	La, ат. %	W, ат. %	Всего
$37.5B_2O_3 \cdot 22.5La_2O_3 \cdot 25Nb_2O_5 \cdot 15WO_3$							
1	30.51	59.11	3.19	3.72	2.79	0.67	100.00
2	18.68	64.70	3.45	6.06	5.63	1.49	100.00
3	24.89	63.12	3.21	4.66	3.37	0.75	100.00
4	28.53	57.22	2.20	5.52	5.14	1.39	100.00
$37.5B_2O_3 \cdot 22.5La_2O_3 \cdot 20Nb_2O_5 \cdot 20WO_3$							
5	0.00	75.05	5.63	8.07	8.19	3.06	100.00
6	0.00	71.26	2.33	7.26	13.13	6.02	100.00

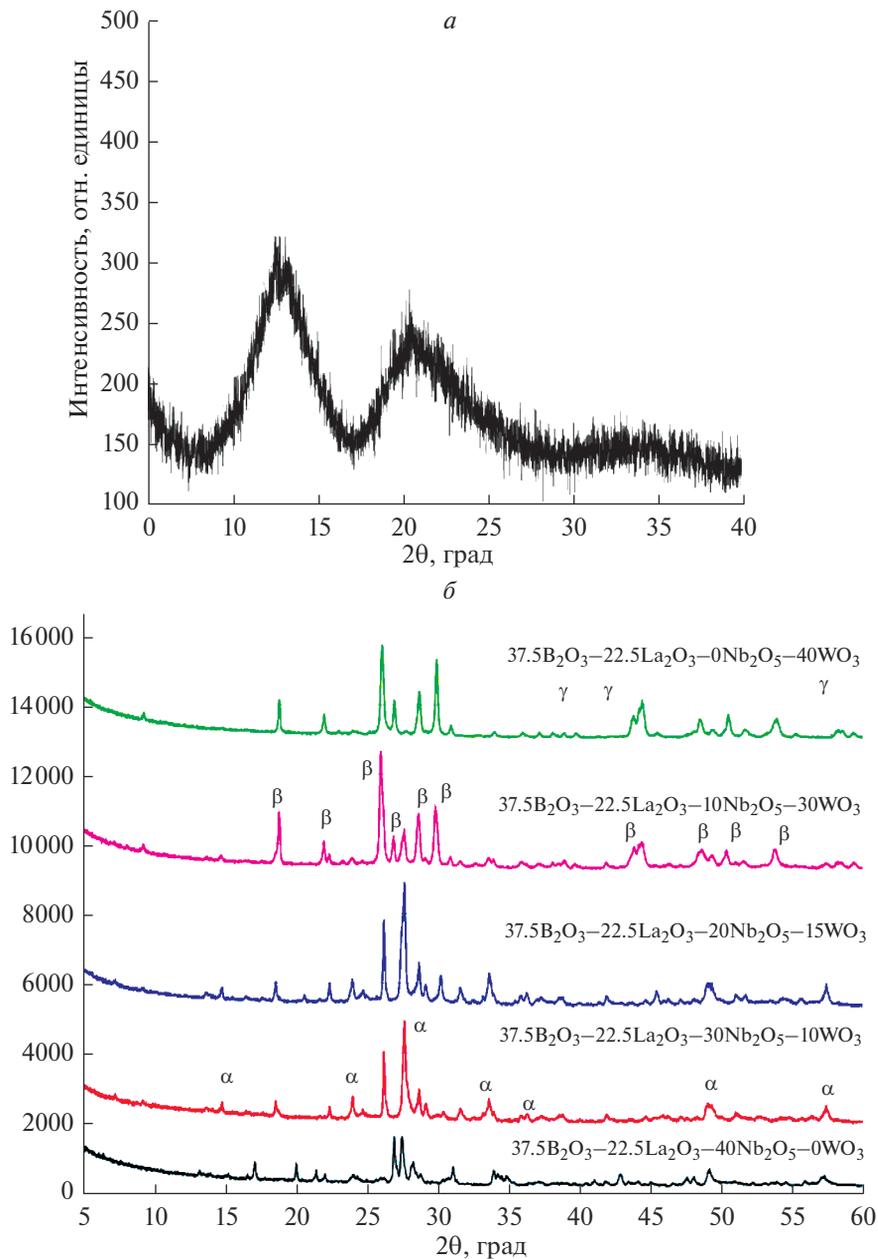


Рис. 3. Дифрактограмма стекла с 10 мол. % WO_3 до кристаллизации (а), дифрактограммы закристаллизованных стекол с различным содержанием оксида вольфрама, где α – $\text{La}_x\text{Nb}_y\text{B}_z\text{Al}_e\text{W}_f\text{O}_g$, β – $\text{La}_x\text{Nb}_y\text{Al}_z\text{W}_n\text{O}_m$, γ – Al_2O_3 (б).

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 3. Стекло с 10 мол. % WO_3 демонстрирует абсолютную рентгеноаморфность (рис. 3а). Как можно видеть, для стекол без вольфрама (рис. 3б) в процессе кристаллизации наблюдается образова-

Таблица 3. Стехиометрический состав продуктов кристаллизации стекол при различной концентрации оксида вольфрама

Содержание WO ₃	Оксид	Борат
0WO ₃	LaNbO ₈	LaNbB _{6.83} O _{7.83}
10WO ₃	La _{0.5} Nb _{0.9} Al _{0.3} W _{0.4} O _{7.2}	La _{0.5} Nb _{0.9} Al _{0.3} W _{0.1} B _{1.9} O _{6.3}
20WO ₃	La _{1.1} Nb _{0.7} Al _{0.4} W _{0.5} O _{7.2}	La _{0.7} Nb _{0.7} Al _{0.4} W _{0.2} B _{1.4} O _{6.5}
30WO ₃	La ₁ Nb _{0.5} Al _{0.8} W _{0.4} O _{7.3}	La _{0.6} Nb _{0.3} Al _{0.4} W _{0.3} B _{3.3} O _{5.1}
40WO ₃	Al ₂ O ₃	La _{0.6} Al _{0.6} W _{0.5} B _{2.2} O _{6.1}

ние кристаллической фазы, чьи дифракционные пики могут быть идентифицированы с использованием международной дифракционной базы ICDD как пики DyBO₃, HoBO₃. Учитывая тот факт, что в составе рассматриваемых стекол нет других лантаноидов кроме лантана, можно предположить, что образуемые фазы является боратом LaNbB_{6.8}O_{7.8}. Также в данном стекле наблюдается образование в процессе кристаллизации оксида лантана ниобия LaNbO₈.

Для стекол с 10, 15, 30 мол. % WO₃ наблюдается образование параллельных дифракционных пиков, характерных для твердых растворов La_aNb_bW_cAl_eB_fO_g и La_xNb_yAl_zW_lO₃. Данные рентгенофлуоресцентного анализа продуктов кристаллизации всех стекол представлены в табл. 3.

Как можно видеть, при увеличении концентрации WO₃ увеличивается содержание вольфрама в образуемых боратах, в то время как в оксидах его концентрация остается постоянной. Как уже отмечалось выше, увеличение концентрации вольфрама приводит к увеличению содержания алюминия в стекле и в продуктах его кристаллизации. Содержание алюминия увеличивается с увеличением концентрации вольфрама. В боратах концентрация алюминия незначительно варьируется и становится равной 6 ат. % лишь при полном замещении оксида ниобия. Стоит отметить, что при 40 мол. % WO₃ в качестве оксидной фазы выделяется корунд, что говорит о том, что содержание Al₂O₃ в La_{0.6}Al_{0.6}W_{0.5}B_{2.2}O_{6.1} является предельным.

Опираясь на результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа можно утверждать, что экзотермические пики представленные рис. 3 являются комплексными. Образование второго пика для стекла с 40 мол. % WO₃ является следствием кристаллизации оксида алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе синтеза стекол системы 37.5B₂O₃·22.5La₂O₃·(40 – x)Nb₂O₅·xWO₃ (где x = 10–40 мол. %) в корундовых тиглях при увеличении концентрации вольфрама наблюдается увеличение объемов растворимого оксида алюминия.

Кристаллизация стекол с содержанием оксида вольфрама от 10 до 30 мол. % характеризуется одновременным выделением оксидов La_xNb_yAl_zW_lO₃, и боратов типа La_aNb_bW_cAl_eB_fO_g. Данная особенность кристаллизации представленных систем может быть полезной при производстве сложных вольфраматов, содержащих редкоземельные ионы и ионы переходных металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 19-73-10180).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vernacotola D.E.* Alkali niobium and tantalum silicate glasses and ferroelectric glass-ceramics // *Mech. Corros. Prop. Ser. A, Key Eng. Mater.* 1994. V. 94–95. P. 379–408.
2. *Kamaruddin W.H.A., Rohani M.S., Sahar M.R., Liu Hong, Sang Yuanhua.* Synthesis and characterization of lithium niobium borate glasses containing neodymium // *J. Rare Earths.* 2016. V. 34. № 12. P. 1199–1205.
3. *Töpfer T., Hein J., Philipps J., Ehrh D., Sauerbrey R.* Tailoring the nonlinear refractive index of fluoride-phosphate glasses for laser applications // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2000. V. 71. № 2. P. 203–206.
4. *Nico C., Monteiro T., Graça M.P.F.* Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects // *Prog. Mater. Sci.* Elsevier Ltd. 2016. V. 80. P. 1–37.
5. *Iyer P.N., Smith A.J.* Double oxides containing niobium, tantalum, or protactinium. III. Systems involving the rare earths // *Acta Crystallogr. International Union of Crystallography.* 1967. V. 23. № 5. P. 740–746.
6. *Anokhina E.V., Essig M.W., Day C.S., Lachgar A.* $\text{Ti}_2\text{Nb}_6\text{O}_{12}$, a novel niobium oxide cluster compound with “Chevrel phase” intercluster connectivity type // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. V. 121. № 29. P. 6827–6833.
7. *Osotsi M.I., Macharia D.K., Zhu B., Wang Z., Shen X., Liu Z., Zhang L., Chen Z.* Synthesis of ZnWO_4-x nanorods with oxygen vacancy for efficient photocatalytic degradation of tetracycline // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2018. V. 28. № 4. P. 408–415.
8. *Ida T., Shinozaki K., Honma T., Komatsu T.* Synthesis and photocatalytic properties of $\alpha\text{-ZnWO}_4$ nanocrystals in tungsten zinc borate glasses // *J. Asian Ceram. Soc. Taibah University.* 2014. V. 2. № 3. P. 253–257.
9. *Evans J.S.O., Mary T.A., Sleight A.W.* Negative Thermal Expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ // *J. Solid State Chem.* 1998. V. 137. № 1. P. 148–160.
10. *Kim E.S., Kim S.H., Lee B.I.* Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of CaWO_4 ceramics for LTCC applications // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. № 10–11. P. 2101–2104.
11. *Klopp P., Griebner U., Petrov V., Mateos X., Bursukova M.A., Pujol M.C., Sole R., Gavaldà J., Aguilo M., Güell F., Massons J., Kirilov T., Diaz F.* Laser operation of the new stoichiometric crystal $\text{KYB}(\text{WO}_4)_2$ // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2002. V. 74. № 2. P. 185–189.
12. *Zhang Q., Meng Q., Tian Y., Feng X., Sun J., Lü S.* Luminescent properties of Eu^{3+} doped Gd_2WO_6 and $\text{Gd}_2(\text{WO}_4)_3$ nanophosphors prepared via co-precipitation method // *J. Rare Earths. The Chinese Society of Rare Earths.* 2011. V. 29. № 9. P. 815–821.
13. *Yin X., Wang Y., Bai Xi., Wang Yu., Chen L., Xiao Ch., Diwu J., Du Sh., Chai Zh., Albrecht-Schmitt T.E., Wang Sh.* Rare earth separations by selective borate crystallization // *Nat. Publ. Gr. Nature Publishing Group.* 2017. V. 8. P. 1–8.
14. *Wang Y., Honma T., Komatsu T.* Effects of WO_3 substitution on crystallization behavior and laser patterning in $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* Elsevier B.V. 2014. V. 383. P. 86–90.
15. *Venkataiah G., Babu P., Martín I.R., Venkata Krishnaiah K., Suresh K., Lavín V., Jayasankar C.K.* Spectroscopic studies on Yb^{3+} -doped tungsten-tellurite glasses for laser applications // *J. Non. Cryst. Solids.* Elsevier. 2018. V. 479. № May. P. 9–15.
16. *Iordanova R., Milanova M., Aleksandrov L., Shinozaki K., Komatsu T.* Structural study of $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses // *J. Non. Cryst. Solids.* Elsevier. 2020. V. 543. № April. P. 120132.
17. *Aleksandrov L., Komatsu T., Iordanova R., Dimitriev Y.* Raman spectroscopic study of structure of $\text{WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses with no color and crystallization of LaBWO_6 // *Opt. Mater. (Amst).* Elsevier B.V. 2011. V. 34. № 1. P. 201–206.
18. *Griffith K.J., Wiaderek K.M., Cibin G., Marbella L.E., Grey C.P.* Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage // *Nature.* Springer US. 2018. V. 559. № 7715. P. 556–563.
19. *Wang W.Q., Yao Z.J., Wang X.L., Xia X.H., Gu C.D., Tu J.P.* Niobium doped tungsten oxide mesoporous film with enhanced electrochromic and electrochemical energy storage properties // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 535. P. 300–307.

ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$

© 2022 г. С. И. Лопатин*

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

**e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru*

Поступила в редакцию 08.11.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучено парообразование и термодинамические свойства системы $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$. Испарение образцов проводилось из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Определены парциальные давления молекулярных форм пара, активности компонентов конденсированной фазы, энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения.

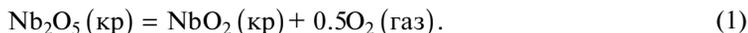
Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, оксиды титана, ниобия, активности, энергии Гиббса

DOI: 10.31857/S0132665122020056

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные тонкие пленки широко используются в таких областях, как микро- и наноэлектроника. Тонкие слои являются основой современной технологии в производстве интегральных схем. Тонкие пленки на основе оксидов титана и ниобия применяются в качестве интерференционных оптических покрытий [1]. Синтез гетероструктур на основе оксидов титана и ниобия с заданными свойствами позволит создать новый материал для нужд областей современного производства, где применяются тонкопленочные прозрачные проводящие оксиды [2]. Как правило, пленки получают путем испарения в вакууме механической смеси этих оксидов необходимого состава с последующим окислительным отжигом полученного материала, либо реактивного распыления мишени в атмосфере высокочистого кислорода [3].

Для того, чтобы синтезировать пленки заданного состава необходимы знания температурных интервалов перехода в пар и состава пара над индивидуальными оксидами и их смесями. В работе [4] измерено давление пара над Nb_2O_5 в температурном интервале 1432–1756 К. Установлено, что Nb_2O_5 переходит в пар согласно уравнению (1).



В работе [5] сделана попытка спрогнозировать состав пара над гипотетической двухфазной смесью оксидов титана и ниобия с учетом процессов диссоциативного испарения. При этом авторы принимали во внимание тот факт, что Nb_2O_5 диссоциирует согласно уравнению (1).

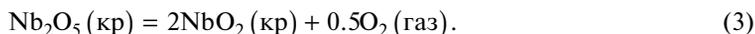
Кроме того, давление пара NbO и TiO над смесью диоксидов титана и ниобия, по оценке авторов, должно быть не менее, чем на 2 порядка ниже давлений пара соответствующих диоксидов.

В системе ниобий–кислород в твердом состоянии образуются три оксида, NbO, NbO₂ и Nb₂O₅ с температурами плавления, равными 2217, 2360 и 1783 К соответственно [6]. Области гомогенности этих оксидов находятся в пределах NbO_{0,94–1,04}, NbO_{1,94–2,09} и Nb₂O_{4,485–5,0} [7].

Литературные данные, касающиеся процессов парообразования диоксидов титана и ниобия, систематизированы в [8, 9]. Диоксид титана в температурном интервале 1900–2100 К переходит в пар в виде TiO₂, TiO и атомарного кислорода. При изотермической выдержке соотношение парциальных давлений $p(\text{TiO}_2)/p(\text{TiO})$ уменьшается за счет изменения области гомогенности конденсированной фазы за счет частичной потери кислорода. Диоксид ниобия в температурном интервале 1850–2100 К переходит в пар преимущественно в виде NbO₂. Относительное содержание NbO не превышает 2%. Согласно данным работы [10], при испарении в слабовосстановительных условиях из вольфрамовой эффузионной камеры зависимость парциального давления NbO₂ над индивидуальным диоксидом ниобия в температурном интервале 2012–2155 К описывается уравнением (2).

$$\lg p(\text{NbO}_2, \text{Па}) = -28640/T + 13.26. \quad (2)$$

По данным работы [11], Nb₂O₅ при нагревании диссоциирует согласно уравнению (3). В работе [12] методом высокотемпературной масс-спектрометрии были определены парциальные давления NbO₂ над твердым и жидким Nb₂O₅. Определены температура и энтальпия плавления Nb₂O₅, равные 1772 К и 108.4 ± 19.8 кДж/моль.



В работе [10] определены парциальные давления пара оксидов титана и ниобия и построена диаграмма “давление пара–состав конденсированной фазы” при температуре 2200 К. Установлено, что наиболее летучим компонентом системы TiO₂–Nb₂O₅ является оксид ниобия. Исходные составы конденсированной фазы системы TiO₂–Nb₂O₅ в результате термической диссоциации в вакууме и потери кислорода, но без изменения соотношения Nb : Ti были интерпретированы в рамках системы TiO_{1,67}(Ti₃O₅)–NbO₂, где чистыми компонентами являются продукты диссоциации – конгруэнтно сублимирующиеся оксиды ниобия и титана.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии [13, 14] на масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для высокотемпературных термодинамических исследований. Образцы (прокаленные на воздухе смеси TiO₂ и Nb₂O₅ с содержанием 10, 40, 50, 67, 75 и 90 мол. % TiO₂) испаряли из вольфрамовых двоянных одностепенных эффузионных камер (twin), нагреваемых электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К в температурном интервале 2100–2300 К. Для проверки аппаратуры измеряли давление пара фторида кальция [7]. Ионизация молекул, присутствующих в паре, осуществлялась медленными электронами с энергией 25 эВ. При таком значении ионизирующего напряжения процессы диссоциативной ионизации в значительной степени были подавлены. Идентификацию ионов в масс-спектре производили по их массовому числу, изотопному составу и энергии появления (ЭП), измеряемой по методу исчезновения ионного тока. Калибровку шкалы энергий ионизирующих электронов проводили по энергии ионизации золота [15]. Определение пар-

циальных давлений молекулярных форм пара проводилось методом сравнения ионных токов. При этом образец и стандарт давления размещались в отдельных отсеках вдвоянной эффузионной камеры. Связь между измеряемыми ионными токами и парциальными давлениями исследуемого вещества (i) и стандарта (s) дается соотношением (3).

$$p_i = p_s \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s}{I_s T_s \sigma_i \gamma_i}. \quad (3)$$

Здесь p – парциальное давление; I – интенсивность ионного тока; T – температура, К; σ – эффективные сечения ионизации электронным ударом; γ – коэффициент чувствительности вторично-электронного умножителя. Идентичность условий испарения из обеих камер достигалось за счет тщательной механической обработки эффузионных отверстий и подбора диаметра и расположения кольцевых катодов испарителя.

В качестве стандартов давления ИЮПАК рекомендует кадмий, серебро или золото [16, 17]. Точность измерения давлений можно существенно повысить, если в качестве стандартов использовать давления пара чистых компонентов системы. В этом случае в формуле (3) сокращаются коэффициенты σ и γ , а в величины интенсивностей ионных токов не требуется вводить поправки на диссоциативную ионизацию и изотопный состав ионов. В настоящей работе в качестве стандартов давления были использованы конгруэнтно-сублимирующиеся оксиды NbO_2 и Ti_3O_5 [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы, содержащие 10, 40, 50, 67, 75 и 90 мол. % TiO_2 , были приготовлены керамическим методом. Механические смеси TiO_2 и NbO_2 перетирались в агатовой ступке и прокаливались на воздухе при температуре 1600 К в течение 10 ч. Процедура повторялась 4–5 раз. Качественный состав полученных образцов контролировался методом рентгенофазового анализа порошков с использованием дифрактометра Rigaku Mini-Flex II (на базе РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования” СПбГУ) излучение CuK_α . Исследование фазового состава подтвердило, что единственными компонентами образцов являются твердые растворы системы NbO_2 – TiO_2 .

В масс-спектрах пара над системой NbO_2 – TiO_2 в температурном интервале 2180–2230 К фиксировались пики ионов NbO^+ , NbO_2^+ , TiO^+ и TiO_2^+ с энергиями появления, равными 6.3, 8.3, 6.8 и 9.6 эВ. Полученные величины хорошо согласуются с значениями энергий ионизации молекул NbO , NbO_2 , TiO и TiO_2 соответственно. При изотермической выдержке при температуре порядка 2200 К интенсивности ионных токов NbO^+ и NbO_2^+ постепенно снижались, а интенсивности TiO^+ и TiO_2^+ увеличивались. В то же время соотношение интенсивностей $\text{TiO}^+ : \text{TiO}_2^+$ также увеличивалось. При постоянной температуре, с одной стороны, происходило более интенсивное удаление более летучего диоксида ниобия из образца. С другой стороны, при высокотемпературной выдержке диоксид титана, теряя кислород, постепенно превращался в Ti_3O_5 . Этот процесс сопровождается уменьшением парциального давления TiO_2 и увеличением парциального давления TiO [8, 9].

Анализ масс-спектров пара, зависимость интенсивностей ионных токов от температуры и величины энергий появления ионов свидетельствуют о том, что пар над системой NbO_2 – TiO_2 состоит из смеси NbO , NbO_2 , TiO , TiO_2 и атомарного кислорода. Кислород образуется при диссоциации диоксидов ниобия и титана до монооксидов. Равновесие молекулярный кислород–атомарный кислород при температуре 2200 К сдвинуто в сторону атомарного кислорода [7]. Продукты взаимодействия образцов с материалом камеры (газообразные оксиды вольфрама WO_x , где $x = 1, 2, 3$) не были об-

наружены вследствие термической неустойчивости твердых и газообразных оксидов вольфрама при температуре 2200 К [7]. Отношение парциальных давлений $p(\text{NbO})/p(\text{NbO}_2)$ не превышало 1–2%, поэтому в дальнейших расчетах предполагалось, что переход в пар диоксида ниобия осуществляется только в виде NbO_2 .

Для определения величин парциальных давлений молекулярных форм пара над изучаемыми образцами системы $\text{NbO}_2\text{—TiO}_2$ и активностей компонентов конденсированной фазы в сравнительный отсек эффузионной камеры попеременно загружались индивидуальные оксиды NbO_2 и Ti_3O_5 . Активность диоксидов ниобия и титана в конденсированной фазе определялась по уравнению (4), где p – давление пара MO_2 над изучаемой системой, а p^0 – давление пара над индивидуальным оксидом. $M = \text{Nb}, \text{Ti}$.

$$a(\text{MO}_2) = \frac{p(\text{MO}_2)}{p^0(\text{MO}_2)}. \quad (4)$$

Для того, чтобы корректно определить активность диоксида титана в конденсированной фазе, в одну из ячеек загружали такое количество образца, чтобы интенсивность ионного тока TiO_2^+ при рабочей температуре, равной 2200 К, оставалась постоянной в течение 5–7 мин. В дальнейшем интенсивность ионного тока TiO_2^+ начинала постепенно снижаться. Возникающая при этом погрешность измерения величины активности может быть значительной. Загружаемый в сравнительный отсек эффузионной камеры оксид титана Ti_3O_5 испаряется конгруэнтно с переходом в пар TiO и TiO_2 , причем соотношение парциальных давлений $p(\text{TiO}_2)/p(\text{TiO})$ остается постоянным вплоть до полного испарения оксида [18, 19]. Давление пара TiO_2 над Ti_3O_5 описывается уравнением (5) [10].

$$\lg p(\text{TiO}_2, \text{Па}) = -\frac{25120 \pm 674}{T} + (10.81 \pm 0.22). \quad (5)$$

Величины энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса рассчитывались по уравнениям (6) и (7) соответственно.

$$\Delta G = RT[x(\text{NbO}_2) \ln a(\text{NbO}_2) + x(\text{TiO}_2) \ln a(\text{TiO}_2)], \quad (6)$$

$$\Delta G^E = RT[x(\text{NbO}_2) \ln \gamma(\text{NbO}_2) + x(\text{TiO}_2) \ln \gamma(\text{TiO}_2)]. \quad (7)$$

Здесь ΔG и ΔG^E – энергия Гиббса и избыточная энергия Гиббса, a – активность, γ – коэффициент активности, T – температура, К, R – газовая постоянная. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате определения термодинамических свойств системы $\text{NbO}_2\text{—TiO}_2$ было установлено, что величины активности диоксида титана в конденсированной фазе характеризуются отрицательным отклонением от идеального поведения. В свою очередь активности диоксида ниобия проявляют небольшое положительное отклонение. Следует отметить, что присутствие диоксида титана в конденсированной фазе вызывает положительное отклонение активности SiO_2 в системах $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ и $\text{BaO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ [20]. В то же время, активности оксидов кальция и бария характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеального поведения. Величины активности диоксида церия в системе $\text{TiO}_2\text{—CeO}_2\text{—ZrO}_2$ характеризуются отрицательным отклонением от идеального поведения, а диоксида титана положительным [21]. Введение в систему $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ диоксида титана значительно повышает величины активности и коэффициентов активности CeO_2 по сравнению с бинарной системой, при одинаковой мольной доле CeO_2 .

Таблица 1. Зависимость парциальных давлений молекулярных форм пара над системой NbO₂–TiO₂, активностей диоксидов ниобия и титана, энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса от концентрации компонентов конденсированной фазы при температуре 2200 К

x, мол. дол.		p, Па			a		–ΔG, кДж/моль	–ΔG ^E , кДж/моль
TiO ₂	NbO ₂	TiO ₂	TiO	NbO ₂	TiO ₂	NbO ₂		
0	1.0	0	0	1.80	0	1	0	0
0.10	0.90	0.01	0.01	1.60	0.03	0.89	8.19	2.24
0.40	0.60	0.06	0.02	1.10	0.11	0.61	21.55	9.24
0.50	0.50	0.07	0.02	0.96	0.14	0.53	23.38	10.70
0.67	0.33	0.11	0.03	0.76	0.28	0.42	20.80	9.20
0.75	0.25	0.12	0.03	0.56	0.36	0.31	19.35	9.07
0.90	0.10	0.18	0.04	0.11	0.52	0.06	15.88	9.93
1.0	0	0.24	0.05	0	1	0	0	0

Причины отклонений величин активностей от идеального поведения, по-видимому, связаны с разницей кислотно-основных свойств оксидов, образующих вышеперечисленные системы. Кислотно-основные свойства диоксидов церия, циркония, титана, ниобия и кремния в значительной степени схожи. Образование термически прочных соединений в бинарных системах, образованных вышеперечисленными оксидами, маловероятно. Уменьшение кислотных свойств оксида титана при замене

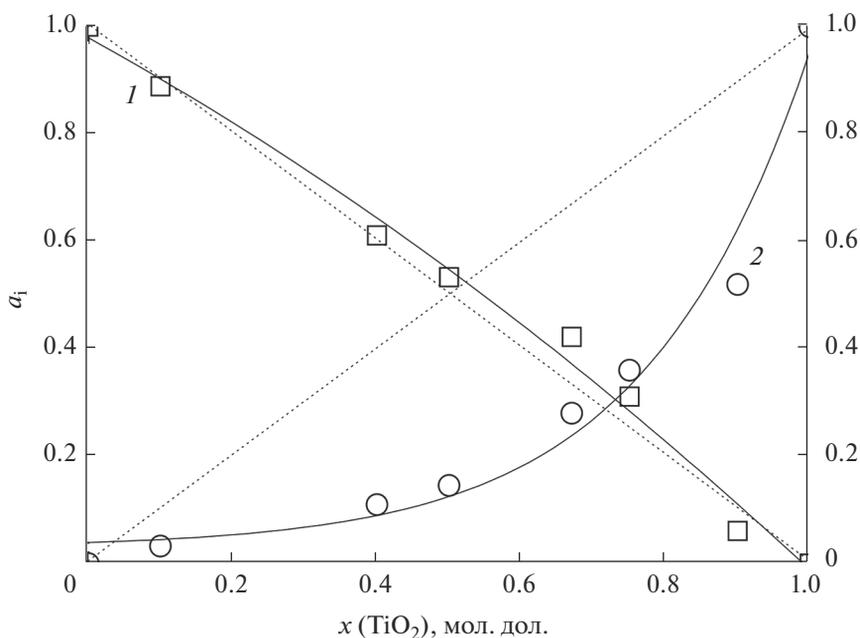


Рис. 1. Зависимости активностей диоксидов ниобия и титана от концентрации компонентов конденсированной фазы в системе NbO₂–TiO₂ при температуре 2200 К: NbO₂ (1), TiO₂ (2).

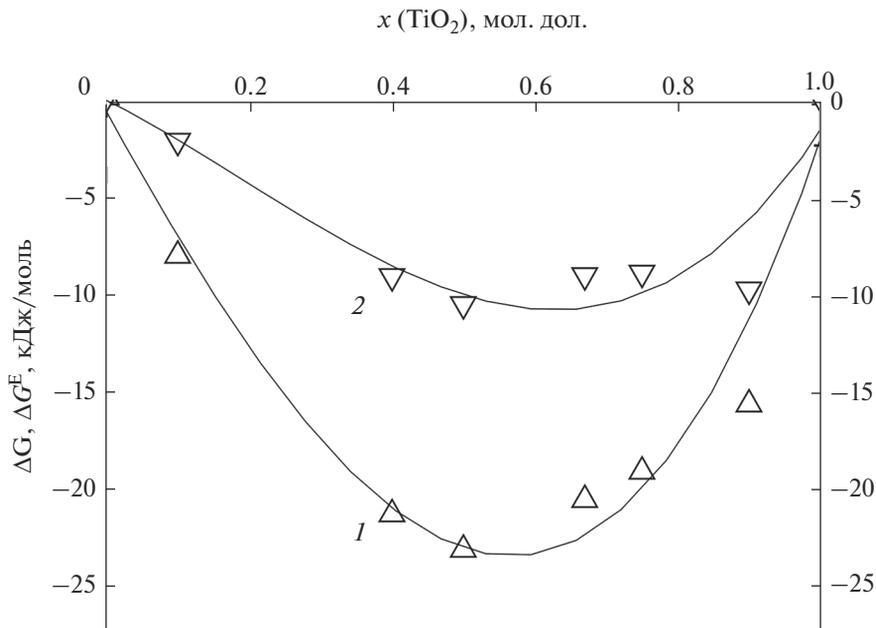


Рис. 2. Зависимости энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса от концентрации компонентов конденсированной фазы в системе $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$ при температуре 2200 К: ΔG (1), ΔG^E (2).

TiO_2 на Ti_3O_5 в системе $\text{NbO}_2\text{--Ti}_x\text{O}_y$, приводит к отрицательному отклонению активности NbO_2 от идеального поведения [9].

Значительное отрицательное отклонение от идеального поведения величин активности TiO_2 приводит к тому, что система $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$ в целом характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Минимумам на кривых зависимости энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса отвечает состав 50 мол. % $\text{NbO}_2\text{--}50$ мол. % TiO_2 (рис. 2). По данным работы [3], при термическом вакуумном отжиге системы $\text{TiO}_2\text{--Nb}_2\text{O}_5$ образуется фаза, идентифицирующаяся по дифракционным максимумам, как TiNbO_4 .

Поскольку изученная система характеризуется избирательным испарением более летучего диоксида ниобия, то термодинамические свойства этой системы можно исследовать, проводя полное изотермическое испарение образца, содержащего 90 мол. % NbO_2 . При этом конденсированная фаза будет постепенно обогащаться менее летучим диоксидом титана. К сожалению, получить корректные данные по определению активности диоксида титана в конденсированной фазе не представляется возможным вследствие качественного изменения состава конденсированной фазы и перехода TiO_2 в Ti_3O_5 .

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы при формировании тонких пленок заданного состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразования системы $\text{NbO}_2\text{--TiO}_2$ в широкой области концентраций при температуре 2200 К. Установлено, что различие летучестей оксидов, образующих

систему, приводит к избирательному испарению диоксида ниобия. Установлено, что система характеризуется незначительным положительным отклонением активности диоксида ниобия и отрицательным отклонением диоксида титана от идеального поведения. Минимумам на кривых зависимости энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса при температуре 2200 К отвечает эквимольный состав, соответствующий соединению $TiNbO_4$. Обнаружить это соединение в газовой фазе не удалось. По-видимому, это связано с незначительным различием кислотно-основных свойств NbO_2 и TiO_2 [22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ritter Э.* Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений / В кн.: Физика тонких пленок / Под ред. Г. Хасса, М. Франкомбра, Р. Гофмана. Т. 8. М.: Мир, 1978. С. 7–60.
2. *Ховив А.М., Сидоркин А.С.* Лазерно-стимулированное оксидирование поликристаллической меди // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. № 8. С. 2520–2522.
3. *Ховив Д.А., Дивакова Н.А., Зайцев С.В.* Эволюция фазового состава двухслойной структуры $TiO_2/Nb_2O_5/Si$ при вакуумном термическом отжиге // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 4. С. 400–402.
4. *Голубцов И.В., Лапицкий А.В., Ширяев В.К.* К вопросу о летучести окислов ниобия // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. 1960. Т. 3. № 4. С. 571–578.
5. *Юдин Б.Ф., Конопелько М.В., Федотова Г.В., Введенский В.Д.* Термодинамический анализ процессов диссоциативного испарения двухфазной смеси оксидов титана и ниобия // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 25. № 8. С. 938–941.
6. *Segui M., Trombe F.* Effect of lanthanum oxide on niobium, tantalum and titanium oxide volatilization at high temperature // C. R. Acad. Sci. C. 1968. V. 267. № 17. P. 1039–1043.
7. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982.
8. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
9. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
10. *Семенов Г.А., Лопатин С.И.* Исследование процессов испарения в оксидной системе $TiO_2-Nb_2O_5$ // ЖПХ. 2001. Т. 74. Вып. 6. С. 881–885.
11. *Голубцов И.В., Лапицкий А.В., Ширяев В.К.* К вопросу о летучести окислов ниобия // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1960. Т. 3. № 4. С. 571–573.
12. *Matsui T., Naito K.* High temperature vaporization studies on the niobium-oxygen system by mass spectrometric method // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 47. № 1. P. 253–256.
13. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.
14. *Семенов Г.А., Столярова В.Л.* Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
15. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R. D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1–861.
16. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of cadmium and silver // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 397–431.
17. *Paule R.C., Mandel J.* Analysis interlaboratory measurements on the vapour pressure of gold // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371–394.
18. *Gilles P.W., Carlson K.D., Fransen H.F., Wahlbeck P.G.* High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 1. Vaporization characteristics of the crystalline phases // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 7. P. 2461–2465.
19. *Hampson P.J., Gilles P.W.* High-temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. 7. Mass spectrometry and dissociation energies of TiO (g) and TiO_2 (g) // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 8. P. 3708–3711.
20. *Столярова В.Л., Лопатин С.И.* Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы $BaO-TiO_2-SiO_2$ // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 179–186.
21. *Лопатин С.И., Шугуров С.М., Курапова О.Ю.* Парообразование и термодинамические свойства системы $CeO_2-TiO_2-ZrO_2$ // ЖОХ. 2021. Т. 91. Вып. 10. С. 1568–1572.
22. *Лопатин С.И.* Реакционная способность газообразных оксидов // ЖНХ. 2003. Т. 48. № 3. С. 475–478.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2022 г. Е. Ю. Кедрук¹, А. А. Бобков², Л. В. Гриценко¹, *, В. А. Мошников²

¹*Satbayev University, ул. Сампаева, 22, г. Алматы, 050013 Казахстан*

²*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*

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

Поступила в редакцию 08.10.2021 г.

После доработки 18.10.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Диэлектрический анализ наноструктурированных слоев полупроводниковых материалов важен для понимания характеристик и конструкции наноконструкций с перспективой их дальнейшего применения в солнечных элементах, пьезопреобразователях, а также в качестве каталитических частиц и сенсоров при определении молекулярного состава газов. Спектроскопия импеданса твердого тела позволяет охарактеризовать различные вклады в резистивные и емкостные свойства электронно-неоднородного конденсированного вещества и отдельно охарактеризовать их. В данной работе исследованы спектры импеданса для наноструктурированных слоев ZnO, синтезированных гидротермальным методом на чипе, в основе которого Al₂O₃ с предварительно напыленными встречно-штыревыми золотыми электродами, исследована зависимость спектров импеданса от температуры измерения и концентрации подаваемого газа.

Ключевые слова: оксид цинка, наноматериалы, газочувствительные свойства, спектр импеданса

DOI: 10.31857/S0132665122020044

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наноматериалы на основе оксидов металлов привлекают большое внимание исследователей ввиду их структурных и электрических свойств, зависящих от размера и примеси, а также благодаря перспективам их применения в качестве газовых сенсоров [1–5], светоизлучающих диодов (LED) [6], варисторов [7], прозрачных электродов для гибкой электроники [8], фотокатализаторов [9, 10], электродных и электролитных наноконструкций для суперконденсаторов [11]. Среди наноструктурированных полупроводниковых соединений II–VI оксид цинка (ZnO) является одним из адаптируемых материалов *n*-типа, обладающий такими уникальными свойствами, как широкая запрещенная зона (3.37 эВ), высокая энергия связи экситона (60 МэВ) при комнатной температуре и естественная электропроводность *n*-типа [12]. ZnO имеет ряд существенных преимуществ, таких как дешевизна, распространенность в природе, простота синтеза, нетоксичность, высокая химическая и механическая стабильность [13]. Он обладает пьезоэлектрическими свойствами, высоким коэффициентом фотоэлектрической связи, что приводит к отличным фотоэлектрическим свойствам, низкой диэлектрической проницаемостью [14].

Традиционный физико-химический подход к получению полупроводниковых материалов с управляемыми свойствами заключался в задании термодинамических и кинетических условий получения и обработки материалов [15]. С развитием нанотехнологий этот подход дополнился необходимостью управления размерами нанобъектов ввиду влияния физических и химических размерных эффектов. При переходе к изучению гибридных наноструктур и нанокомпозитов, особенно в случаях с развитой поверхностью границ между нанобъектами или между нанобъектом и материалом матрицы, важнейшей составляющей для управления свойствами материалов становится энергетическая характеристика адсорбционных центров, перераспределение носителей заряда и ионный транспорт.

В монографии [16] систематически рассмотрены различные методы оценки кислотно-основных свойств поверхности твердого тела (рН-метрии, адсорбции индикаторов Гаммета, ИК спектроскопии). Продемонстрирована возможность управления свойствами функциональных материалов и композитов путем направленного регулирования кислотно-основного состояния поверхности твердых тел различными методами. На основе теоретических положений монографии [16] в работе [17] было показано, что закономерное изменение кислотно-основных свойств при термообработке, размоле, химическом модифицировании и облучении позволяет использовать их в качестве контролируемого параметра. Изменение энергетики адсорбционных поверхностных центров сопровождается перераспределением зарядов, что может контролироваться методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [18].

Для анализа изменения распределенных резистивных, емкостных и индуктивных свойств нанокомпозитов, а также возникающего ионного транспорта при приложении электрических полей, исключительное значение приобретают методы спектроскопии импеданса [19–21]. При этом необходимо понимать, что эквивалентные электрические схемы с дискретными элементами отражают свойства материалов в ограниченном диапазоне частот. Для исследования нанокомпозитов с фрактальной структурой полезно ознакомление с работой [22].

Цель настоящей работы – применение метода импедансной спектроскопии для получения информации о механизмах процессов, протекающих в наноструктурированных слоях оксида цинка, полученных гидротермальным методом, в диапазоне частот 1 Гц–500 кГц.

Импедансная спектроскопия активно используется для изучения проводимости наноматериалов [23–26]. Большое отношение объема к поверхности наночастиц приводит к эффектам поверхностного и межзеренного барьера, которые играют важную роль в свойствах частиц. Эти эффекты могут быть изучены с помощью импедансной спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе наноструктурированные слои оксида цинка были синтезированы гидротермальным методом. На первом этапе на очищенный чип золь-гель методом наносили затравочный слой для дальнейшего равномерного ориентированного роста пленок в ходе роста. Раствор золя был приготовлен путем растворения ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) в изопропиловом спирте при тщательном перемешивании на магнитной мешалке при комнатной температуре. Равномерное распределение золя на поверхности подложек достигали путем нанесения нескольких капель раствора на чип, закрепленный на горизонтальном столике, с последующим вращением столика со скоростью ~3000 об./мин в течение 30 с и сушкой при 150°C. Данную процедуру проводили трижды с последующим финишным отжигом при температуре 450°C в течение 60 мин в муфельной печи, что способствовало формированию однородного затравочного слоя на всей поверхности подложки.

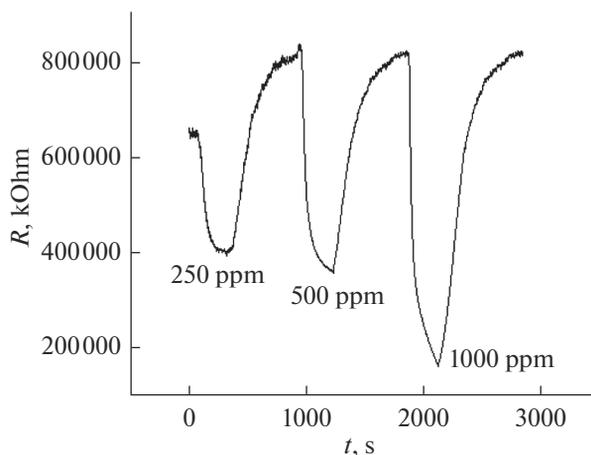


Рис. 1. Зависимость газочувствительности исследуемых образцов от концентрации подаваемого газа.

Синтез проводили в термостате при температуре 90°C в течение 90 мин. Рост стержней ZnO осуществляли в водном растворе, содержащем 75 мМ нитрата цинка ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и 75 мМ гексаметиленetetрамина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ НМТА). По окончании синтеза образцы были промыты дистиллированной водой и затем высушены в сушильном шкафу при температуре $65\text{--}70^{\circ}\text{C}$.

Полученные образцы были исследованы методом спектроскопии импеданса с помощью измерителя иммитанса Z500P. Измерение импеданса пленок ZnO проводили в диапазоне частот 1 Гц–500 кГц с помощью импедансметра Z500P в атмосфере и при подаче в ячейку паров изопропилового спирта ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$). Потенциостатический режим 100 мВ. Для измерения концентрационных зависимостей была выбрана температура 190°C , при которой наблюдался максимальный отклик к изопропиловому спирту.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование газочувствительности. Измерение газочувствительных свойств полученных образцов оксида цинка по отношению к изопропиловому спирту ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) проводили следующим образом: сначала подавали пары спирта заданной концентрации (от 250 до 1000 ppm), после чего осуществляли продувку воздухом. Концентрацию паров устанавливали разбавлением насыщенных паров газа потоком воздуха, заданным при помощи контроля потока. Температура чипа поддерживалась при 190°C .

На рис. 1 показана чувствительность наноструктурированных слоев оксида цинка к этанолу при различных концентрациях от 250 до 1000 ppm. Как видно из рис. 1, газоанализирующие характеристики наноструктур увеличиваются с увеличением концентрации паров изопропилового спирта.

Для численной оценки газочувствительных свойств наноструктурированного ZnO был проведен расчет коэффициента газочувствительности.

В табл. 1 показана зависимость коэффициента газочувствительности исследуемой структуры от концентрации молекул $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$: $S = (R_0 - R_g)/R_0$, где R_g — сопротивление структуры при воздействии газа, R_0 — начальное сопротивление структуры [23].

Графически зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа представлена на рис. 2. Видно, что коэффициент газочувствительности возрастает практически линейно с увеличением концентрации подаваемых паров

Таблица 1. Зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа

C , ppm	S , %
250	36.07
500	56.21
1000	79.91

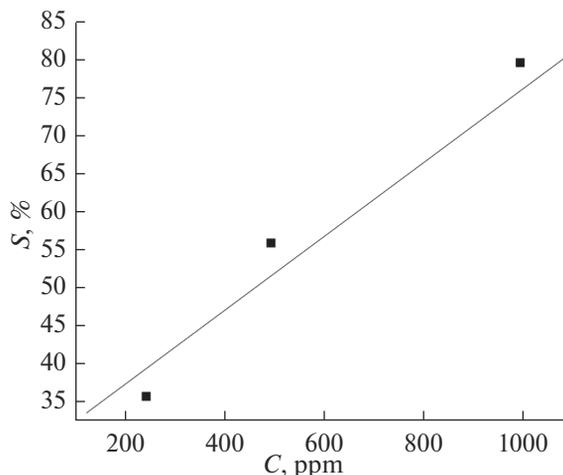
изопропилового спирта. Данные, представленные в табл. 1 и на рис. 2, показывают, что максимальный коэффициент газочувствительности соответствует концентрации $C = 1000$ ppm.

Исследование спектра импеданса. Сущность исследования спектра импеданса состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе. Если в качестве воздействующего импульса на входе использовать напряжение $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$, накладываемое на систему, а сигнал на выходе фиксировать как ток $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta)$, протекающий через систему, где U_0 и I_0 – амплитуда напряжения и тока соответственно, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, θ – фазовый сдвиг, то импеданс $Z^*(\omega)$ определяется соотношением [24]:

$$Z(\omega) = \frac{U(t)}{I(t)}. \quad (1)$$

Поскольку отклик системы обусловлен совокупностью многих факторов, то весьма полезным оказывается представление импедансных данных в разных координатах, чтобы выделить интересующие исследователя детали. Для полного понимания процессов, протекающих под влиянием электрического поля, комплексные импедансные данные должны быть проанализированы на уровне комплексных величин импеданса ($Z = I_m + R_e$) [25].

Наноструктурированные слои оксида цинка, синтезированные гидротермальным методом, были исследованы методом спектроскопии импеданса. Измерения проводили посредством измерителя иммитанса Z500P при различных температурах и газовых ат-

**Рис. 2.** Зависимость коэффициента газочувствительности от концентрации подаваемого газа.

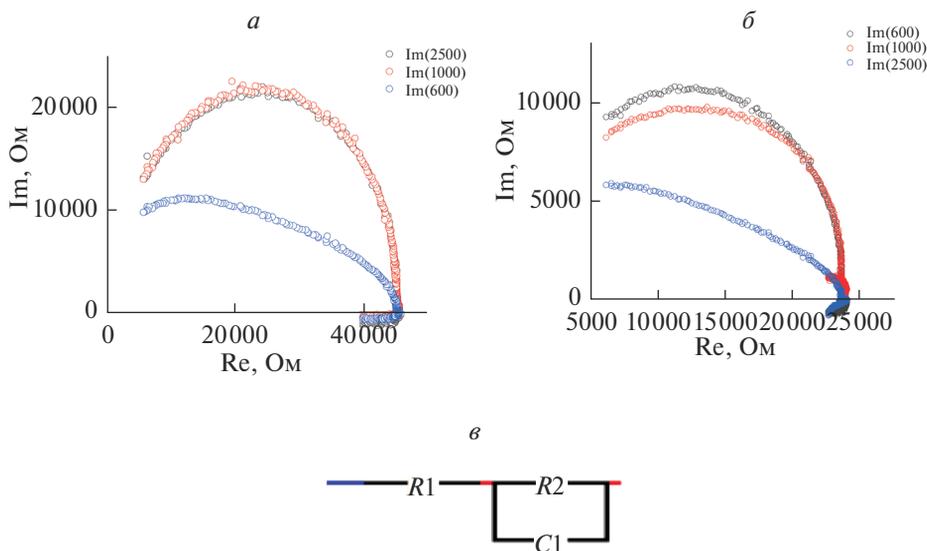


Рис. 3. Годографы импеданса и эквивалентная схема для образца ZnO при температуре 190°C и различных концентрациях паров $C = 600, 1000, 2500$ ppm: при подаче воздуха в ячейку (а), при подаче газа в ячейку (б), эквивалентная схема (в).

мосферах. Для этого, образец помещали в газочувствительную ячейку проточного типа. Внутри ячейки находится микронагреватель, позволяющий нагревать образец до 400°C, и головка с прижимными контактами для измерения электрических характеристик образца.

В результате измерений были получены годографы импеданса при различных температурах измерений, а также для различных концентраций подаваемого в ячейку газа. Используя программу EIS Spectrum Analyser, были подобраны эквивалентные схемы для образца, измеренного посредством спектроскопии импеданса.

На рис. 3 приведены результаты измерения спектра импеданса для образца ZnO при подаче в ячейку воздуха и паров изопропилового спирта при температуре 190°C и различных концентрациях паров $C = 600, 1000, 2500$ ppm. Концентрации паров выбирались, исходя из доступного диапазона установления потоков газа и воздуха.

При интерпретации полученных данных использовали графический метод представления импеданса (рис. 3). Годографы импеданса для всех исследованных концентраций имеют общие характерные черты: они представляют собой элементы окружностей, центры которых лежат ниже действительной оси. Увеличение концентрации паров изопропилового спирта приводит к уменьшению диаметров окружностей.

Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы (рис. 3в) позволяет интерпретировать ее элементы в соответствии с физико-химической природой процессов на электроде.

Зависимость составляющих комплексного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при различных концентрациях подачи пара изопропилового спирта (600, 1000, 2500 ppm) приведена на рис. 4. При этом измерения проводили при подаче в ячейку воздуха и газа попеременно.

Как видно из рис. 4, при подаче воздуха в ячейку максимальное реактивное и активные составляющие импеданса можно наблюдать при минимальной концентрации

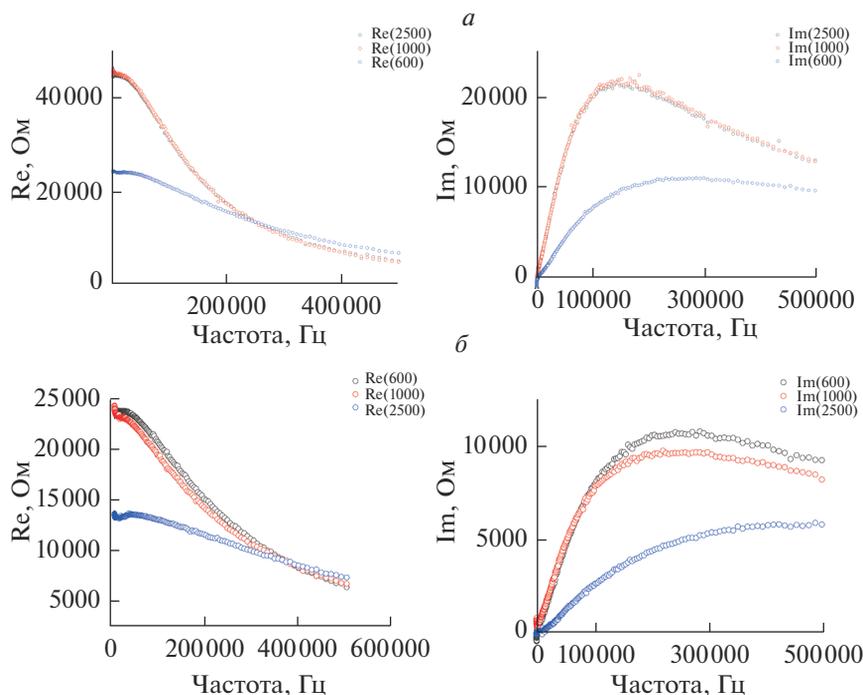


Рис. 4. Зависимости составляющих полного сопротивления от частоты, подаваемого сигнала, при температуре 190°C и различных концентрациях паров $C = 600, 1000, 2500$ ppm: при подаче воздуха в ячейку (а), при подаче газа в ячейку (б).

$C = 2500$ ppm. При подаче паров изопропилового спирта максимальные координаты Найквиста (реактивное и активные составляющие импеданса) соответствуют $C = 600$ ppm.

Был проведен сравнительный анализ откликов образцов оксида цинка при постоянной концентрации $C = 1000$ ppm и при различных температурах нагревания образца ($190, 170, 150^{\circ}\text{C}$) при подаче в ячейку воздуха и паров изопропилового спирта. Результаты данных исследований приведены на рис. 5.

Полные импедансы наноструктурированных образцов ZnO , исследованных при различных температурах ($190, 170, 150^{\circ}\text{C}$), представляют собой полуокружности, центры которых с повышением температуры смещаются ниже оси R_e . Исходя из вышесказанного, можно предположить, что каждому участку в реальном образце соответствует группа однопипных кристаллов, имеющих близкий друг к другу состав и геометрические размеры [25].

При подаче в ячейку паров изопропилового спирта появляется элемент Варбурга, отвечающий за диффузию ионов и проявляющийся в виде низкочастотного луча. Для более детального анализа ионных процессов (элемент Варбурга) требуется использовать специализированное оборудование [26].

Зависимость составляющих реактивного и активного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при различных температурах нагревания образца ($190, 170, 150^{\circ}\text{C}$) приведена на рис. 6. Измерения проводили при подаче в ячейку воздуха и газа попеременно. На рис. 6 видно, что максимальное реактивное и активное сопротивления наблюдаются при 150°C при подаче воздуха в ячейку и при подаче паров изопропилового спирта.

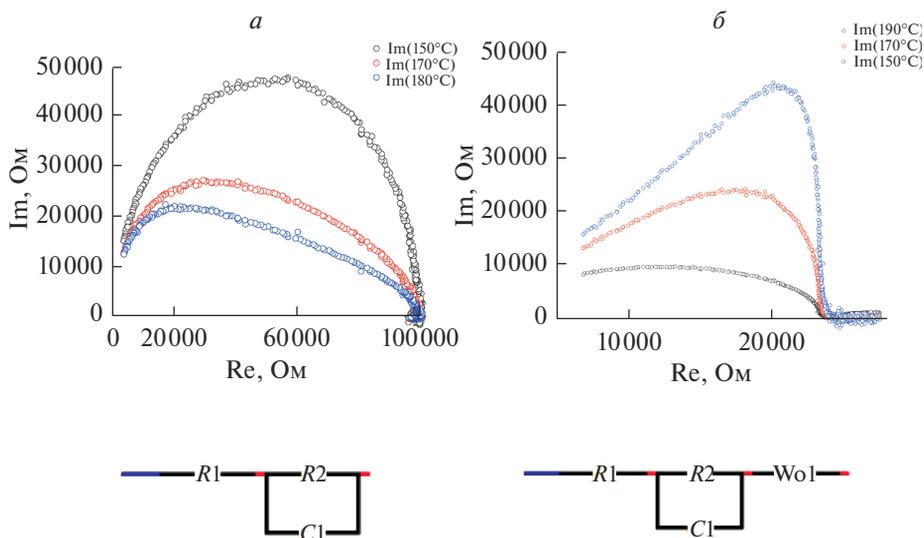


Рис. 5. Годографы импеданса и эквивалентные схемы для образца ZnO при $C = 1000$ ppm и при различных температурах нагревания образца $T = 190, 170, 150^\circ\text{C}$: при подаче воздуха в ячейку (а), при подаче газа в ячейку (б).

При подаче газа в ячейку в момент, когда температура нагревания образца составляет 150°C , концентрация подачи газа составляла $C = 1000$ ppm, на полученном годографе (рис. 7) наблюдался элемент Варбурга, когда кинетика переноса заряда полностью контролируется диффузией частиц к межфазной границе; при этом импеданс можно записать в следующем виде $Z_w = (1 - j)W/\omega^{0,5}$, где W – постоянная Варбурга, зависящая от концентрации частиц и коэффициента диффузии, что относится к значительно более сложным эквивалентным схемам, которые необходимы для описания систем, где электроды хотя бы частично не являются блокирующими.

Под воздействием переменного тока в приэлектродном пространстве образуется зависящий от времени (от частоты смены направления тока) диффузионный слой. В этом случае дополнительно возникает так называемый импеданс Варбурга, обозначаемый специальным символом W , который подразумевает последовательное соединение сопротивления RD и емкости CD , зависящих от частоты ω [24].

При анализе поведения годографов импеданса при температуре нагревания образца 190°C и при концентрации подаваемого в ячейку газа 1000 ppm отмечено ответвление при относительно низких частотах (рис. 8).

Цепь ($R1C2$) отвечает объемному сопротивлению и емкости отдельных зерен (кристаллов) поликристаллического образца, а цепь ($R2C3$) – сопротивлению и (двуслойной) емкости границ зерен; при этом емкость $C1$ соответствует емкости двойного слоя на границе электрод/образец. Добавление двухфазной поликристаллической пленки в межэлектродное пространство пустой ячейки способствует появлению на годографе второй полуокружности, которая может являться следствием наличия в пленке двух групп кристаллитов, имеющих различный фазовый состав [25].

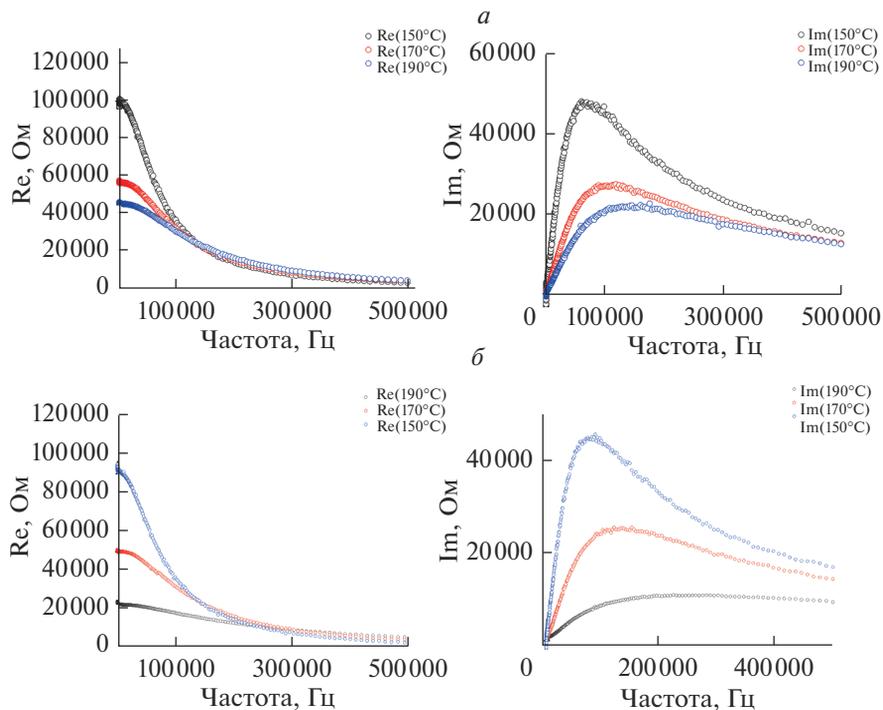


Рис. 6. Зависимости составляющих полного сопротивления от частоты подаваемого сигнала при $C = 1000$ ppm и при различных температурах нагрева образца $T = 190, 170, 150^\circ\text{C}$: при подаче воздуха в ячейку (а), при подаче газа в ячейку (б).

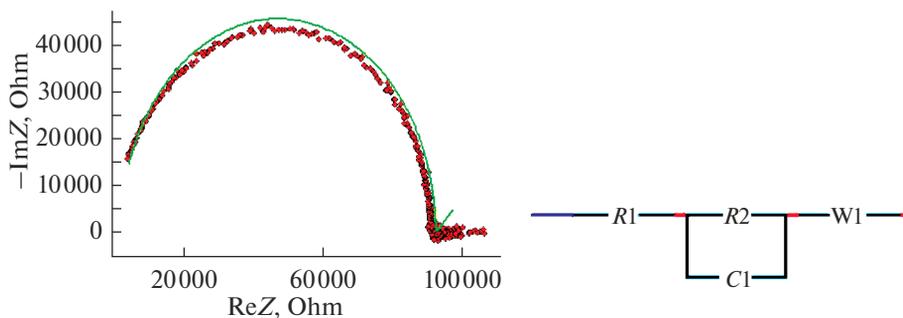


Рис. 7. Годограф импеданса и эквивалентная схема для наноструктурированного образца ZnO при температуре 150°C , $C = 1000$ ppm.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе сопоставлены результаты измерения газочувствительности наноструктурированных образцов ZnO, полученных гидротермальным методом, и данные по анализу свойств структур методами спектроскопии импеданса.

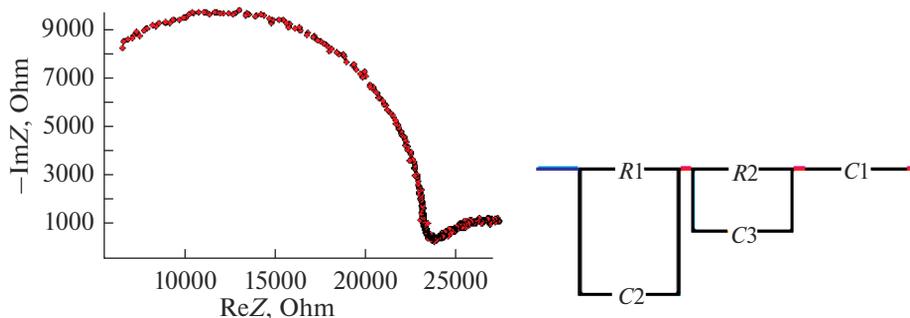


Рис. 8. Годограф импеданса и эквивалентная схема для наноструктурированного образца ZnO при температуре 190°C, $C = 1000$ ppm.

Исследования позволили выявить технологические особенности для получения материалов с хорошим откликом при температуре 190°C с концентрацией 1000 ppm, когда коэффициент газочувствительности составляет 79.9%. Эти данные позволяют применять синтезируемые образцы ZnO для сенсорных приложений. Годографы образцов наноструктурированного оксида цинка представляют собой полуокружности с центрами ниже оси или на оси активного сопротивления (R_e), что свидетельствует о том, что полученные образцы обладают достаточно однородной кристаллической структурой зерен близкого размера. В то же время при температуре 190°C и концентрации 1000 ppm наблюдается второй релаксант, на что указывает начало второй полуокружности, центр которой находится ниже оси первой полуокружности.

Это свидетельствует о более сложной структуре с возможным образование второй группы нанокристаллов, отличающихся по составу. Эти исследования будут продолжены, особенно для низких частот, что требует специального оборудования.

Таким образом, показано, что метод спектроскопии импеданса в диапазоне частот 1 Гц–500 кГц является эффективным способом для контроля технологии получения газочувствительных наноструктурированных слоев оксида цинка для разрабатываемых сенсоров нового поколения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данные исследования были профинансированы Комитетом науки МОН РК (ИРН проекта AP08856173).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанотехнология: физика, процессы, диагностика, приборы / Под ред. Лучинина В.В., Таирова Ю.М. М.: Физматлит. 2006. 552 с.
2. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов / Под ред. Шиловой О.А. СПб: Лань, 2021. 304 с.
3. Бобков А.А., Пронин И.А., Мошников В.А., Якушова Н.Д., Карманов А.А., Аверин И.А., Сомов П.А., Теруков Е.И. Формирование литографических рисунков ограниченными микрочастицами оксида цинка на кремниевой подложке // Письма в Журн. технической физики. 2018. Т. 44. № 15. С. 87–92.
4. Lashkova N.A., Maximov A.I., Ryabko A.A., Bobkov A.A., Moshnikov V.A., Terukov E.I. Synthesis of ZnO-based nanostructures for heterostructure photovoltaic cells // Semiconductors. 2016. V. 50. № 9. P. 1254–1260.
5. Аверин И.А., Бобков А.А., Карманов А.А., Мошников В.С., Пронин И.А., Якушова Н.Д. Способ изготовления газового сенсора с наноструктурой со сверхразвитой поверхностью и газовый

- сенсор на его основе // Патент на изобретение RU 2687869 C1, 16.05.2019. Заявка № 2018 135479 от 09.10.2018.
6. *Madhu C., Kaur I., Kaur N.* Design and synthesis of imine linked ZnO nanoparticles functionalized with Al(III), candidate for application in light emitting diodes // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. V. 29.9. P. 7785–7791.
 7. *Meng P., Zhao X., Fu Z., Wu J., Hu J., He J.* Novel zinc-oxide varistor with superior performance in voltage gradient and aging stability for surge arrester // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 789.7. P. 948–952.
 8. *Налимова С.С., Шوماхов З.В., Мошников В.А., Бобков А.А., Рябко А.А., Калажиков З.К.* Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Журн. технической физики*. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132–1135.
 9. *Гриценко Л.В., Калхозова Ж. К., Кедрук Е.Ю., Мархабаева А.А., Абдуллин Х.А.* Гидротермальный синтез наночастиц ZnO и их фотокаталитические свойства // *Вестник ЕНУ*. 2019. № 3(128). С. 49–56.
 10. *Уалиханов Р.Е., Гриценко Л.В., Кедрук Е.Ю., Абдуллин Х.А.* Фотокаталитические свойства наноструктурированного оксида цинка // *Вестник КазНУ*. 2019. № 3(133). С. 542–548
 11. *Арсентьев М.Ю., Тиханов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А.* Синтез и физико-химические свойства электродных и электролитных наноконкомпозитов для суперконденсаторов // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. № 5. С. 653–664.
 12. *Suo X., Zhao Sh., Ran Yu., Liu H.* Effects of oxygen/argon pressure ratio on the structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin films prepared by magnetron pulsed co-sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 357. № 7. P. 84.
 13. *Ulyankina A., Leontuev I., Avramenko M., Zhigunov D.* Large-scale synthesis of ZnO nanostructures by pulse electrochemical method and their photocatalytic properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2018. V. 76. P. 7–13.
 14. *Norouzzadeh P., Naderali R., Mabhouli Kh., Golzan M.* Comparative study on dielectric and structural properties of undoped, Mn-doped, and Ni-doped ZnO nanoparticles by impedance spectroscopy analysis // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. V. 31. P. 7335–734711.
 15. *Ормонт Б.Ф.* Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. 3-е издание. М.: Высшая школа, 1982. 528 с.
 16. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов композитов. Санкт-Петербург: Химиздат., 2016. 276 с.
 17. *Налимова С.С., Мошников В.А., Максимов А.И., Мякин С.В., Казанцева Н.Е.* Исследование влияние кислотно – основных свойств поверхности оксидов ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ на их газочувствительность по отношению к парам этанола // *Физика и техника полупроводников*. 2013. Т. 47. № 8. С. 1022–1026.
 18. *Налимова С.С., Бобков А.А., Мошников В.А., Шوماхов З.В.* Исследование формирования слоев станнат цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Журн. технической физики*. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132–1135.
 19. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / Ed. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald.* N.Y.: Wiley, 2005. 616 p.
 20. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2000. 616 с.
 21. Новые наноматериалы. Синтез. Диагностика. Моделирование – лабораторный практикум // Под ред. Мошникова В.А., Александровой О.А. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2015. 248 с.
 22. *Потапов А.А., Гильмутдинов А.Х., Ушаков П.А.* Фрактальные элементы и радиосистемы: Физические аспекты. М.: Радиотехника, 2009. 200 с.
 23. *Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В.* Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
 24. *Васильев Р.Б., Вохмянина Д.В.* Исследование электрохимических характеристик ультрадисперсной керамики на основе оксида олова методом спектроскопии импеданса. Методическая разработка. М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 2011. 15 с.
 25. *Castro R., Spivak Yu., Shevchenko S., Moshnikov V.* Low-frequency dielectric relaxation in structures based on macroporous silicon with meso-macroporous skin-layer // *Materials*. 2021. V. 14. № 10. P. 2471.
 26. *Nalimova S.S., Bobkov A.A., Moshnikov V.A.* Fractal structure and electrical properties of percolation sensor layers // *Smart Nanocomposites*. 2016. V. 7. № 1. P. 21–26.

ПРОГНОЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ И ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$

© 2022 г. И. К. Гаркушин¹, О. В. Лаврентьева¹, *, А. М. Штеренберг¹

¹Самарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: olavolga1965@gmail.com

Поступила в редакцию 01.07.21 г.

После доработки 30.07.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Оксидные системы имеют важное значение для получения различных керамических материалов. Теоретической основой прогноза кристаллизующихся фаз и описания химического и фазового взаимодействия является построение дерева фаз трехкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$, исследованной ранее, на основе разбиения которой выявлены вторичные фазовые треугольники и стабильные секущие. Разветвленное дерево фаз представлено шестью стабильными треугольниками, соединяющимися между собой пятью стабильными секущими. Выполнен прогноз кристаллизующихся фаз на основе дерева фаз. Только с участием MgO и MgAl_2O_4 образуются граничные твердые растворы. Описаны основные реакции, протекающие в системе, для эквивалентных количеств нестабильных веществ в точках пересечения стабильных и нестабильных секущих, а также для любых тройных смесей. На основании проведенных термодинамических расчетов дана оценка возможности протекания реакций.

Ключевые слова: трехкомпонентная система, оксиды, двойные оксиды, дерево фаз, разбиение, стабильные треугольники, стабильные секущие, твердые растворы, прогноз

DOI: 10.31857/S0132665121060123

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые соотношения в оксидных системах, включающих оксиды алюминия, титана и магния исследованы во многих работах [1–13]. Прикладное значение эти системы имеют для моделирования процессов шлакообразования, а также для получения керамики с различными свойствами [14, 15]. Кроме фазовых реакций в указанных системах возможно протекание реакций обмена, так как на смежных сторонах треугольников составов образуются бинарные соединения [16, 17].

В солевых взаимных системах для прогнозирования кристаллизующихся фаз, а также для описания химического взаимодействия применяется дерево фаз [18–26]. В тройных системах возможно построение древ фаз, осуществление прогноза кристаллизующихся фаз, а также описание химического взаимодействия, которое возможно при образовании как минимум двух двойных соединений на смежных сторонах треугольника состава [20, 21].

В данной работе предложено построение дерева фаз трехкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$ на основе известного разбиения, выполнен прогноз кристаллизующихся фаз на основе дерева фаз, а также проведено описание химического взаимодействия и фазовых превращений.

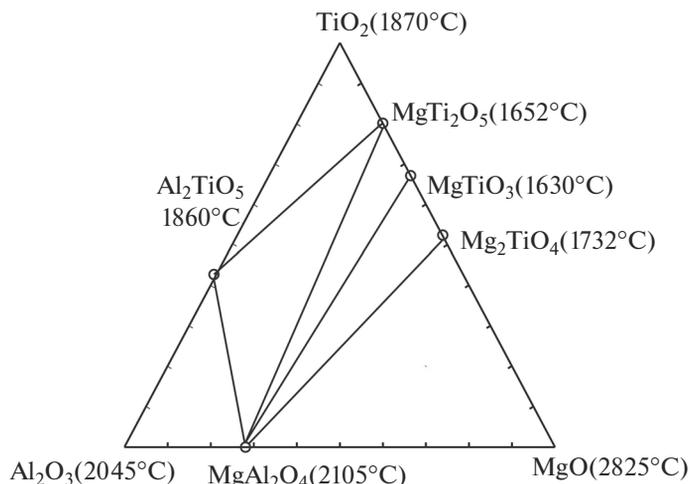


Рис. 1. Стабильный фазовый комплекс системы [26].

Построение древа фаз и прогноз кристаллизующихся фаз. На фазовый треугольник (рис. 1) наносятся данные по температурам плавления индивидуальных веществ и соединений, а также состав соединений в молярных концентрациях эквивалентов веществ (экв. %) [26] (табл. 1). Термические и термодинамические данные, приведенные в табл. 1, взяты из [27]. В справочной базе [28] приведены некоторые экспериментальные данные для выборочных изотермических сечений данной системы.

Используя данные рис. 1, построено древо фаз (рис. 2), которое имеет разветвленное строение и включает 6 стабильных треугольников, соединяющихся между собой пятью стабильными секущими. Древо фаз позволяет провести прогноз кристаллизующихся фаз с учетом данных по ограняющим двойным системам: граничные твердые растворы образуются в системе MgO–Al₂O₃ на основе MgO (ГР₁) и MgAl₂O₄ (ГР₂) (табл. 2). Стабильные секущие MgAl₂O₄–Mg₂TiO₄ и Al₂TiO₅–MgTi₂O₅ по данным [29] представлены непрерывными рядами твердых растворов – НРТР1 и НРТР2.

Таблица 1. Характеристика исходных веществ и соединений [27]

Соединение	Стандартные значения		Температура фазовых переходов	
	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	плавления, °С	полиморфизма, °С
Al ₂ O ₃	-1675.692 ± 1.255	-1582.271	2053 ± 4	
MgO	-601.491 ± 0.292	-569.254	2825 ± 25	–
TiO ₂	-943.868 ± 0.962	-888.610	1870 ± 15	рутил 893–1373 К анатаз брукит
Al ₂ TiO ₅	-2607.209	-2461.028	1860 ± 20	α/β – 1820
MgAl ₂ O ₄	-2300.781 ± 2.092	-2175.897	2115 ± 15	–
Mg ₂ TiO ₄	-2164 ± 1.631	-2047.444	1750 ± 15	–
MgTiO ₃	-1571.927 ± 1.464	-1483.587	1660 ± 20	–
MgTi ₂ O ₅	-2507.889 ± 2.928	-2367.470 ± 3.472	1650 ± 20	–

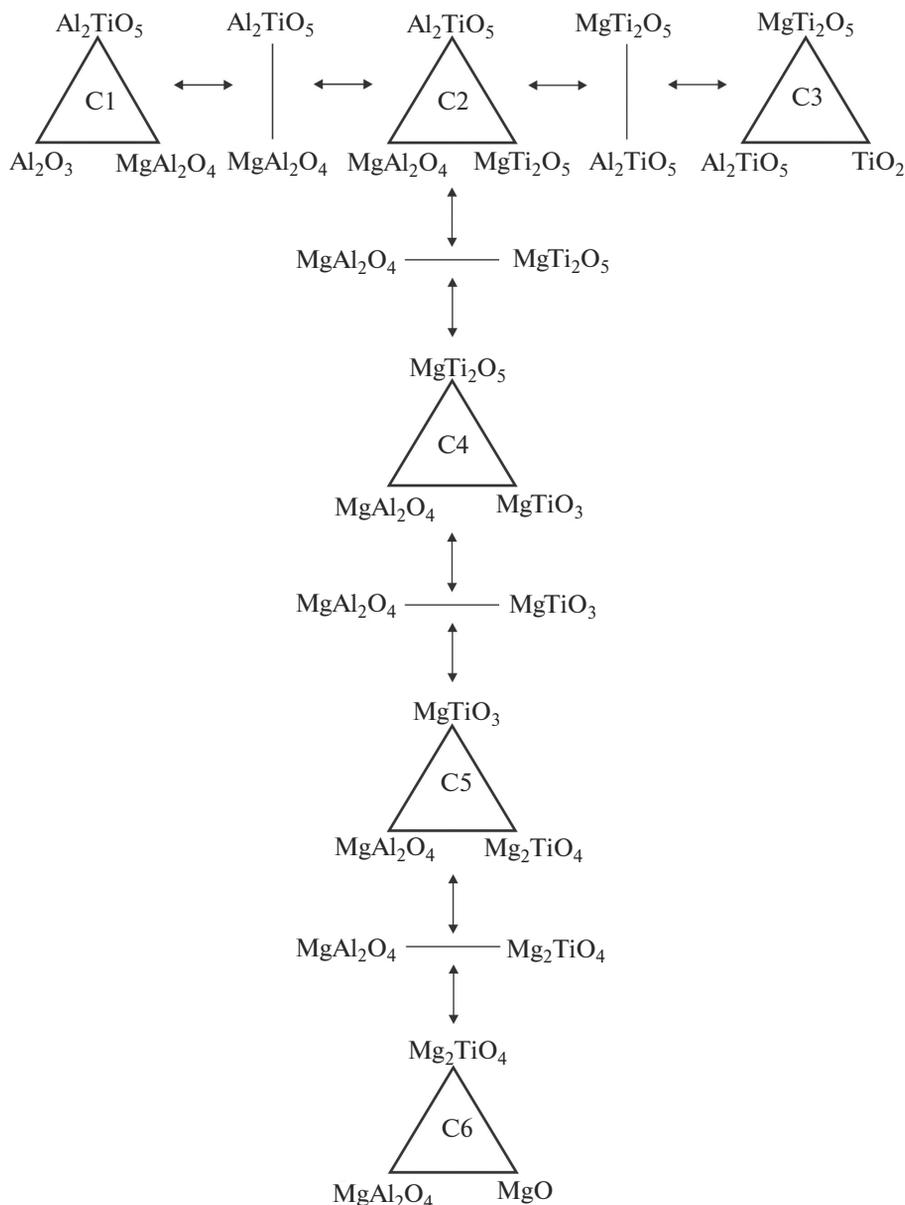


Рис. 2. Древо фаз системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MgO}$.

Описание химического взаимодействия. Основные реакции химического взаимодействия, как показано в работах Курнакова [29], Радишева [30] и др. [22–25], записываются в тройных и тройных взаимных системах для солей, отвечающих пересечениям стабильных и нестабильных секущих. Поэтому нанесем на фазовый комплекс, изображенный на рис. 1, нестабильные секущие и обозначим точки пересечения со стабильными секущими ($K_1\text{--}K_{13}$) (рис. 3).

Таблица 2. Элементы диаграмм, в которых протекают реакции химического взаимодействия

Точка диаграммы	Секущие		Четырехугольники
	нестабильные	стабильные	
K ₁	MgO–Al ₂ TiO ₅	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –MgO–MgTi ₂ O ₅
K ₂	MgO–Al ₂ TiO ₅	MgTiO ₃ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –MgO–MgTiO ₃
K ₃	MgO–Al ₂ TiO ₅	Mg ₂ TiO ₄ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –MgO–Mg ₂ TiO ₄
K ₄	TiO ₂ –MgAl ₂ O ₄	MgTi ₂ O ₅ –Al ₂ TiO ₅	Al ₂ TiO ₅ –TiO ₂ –MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄
K ₅	Al ₂ O ₃ –MgTiO ₃	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –MgTiO ₃ –Al ₂ TiO ₅
K ₆	Al ₂ O ₃ –Mg ₂ TiO ₄	MgTiO ₃ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –Mg ₂ TiO ₄ –MgTiO ₃
K ₇	Al ₂ O ₃ –Mg ₂ TiO ₄	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –Mg ₂ TiO ₄ –MgTi ₂ O ₅
K ₈	Al ₂ O ₃ –MgTi ₂ O ₅	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –MgTi ₂ O ₅ –Al ₂ TiO ₅
K ₉	Al ₂ O ₃ –MgTiO ₃	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –MgAl ₂ O ₄ –MgTiO ₃ –Al ₂ TiO ₅
K ₁₀	Al ₂ TiO ₅ –MgTiO ₃	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –MgTiO ₃ –MgTi ₂ O ₅
K ₁₁	Al ₂ TiO ₅ –Mg ₂ TiO ₄	MgTi ₂ O ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –Mg ₂ TiO ₄ –MgTi ₂ O ₅
K ₁₂	Al ₂ TiO ₅ –Mg ₂ TiO ₄	MgTiO ₃ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄ –Mg ₂ TiO ₄ –MgTiO ₃
K ₁₃	Al ₂ O ₃ –Mg ₂ TiO ₄	Al ₂ TiO ₅ –MgAl ₂ O ₄	Al ₂ O ₃ –Mg ₂ TiO ₄ –MgAl ₂ O ₄ –Al ₂ TiO ₅

Таблица 3. Уравнения реакций для смесей, отвечающих точкам эквивалентности К

Точка эквивалентности	Уравнение реакции (номер)	Тепловой эффект реакций $\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж	Энергия Гиббса реакций $\Delta_r G_{298}^\circ$, кДж	Кристаллизующиеся фазы
K ₁	$3\text{MgO} + 2\text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (1)	–90.560	–89.446	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₂	$2\text{MgO} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{MgTiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (2)	–62.517	–59.948	MgTiO ₃ , GP2
K ₃	$3\text{MgO} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 = \text{Mg}_2\text{TiO}_4 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (3)	–53.099	–54.551	HPTR1
K ₄	$3\text{TiO}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$ (4)	+17.287	+13.229	HPTR2
K ₅	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{MgTiO}_3 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (5)	+10.876	+6.078	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₆	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{MgTiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (6)	–33.016	–29.769	MgTiO ₃ , GP2
K ₇	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + 3\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (7)	–55.156	–53.460	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₈	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 = \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (8)	+19.766	+16.330	Al ₂ TiO ₅ , GP2
K ₉	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgTiO}_3 = \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (9)	+15.32	+12.040	Al ₂ TiO ₅ , GP2
K ₁₀	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 3\text{MgTiO}_3 = 2\text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (10)	+6.431	+0.952	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₁₁	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (11)	–37.461	–34.895	MgTi ₂ O ₅ , GP2
K ₁₂	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 2\text{Mg}_2\text{TiO}_4 = 3\text{MgTiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$ (12)	–81.353	–70.742	MgTiO ₃ , GP2
K ₁₃	$3\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Mg}_2\text{TiO}_4 = \text{Al}_2\text{TiO}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (13)	–17.695	–18.565	Al ₂ TiO ₅ , GP2

В табл. 2 приведены четырехугольники, в которых пересекаются стабильные и нестабильные секущие.

В табл. 3 представлены основные уравнения для смесей, отвечающих точкам пересечения нестабильных и стабильных секущих тройной системы.

Рассмотрим описание химического взаимодействия для любых смесей из 3–8 оксидов аналогично описанию химического взаимодействия во взаимных солевых системах [20, 21]. Отличие состоит в том, что неизвестные коэффициенты в правой части уравнений реакций уравнивают по числу атомов элементов в левой части, пока исход-

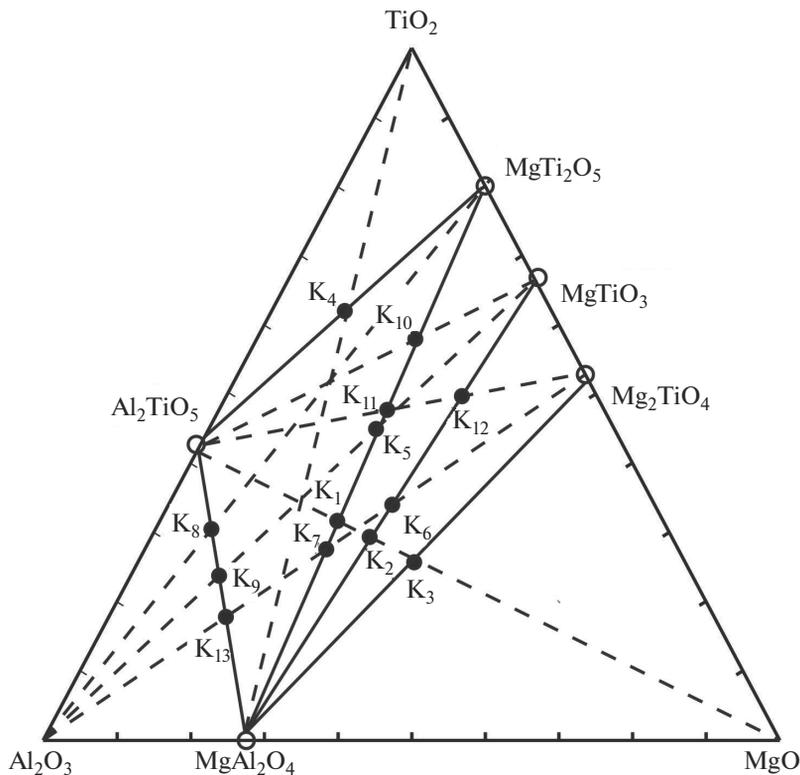


Рис. 3. Совмещение стабильного и нестабильного комплексов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--MgO}$.

ная смесь после расплавления и кристаллизации не попадет на стабильную секущую или в стабильный треугольник.

Пример 1. Возьмем исходную смесь из трех веществ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 + 3\text{MgO}$ и запишем правую часть для симплекса $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{TiO}_5\text{--MgAl}_2\text{O}_4$:

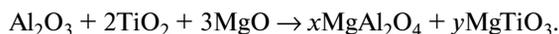


Составим и решим систему уравнений:

$$\begin{cases} 2x + 2y + 2z = 2 = \text{Al} & 2x + 2 \times 2 + 2 \times 3 = 2 \\ y = 2 = \text{Ti} & x = -4 \\ z = 3 = \text{Mg} \end{cases}$$

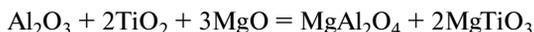
$x < 0$, сплав после кристаллизации не попадает в выбранный симплекс.

Рассмотрим стабильную секущую $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--MgTiO}_3$.



$$\begin{cases} 2x = 2 = \text{Al} & x = 1; y = 2 \\ x + y = 3 = \text{Mg} \\ y = 2 = \text{Ti} \end{cases}.$$

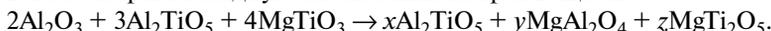
Коэффициенты в правой части уравнения положительные. Общее уравнение запишется в виде:



$$(\Delta_r H_{298}^\circ = -76.734 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G_{298}^\circ = -75.818 \text{ кДж}).$$

После расплавления и кристаллизации смесь принадлежит стабильной секущей MgAl_2O_4 – MgTiO_3 .

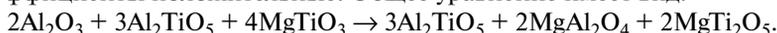
Пример 2. Рассмотрим исходную смесь также из трех веществ:



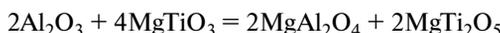
Решаем систему уравнений:

$$\begin{cases} 2x + 2y = 10 = \text{Al} & 2y = 7 - x \\ y + z = 4 = \text{Mg} & 2x + 7 - x = 10 \\ x + 2y = 7 = \text{Ti} & x = 3; y = 2; z = 2 \end{cases}.$$

Все коэффициенты положительные. Общее уравнение имеет вид:



Смесь после расплавления и кристаллизации попадает в фазовый треугольник Al_2TiO_5 – MgAl_2O_4 – MgTi_2O_5 . Таким образом, химическое взаимодействие возможно протекает по реакции



$$(\Delta_r H_{298}^\circ = +21.752 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G_{298}^\circ = +12.016 \text{ кДж}),$$

а Al_2TiO_5 не участвует в реакции.

Пример 3. Возьмем исходную смесь из четырех веществ:



Рассмотрим симплекс 1.



$$\begin{cases} 2x + 2y + 2z = 10 = \text{Al} & y = 9; z = 7 \\ y = 9 = \text{Ti} & 2x = -22; x = -11 < 0. \\ z = 7 = \text{Mg} \end{cases}$$

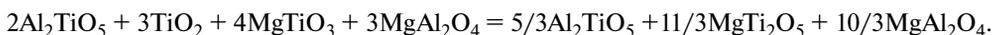
Состав не принадлежит симплексу C1 после расплавления и кристаллизации.

Рассмотрим симплекс 2.

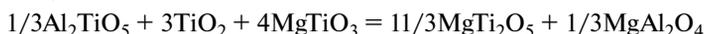


$$\begin{cases} 2x + 2z = 10 = \text{Al} & x + z = 5 \\ x + 2y = 9 = \text{Ti} & x = 5/3; y = 11/3; z = 10/3 \\ y + z = 7 = \text{Mg} \end{cases}$$

Окончательное уравнение имеет вид:



Смесь после расплавления принадлежит стабильному треугольнику Al_2TiO_5 – MgTi_2O_5 – MgAl_2O_4 . В реакции:



$$(\Delta_r H_{298}^\circ = +25.250 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G_{298}^\circ = +14.416 \text{ кДж}).$$

В реакции полностью участвуют TiO_2 , MgTiO_3 и частично Al_2TiO_5 . В результате реакции происходит накопление MgAl_2O_4 (1/3 моль).

Примеры с исходными пятью и более веществами и продукты взаимодействия приведены в табл. 4.

Таблица 4. Исходные смеси веществ и продуктов реакций

Исходная смесь (левая часть уравнения реакции)	Продукты реакции – симплексы (правая часть уравнения реакции)
<i>Пример 4.</i> $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 + 3\text{MgO} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + 2\text{MgTi}_2\text{O}_5$	$1/3\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 10/3\text{MgTi}_2\text{O}_5 + 5/3\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (C2), $\Delta_r H_{298}^\circ = -72.447$ кДж; $\Delta_r G_{298}^\circ = -75.176$ кДж
<i>Пример 5.</i> $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{MgTiO}_3 +$ $+ \text{Mg}_2\text{TiO}_4$	$2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 2\text{MgTi}_2\text{O}_5 + \text{MgTiO}_3$ (C4), $\Delta_r H_{298}^\circ = -37.461$ кДж; $\Delta_r G_{298}^\circ = -34.895$ кДж
<i>Пример 6.</i> $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{MgTi}_2\text{O}_5 +$ $+ \text{MgTiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 2\text{MgTi}_2\text{O}_5 + 2\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (C2), $\Delta_r H_{298}^\circ = -15.692$ кДж; $\Delta_r G_{298}^\circ = -19.645$ кДж
<i>Пример 7.</i> $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2 + 3\text{MgO} + \text{Al}_2\text{TiO}_5 + 2\text{MgTi}_2\text{O}_5 +$ $+ 3\text{MgTiO}_3 + 2\text{Mg}_2\text{TiO}_4 + 3\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$2\text{Al}_2\text{TiO}_5 + 8\text{MgTi}_2\text{O}_5 + 5\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (C2), $\Delta_r H_{298}^\circ = -158.087$ кДж; $\Delta_r G_{298}^\circ = -146.660$ кДж

Таблица 5. Кристаллизующиеся фазы в стабильных и секущих элементах системы Al_2O_3 – MgO – TiO_2

Стабильная секущая	Фазы	Стабильный треугольник	Фазы
MgTi_2O_5 – MgAl_2O_4	ГР2, Al_2TiO_5	Al_2O_3 – Al_2TiO_5 – MgAl_2O_4	Al_2O_3 , Al_2TiO_5 , ГР2
Al_2TiO_5 – MgTi_2O_5	НРТР2	Al_2TiO_5 – MgAl_2O_4 – MgTi_2O_5	ГР2, НРТР2
MgAl_2O_4 – MgTi_2O_5	ГР2, MgTi_2O_5	Al_2TiO_5 – MgTi_2O_5 – TiO_2	НРТР2, TiO_2
MgAl_2O_4 – MgTiO_3	ГР2, MgTiO_3	MgAl_2O_4 – MgTi_2O_5 – MgTiO_3	ГР2, MgTi_2O_5 , MgTiO_3
MgAl_2O_4 – Mg_2TiO_4	НРТР1	MgAl_2O_4 – MgTiO_3 – Mg_2TiO_4	ГР2, MgTiO_3 , Mg_2TiO_4
		MgAl_2O_4 – Mg_2TiO_4 – MgO	ГР2, Mg_2TiO_4 , ГР1

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Древо фаз системы позволило провести прогноз фаз, кристаллизующихся после расплавления смесей (табл. 5).

Стабильным секущим может отвечать несколько нестабильных секущих (табл. 6).

Две стабильных секущих Al_2TiO_5 – MgTi_2O_5 (K₄) и MgAl_2O_4 – Mg_2TiO_4 (K₃) имеют по одной нестабильной секущей MgAl_2O_4 – TiO_2 и Al_2TiO_5 – MgO соответственно.

Таблица 6. Стабильные и нестабильные секущие

Стабильные секущие	Соответствующие нестабильные секущие	Соотношение исходных веществ
Al_2TiO_5 – MgAl_2O_4 (K ₈ , K ₉ , K ₁₃)	Al_2O_3 – Al_2TiO_5 Al_2O_3 – MgTiO_3 Al_2O_3 – Mg_2TiO_4	(3 : 1) (2 : 1) (3 : 1)
MgAl_2O_4 – MgTi_2O_5 (K ₁₀ , K ₁₁ , K ₅ , K ₁ , K ₇)	Al_2TiO_5 – MgTiO_3 Al_2TiO_5 – Mg_2TiO_4 Al_2O_3 – MgTiO_3 Al_2TiO_5 – MgO Al_2O_3 – Mg_2TiO_4	(1 : 3) (1 : 1) (1 : 2) (2 : 3) (3 : 2)
MgAl_2O_4 – MgTiO_3 (K ₁₂ , K ₆ , K ₂)	Al_2TiO_5 – Mg_2TiO_4 Al_2O_3 – Mg_2TiO_4 Al_2TiO_5 – MgO	(1 : 2) (1 : 1) (1 : 2)

Для стабильной секущей $MgAl_2O_4$ – $MgTi_2O_5$ максимальное число нестабильных секущих равно пяти. Также необходимо отметить, что в результате взаимодействия различного соотношения нестабильных оксидов получаются различные соотношения (для смесей точек К) на стабильных секущих.

Анализ энергий Гиббса ($\Delta_r G_{298}^\circ$) реакций, приведенных в табл. 3, показывает, что взаимодействие исходных смесей, отвечающих точкам K_4 , K_5 , K_8 , K_9 , K_{10} маловероятны при стандартной температуре ($\Delta_r G_{298}^\circ > 0$).

Анализ энергий Гиббса реакций, приведенных в табл. 4, а также примеров 1–3 показывает, что реакции в примерах 2 и 3 имеют $\Delta_r G_{298}^\circ > 0$, поэтому маловероятны для стандартной температуры.

Применение метода атомного баланса позволяет определить принадлежность продуктов взаимодействия в симплексе треугольника составов для 3–8 исходных смесей при их расплавлении и кристаллизации. Однако не все возможные пересечения стабильного и нестабильного комплексов, а также произвольно выбранные смеси оксидов и двойных оксидов из примеров 3–7, могут быть описаны соответствующими реакциями взаимодействия. Необходимо термодинамическое подтверждение протекания химических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построено древо фаз системы Al_2O_3 – MgO – TiO_2 , которое представлено шестью стабильными треугольниками, соединяющимися между собой пятью стабильными секущими. С учетом данных по двойным системам и секущим Al_2TiO_5 – $MgTi_2O_5$ и $MgAl_2O_4$ – Mg_2TiO_4 выполнен прогноз кристаллизующихся фаз.

Описаны реакции обмена (метатезиса) для смесей, отвечающих составам точек пересечения стабильных и нестабильных секущих. Смесей на стабильных секущих могут быть получены из нескольких нестабильных секущих.

Методом атомного баланса описано взаимодействие для любых смесей веществ от 3 до 8, входящих в тройную систему. Используя этот метод, можно корректировать исходную шихту из оксидов и двойных оксидов при определении смеси после расплавления и кристаллизации в соответствующем фазовом вторичном треугольнике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ilatovskaia M., Saenko I., Savinykh G., Fabrichnaya O.* Experimental study of phase equilibria in the Al_2O_3 – MgO – TiO_2 system and thermodynamic assessment of the binary MgO – TiO_2 system // *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. № 11. P. 5198–5218.
2. *Shi J.J., Sun L.F., Qiu J.Y., Zhang B., Jiang M.F.* Phase equilibria of CaO – SiO_2 –5 wt % MgO –10 wt % Al_2O_3 – TiO_2 system at 1300 degrees C and 1400°C relevant to Ti-bearing furnace slag // *J. Alloys and Compd.* 2017. V. 699. P. 193–199.
3. *Sun L.F., Shi J.J., Zhang B., Qiu J.Y., Wang Z.Y., Jiang M.F.* Liquidus and phase equilibria in CaO – SiO_2 –5% MgO –20% Al_2O_3 – TiO_2 system // *J. Cent. South Univ.* 2017. V. 24. № 1. P. 48–55.
4. *Shi J.J., Sun L.F., Qiu J.Y., Wang Z.Y., Zhang B., Jiang M.F.* Experimental Determination of the Phase Diagram for CaO – SiO_2 – MgO –10% Al_2O_3 –5% TiO_2 // *ISIJ International.* 2016. V. 56. № 7. P. 1124–1131.
5. *Guo C.H., Zhang Y.X.* Multicomponent diffusion in silicate melts: SiO_2 – TiO_2 – Al_2O_3 – MgO – CaO – Na_2O – K_2O system // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2019. V. 259. P. 412–412.
6. *Sun L.F., Shi J.J., Yu Z., Jiang M.F.* Phase equilibria and liquidus surface of CaO – SiO_2 –5 wt % MgO – Al_2O_3 – TiO_2 slag system // *Ceramics International.* 2019. V. 45. № 1. P. 481–487.
7. *Shi J.J., Sun L.F., Qiu J.Y., Jiang M.F.* Phase Equilibrium Investigation for CaO – SiO_2 –5 wt % MgO –20 wt % Al_2O_3 – TiO_2 System Relevant to Ti-bearing Slag System // *ISIJ International.* 2018. V. 58. № 3. P. 431–438.

8. Shi J.J., Chen M., Santos I., Sun L.F., Jiang M.F., Taskinen P., Jokilaakso A. 1250°C liquidus for the CaO–MgO–SiO₂–Al₂O₃–TiO₂ system in air // *Ceramics International*. 2020. V. 46. № 2. P. 1545–1550.
9. Shi J.J., Chen M., Wan X.B., Taskinen P., Jokilaakso A. Phase Equilibrium Study of the CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–TiO₂ System at 1300 degrees C and 1400°C in Air // *JOM*. 2020. V. 72. № 9. P. 3204–3212.
10. Gao Y.H., Liang Z.Y., Liu Q.C., Bian L.T. Effect of TiO₂ on the Slag Properties for CaO–SiO₂–MgO–Al₂O₃–TiO₂ System // *Asian J. Chemistry*. 2012. V. 24. № 11. P. 5337–5340.
11. Ma X.D., Zhang D.W., Zhao Z.X., Evans T., Zhao B.J. Phase Equilibria Studies in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO System with CaO/SiO₂ Ratio of 1.10 // *ISIJ International*. 2016. V. 56. № 4. P. 513–519.
12. Ma X.D., Wang G., Wu S.L., Zhu J.M., Zha B.J. Phase Equilibria in the CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO System with CaO/SiO₂ Ratio of 1.3 Relevant to Iron Blast Furnace Slags // *ISIJ International*. 2015. V. 55. № 11. P. 2310–2317.
13. Yao Z., Ma X.D., Lyu S. Phase equilibria of the Al₂O₃–CaO–SiO₂–(0%, 5%, 10%) MgO slag system for non-metallic inclusions control // *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2021. V. 72. N Article 102227.
14. Masahiro F., Toshinobu Y., Masahide T. Decomposition Free Al₂TiO₅·MgTi₂O₅ Ceramics with Low-Thermal Expansion Coefficient // *New Journal of Glass and Ceramics*. 2013. V. 3. P. 111–115.
15. Xirouchakis D., Smirnov A., Woody K., Lindsley D.H., Andersen F.J. Thermodynamics and stability of pseudobrookite-type MgTi₂O₅ (karrooite) // *American Mineralogist*. 2002. V. 87. № 5–6. P. 658–667.
16. Афиногенов Ю.Н., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Зломанов В.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: Учеб. пособ. 2-е изд., перераб. и доп. М.: МФТИ, 2006. 332 с. ISBN 5-89981-438-1.
17. Гаркушин И.К., Истомова М.А., Демина М.А., Колядо А.В. Курс физико-химического анализа: Учеб. пособ. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 352 с.
18. Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции *n*-мерных полиэдров // Прикладная многокомпонентная геометрия. Сб. трудов МАИ. М.: МАИ, 1969. Вып. 187. С. 76–82.
19. Краева А.Г., Давыдова Л.С., Первицова В.Н. Методы разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексным соединением с применением графов и ЭВМ // Докл. АН СССР, 1972. Т. 202. Вып. 4. С. 850–853.
20. Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Дифференциация четырехкомпонентной системы из шести солей Na, K, Ca || Cl, MoO₄ и схема описания химического взаимодействия // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 752–755.
21. Сечной А.И., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: Учеб. пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1999. 116 с.
22. Посыпайко В.И., Штер Г.Е., Васина Н.А. Практическое применение конверсионного метода анализа при исследовании пятикомпонентной взаимной системы из девяти солей Na, K, Ba || F, MoO₄, WO₄ // Докл. АН СССР. Т. 28. Вып. 3. С. 613–618.
23. Посыпайко В.И., Тарасевич С.А., Алексеева Е.А. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 216 с.
24. Штер Г.Е., Трунин А.С. К вопросу о выявлении фазовых ячеек во взаимных системах с комплексобразованием // Многокомпонентные системы. Физ.-хим. анализ. Геометрия. Новосибирск, 1977. С. 29–35.
25. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
26. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
27. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1981. Вып. I–X.
28. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. Режим доступа: <http://ceramics.org/> Дата: 12.05.2021.
29. Курнаков Н.С. Избранные труды, в 3- томах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
30. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. М., 1963. 502 с. Рукопись деп. в ВИНТИ № 15616-63-Деп.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КСЕРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ В ОБЪЕМЕ И МИКРОРЕАКТОРЕ СО ВСТРЕЧНЫМИ ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

© 2022 г. Н. Ю. Федоренко^{1, *}, Ю. С. Кудряшова¹, С. В. Мякин^{2, 3}, О. А. Шилова^{1, 2, 4}, М. В. Калинина¹, А. В. Здравков¹, Р. Ш. Абиев^{1, 2}

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

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

³*Институт аналитического приборостроения РАН,
ул. Ивана Черных, 31–33, лит. А, Санкт-Петербург, 198095 Россия*

⁴*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*

*e-mail: kovalko.n.yu@gmail.com

Поступила в редакцию 30.07.21 г.

После доработки 04.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Методами совместного осаждения гидроксидов в объеме и в микрореакторе со встречными закрученными потоками получены мезопористые нанодисперсные ксерогели на основе диоксида циркония. Изучены особенности морфологии и состояния поверхности полученных ксерогелей. Показано, что исследованный способ получения наноразмерных ксерогелей на основе диоксида циркония во встречных закрученных потоках позволяет уменьшить степень агломерации частиц.

Ключевые слова: совместное осаждение, микрореактор, встречные закрученные потоки, диоксид циркония, ксерогели, нанопорошки

DOI: 10.31857/S013266512106010X

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы из тетрагональной модификации диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) представляют большой интерес в качестве материала медицинского назначения [1–3]. Формирование наноструктуры в керамике зависит от свойств исходных ксерогелей и порошков [4, 5]. Поэтому выбор метода синтеза, позволяющего контролировать размер и морфологию частиц, является актуальной проблемой материаловедения [6].

Наиболее распространенным жидкофазным методом синтеза является совместное осаждение гидроксидов из растворов солей [3, 7]. Однако одним из его недостатков является высокая степень агломерации частиц. Кроме того, внедрение в крупнотоннажное производство данного метода связано со сложностью масштабирования. Особый интерес в данной связи представляет использование микрореакторов со встречными закрученными потоками [8–11].

Такие микрореакторы позволяют осуществлять непрерывный процесс синтеза с высокой производительностью (до 8500 л суспензии в сутки для одного микроаппара-

та) с гарантированными параметрами получаемого продукта. Для интенсификации микросмешения в них используется кинетическая энергия поступательного и вращательного движения двух потоков растворов, что приводит к удвоению скорости диссипации кинетической энергии в аппарате, а значит – способствует увеличению качества микросмешения. Однако влияние условий синтеза в таких реакторах на свойства получаемых ксерогелей и порошков мало изучено.

Таким образом, цель работы заключалась в исследовании морфологии и состояния поверхности ксерогелей на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных традиционным методом совместного осаждения гидроксидов и в микровихревом струйном аппарате со встречными закрученными потоками (микро ВСА-ВЗП).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез ксерогелей и порошков состава 97 мол. % ZrO_2 –3 мол. % Y_2O_3 проводили, используя традиционный способ обратного совместного осаждения гидроксидов из водных растворов солей [12], и впервые – в микрореакторе со встречными закрученными потоками (микро-ВСА-ВЗП – микровихревой струйный аппарат со встречными закрученными потоками) [11]. В обоих случаях прекурсорами являлись разбавленные (~0.1 М) водные растворы оксинитрата циркония ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$) марки “ч. д. а.” и нитрата иттрия ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) марки “ч. д. а.”. В виду различных значений pH осаждения гидроксидов циркония $ZrO(OH)_2$ (pH 4.2) и иттрия $Y(OH)_3$ (pH 7.5) для получения однородного продукта сложного состава был выбран обратный способ проведения процесса осаждения. Осадителем выступал водный раствор (~1 М) аммиака NH_4OH марки “ч. д. а.”. Полученные осадки после отделения от маточного раствора подвергали низкотемпературной обработке при $-25^\circ C$ в течение 24 ч. Сушку замороженных осадков осуществляли в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 на воздухе в корундовых чашках при температуре $110^\circ C$ (2 ч).

Кислотно-основные характеристики поверхности частиц полученных ксерогелей исследовали методом pH-метрии, основанном на определении скорости изменения pH суспензий [13–15]. Их получали введением 30 мг исследуемых материалов в дистиллированную воду (30 мл) при постоянном перемешивании. Определение pH суспензий проводили с использованием pH-метра “Мультитест” ИПЛ-301 через 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 с и далее через каждые 30 с до достижения 10 мин после погружения навески.

Гидродинамический диаметр (d, нм) полученных ксерогелей определяли методами динамического и электрофоретического рассеяния света на лазерном анализаторе NanoBrook 90 Plus Zeta. Для этого были приготовлены их водные суспензии концентрацией 0.1 г/л, которые подвергались ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц, 20 минут) и выдерживались в течение ~1 ч. Значение pH суспензий составила 4.8.

Электронно-микроскопическое исследование ксерогелей проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа PHENOM XL (Thermo Fisher Scientific, США).

ИК-спектры пропускания порошков получали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Vertex 70.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом pH-метрии были исследованы кислотно-основные характеристики поверхности частиц ксерогелей (рис. 1). Установлено, что для образца, полученного традиционным методом, характерно резкое снижение pH водной суспензии в течение первых 10 с после погружения навески, что указывает на преобладание на их поверх-

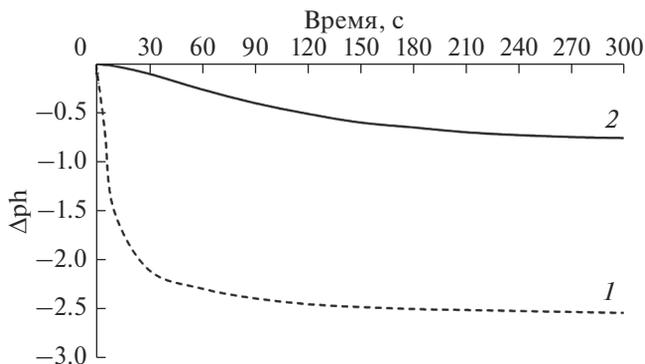


Рис. 1. Кинетика изменения pH водных суспензий образцов ксерогелей, полученных методом совместного осаждения (1) и с помощью микро-ВСА-ВЗП (2).

ности кислотных центров Льюиса (ЛКЦ), способных к быстрому взаимодействию с водой с отщеплением от нее ОН-групп. Они содержат положительно заряженные ионы или атомы со свободной орбиталью, способные к диссоциативной адсорбции молекул воды с захватом гидроксила и образованию гидрокомплексов, приводящих к возникновению прочных агломератов [16].

Для образца, полученного в вихревом микрореакторе, наблюдается плавное снижение pH суспензии, что свидетельствует о преобладании на поверхности частиц ксерогеля кислотных центров Бренстеда (БКЦ). Это может быть связано с разупорядочением элемент-кислородной мостиковой структуры и гидроксильным покрытием поверхности. Частицы с БКЦ содержат поверхностные ОН-группы с более высокой энергией связи кислород–водород по сравнению со связью элемент–кислород и тенденцией к отщеплению гидроксила [13, 17].

Полученные данные хорошо согласуются с результатами ИК-спектроскопии (рис. 2).

На ИК-спектрах образцов ксерогелей, полученных обоими способами, в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются широкие полосы в диапазоне $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. При этом большая интенсивность данной полосы присуща образцу ксерогеля, полученного в вихревом микрореакторе. Для ксерогеля, полученного традиционным методом соосаждения гидроксидов, данная полоса значительно шире. Пики в области 1630 см^{-1} схожей интенсивности для обоих образцов можно отнести к деформационным колебаниям адсорбированной воды [18, 19]. Область $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ относится к колебаниям гидроксильных групп прочно связанных между собой водородной связью и структурированной гидроксильными молекулами воды – $\gamma(\text{OH})$. Полосы поглощения в области 1380 см^{-1} предполагает наличие на поверхности ксерогеля “мостиковых” молекул воды, координированной двумя атомами Zr^{4+} : $\text{Zr}^{4+}\text{--H}_2\text{O--Zr}^{4+}$ [18]. Большая интенсивность этой полосы наблюдается для соосажденного ксерогеля [20–22]. Широкое размытое поглощение в области $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии кислородных “мостиков” Zr--O, O--Zr--O [20, 21]. Как видно из сравнения кривых в случае получения ксерогеля методом соосаждения, количество воды в нем превышает в 1.5 раза содержание воды в ксерогеле, полученном в микрореакторе [22, 23].

При длительном нахождении осадка в маточном растворе начинают протекать процессы коалесценции и флокуляции, под действием которых образуются агрегаты из

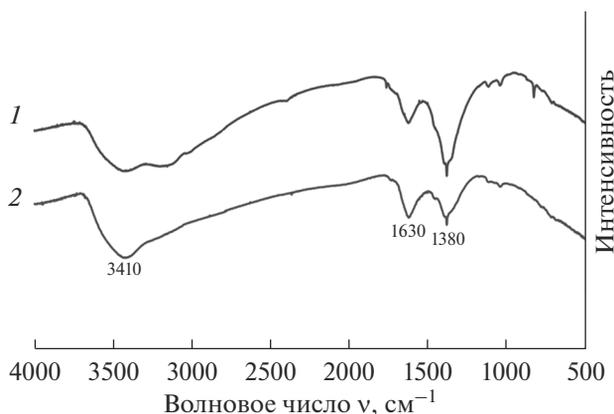
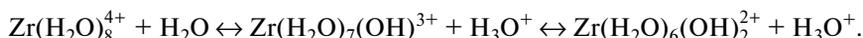


Рис. 2. ИК-спектры ксерогелей на основе системы ZrO_2 – Y_2O_3 , полученных методом совместного осаждения (1), и с помощью микро-ВСА-ВЗП (2).

высокодисперсных частиц. При адсорбции воды на поверхности частиц, покрытых гидроксильными группами или катионами, возможно возникновение относительно непрочных молекулярных комплексов [24, 25]:



Дальнейшая агрегация за счет протекания реакции конденсации приводит к образованию жестких агломератов, в которых частицы связаны между собой уже силами химической связи [16]:



Таким образом, частицы ксерогеля, полученного в вихревом микрореакторе типа микро-ВСА-ВЗП, в меньшей степени подвержены агрегации и агломерации.

По результатам сканирующей электронной микроскопии ксерогель, полученный традиционным методом соосаждения, состоит преимущественно из агломератов неправильной формы с размерами от 0.1 до 120 мкм (рис. 3а). Среднее значение гидродинамического диаметра составляет 603.3 нм. Ксерогель, полученный в вихревом микрореакторе, состоит из более мелких агломератов с четкими границами, размером от 0.1 до 75 мкм (рис. 3б). Среднее значение гидродинамического диаметра для ксерогеля, полученного данным способом, существенно ниже и составляет 377.1 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью традиционным методом совместного осаждения гидроксидов и впервые – в микрореакторе со встречными закрученными потоками, – получены мезопористые нанодисперсные ксерогели состава 97 мол. % ZrO_2 –3 мол. % Y_2O_3 (по синтезу).

Показано, что ксерогели обладают схожей морфологией и текстурой. При этом, частицы ксерогеля, полученного в микрореакторе со встречными закрученными потоками (микро-ВСА-ВЗП), состоит из более мелких агломератов (0.1–75 мкм) с четкими границами.

Таким образом, показано, что высокопроизводительный метод синтеза в вихревом микрореакторе типа микро-ВСА-ВЗП позволяет получать большие количества ксерогелей, по морфологии и свойствам поверхности идентичных полученным традиционным способом совместного осаждения гидроксидов из водных растворов солей. Про-

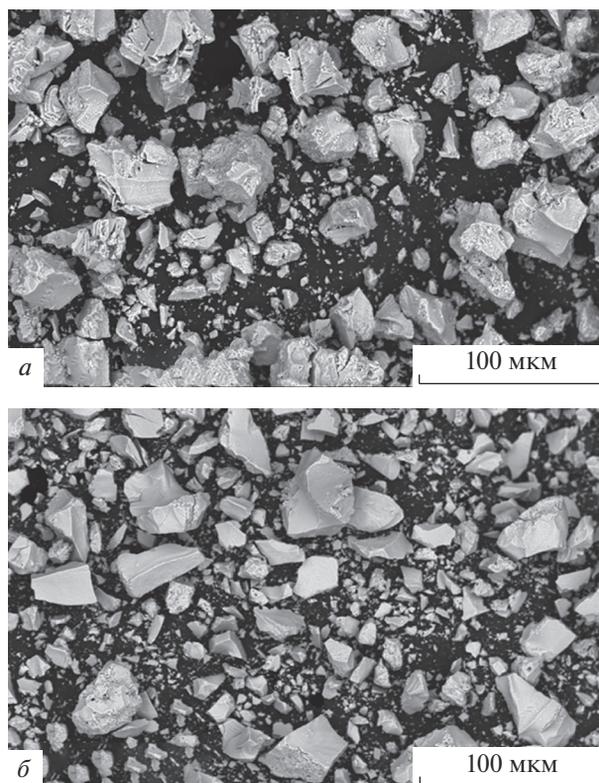


Рис. 3. Микрофотографии ксерогелей, полученных методом совместного осаждения гидроксидов (а) и с помощью микро-ВСА-ВЗП (б). Увеличение $\times 1600$.

ведение процесса осаждения в вихревом микрореакторе способствует уменьшению склонности наночастиц к агрегации за счет уменьшения времени контакта осадка с маточным раствором и предотвращения процессов оляции и оксоляции, характерных для гидроксида циркония и приводящих в дальнейшем к образованию прочных агломератов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290091-8).

Авторы выражают благодарность А.С. Коваленко за помощь в исследовании коллоидных свойств материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barry Carter C., Grant Norton M. Ceramic Materials. Springer. New York. 2013. 715 p.
2. Kharissova O.V., Torres-Martinez L.M., Kharisov B.I. Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. Springer. 2021. 3786 p.
3. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
4. Карбань О.В., Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Саламатов Е.И., Хасанов О.Л. Особенности формирования структуры и фазового состава керамики иттрийстабилизированного диоксида циркония // Химическая физика и мезоскопия. 2017. Т. 19. № 1. С. 81–88.

5. Huang Zh., Han W., Feng Zh., Qi J., Wu D., Wei N., Tang Zh., Zhang Y., Duan J., Lu T. The Effects of Precipitants on Co-Precipitation Synthesis of Yttria-Stabilized Zirconia Nanocrystalline Powders // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 90. Iss. 2. P. 359–368.
6. Farhikhteh S., Maghsoudipour A., Raissi B., Mozaffari B. Synthesis of high specific surface area YSZ ($ZrO_2-8Y_2O_3$) nanocrystalline powder by modified polymerized complex method // *J Sol-Gel Sci Technol.* 2008. V. 49. Iss. 1. P. 60–65.
7. Бакунов В.С., Лукин Е.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Химические методы получения исходных порошков // *Стекло и керамика.* 2008. № 2. С. 3–7.
8. Проскура О.В., Соколова А.Н., Сироткин А.А., Абиев Р.Ш., Гусаров В.В. Роль условий осаждения гидроксидов в формировании нанокристаллического $BiFeO_3$ // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 160–167.
9. Абиев Р.Ш., Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Александров А.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Синтез наноразмерных частиц фторида кальция в микрореакторе с интенсивно закрученными потоками // *Журн. неорганической химии.* 2021. Т. 66. № 7. С. 1–6.
10. Абиев Р.Ш. Микрореактор-смеситель со встречными закрученными потоками. Патент РФ № 2741735, Б.И. 4, 2021.
11. Абиев Р.Ш. Микрореактор-смеситель со встречными закрученными потоками. Патент РФ № 2744173, Б.И. 7, 2021.
12. Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Сулов Д.Н., Галибин О.В., Юкина Г.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Исследование влияния биокерамических образцов на основе $t-ZrO_2$ на состояние мышечной и соединительной тканей экспериментальных животных при внутримышечном введении // *Перспективные материалы.* 2019. № 5. С. 41–49.
13. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 284 с.
14. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 271 с.
15. Suchov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Surface functional transformations in $BaTiO_3-CaSnO_3$ ceramics in the course of milling // *Ceramics International.* 2013. V. 39. № 6. P. 6821–6826.
16. Петрова Е.В. Автореферат диссертации “Физико-химические основы получения и структурно-чувствительные свойства наноразмерных оксидов р, d – металлов как прекурсоров композиционных материалов”. Казань, 2018. 40 с.
17. Федоренко Н.Ю. Автореферат диссертации “Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ ”. Санкт-Петербург, 2020. 22 с.
18. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Валова М.С., Агеев М.А., Петров Л.А. Карбонизация порошковой целлюлозы, модифицированной диоксидами кремния и циркония // *Химия растительного сырья.* 2009. № 1. С. 49–52.
19. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 207 с.
20. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер с англ. М.: Мир., 1991. 536 с.
21. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельшешевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. Изд. 2-е, перераб. М.: “Наука”, 1972. 700 с.
22. Горбань О.А., Синякина С.А., Горбань С.В., Даниленко И.А., Константинова Т.Е. Эволюция гидратной оболочки гидроксида системы $ZrO_2-3\% Y_2O_3-xOH_n$ в условиях высокого гидростатического давления // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* 2009. Т. 7. № 4. С. 1195–1199.
23. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972. 265 с.
24. Анциферов В.Н., Макарова Е.Н. Влияние ультразвуковой обработки и выдержки в среде этилового спирта на распределение по размерам и степень агломерации нанопорошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ // *Перспективные материалы.* 2015. № 1. С. 41–48.
25. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2002. 414 с.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СУЛЬФАТОВ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$

© 2022 г. О. Ю. Шорец^{1, 2}, С. К. Филатов², М. Г. Кржижановская^{1, 2},
В. А. Фирсова¹, Р. С. Бубнова^{1, *}

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

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: rimta_bubnova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.07.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

В системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ на данный момент известно 9 фаз. В настоящей работе впервые приведены значения коэффициентов термического расширения непрерывных высокотемпературных твердых растворов, кристаллизующихся в пространственной группе $P6_3/mmc$, низкотемпературных ограниченных твердых растворов на основе натроафтиталита и афтиталита ($P3-m1$), и полиморфа II Na_2SO_4 ($Pbnm$) в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$. Выявлена генетическая преемственность полиморфов $P3m1$ и $P3-m1 \leftrightarrow P6_3/mmc$, которая проявилась в двойных сульфатах этой системы.

Ключевые слова: сульфаты щелочных металлов, термическое расширение, терморентгенография

DOI: 10.31857/S0132665122020093

ВВЕДЕНИЕ

Система безводных сульфатов $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, построенная в 1985 г. [1], до сих пор не была уточнена, хотя в последние годы было обнаружено несколько новых фаз. Более того в 1980 г. была расшифрована кристаллическая структура соединения KNaSO_4 [2], однако существование этого соединения не было отражено на фазовой диаграмме [1]. В системе по данным [1] при высоких температурах существует непрерывный ряд гексагональных твердых растворов вплоть до 239°C для Na_2SO_4 и 583°C для K_2SO_4 , с понижением температуры в части, обогащенной Na, твердые растворы распадаются на сульфат натрия, который претерпевает серию полиморфных переходов и твердый раствор на основе тригонального афтиталита $(\text{K,Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. В центральной части происходит полиморфный переход гексагональных твердых растворов с понижением симметрии до тригональной в твердые растворы на основе афтиталита, область смеси которых резко сужается с понижением температуры. Со стороны сульфата калия твердые растворы распадаются на низкотемпературный ромбический сульфат калия и твердый раствор на основе афтиталита, существует узкая область изоморфной смеси на основе низкотемпературного сульфата K_2SO_4 .

До 2016 г. был известен лишь один сульфатный щелочной минерал – афтиталит $(\text{K,Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (идеализированная формула $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$) [3]. Этот минерал был от-

крыт более двухсот лет назад из fumarольных отложений вулкана Везувий (Италия). Четыре недавно обнаруженных минерала, структурно близких афтиталиту, происходят из активных fumarол вулкана Толбачик: метатенардит – высокотемпературный полиморф Na_2SO_4 [4], натроафтиталит $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [5], беломаринаит KNaSO_4 [6], бубноваит $\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ [7] и др. Все эти минералы, включая афтиталит и высокотемпературный полиморф $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ [8], кристаллизуются в гексагональной или тригональной сингонии с близкими размерами элементарной ячейки ($a = 5.3\text{--}5.8$ и $c = 7.05\text{--}7.45$ Å). Кристаллохимия этих структурно родственных тригональных и гексагональных фаз изложена в [4, 5], они различаются составом, симметрией, что приводит к разному количеству независимых катионных позиций и распределению катионов в этих позициях. Афтиталито-подобные структуры могут быть описаны в терминах катионных упаковок [9]. Катионы в кристаллической структуре образуют трехмерную псевдоплотнейшую упаковку. Три гексагональных плотноупакованных слоя обозначаются как А, В, С. В элементарной ячейке четыре слоя катионов находятся перпендикулярно оси c в последовательности АВАС. В двух геометрически идентичных слоях А располагаются разные катионы. В отличие от кристаллической структуры афтиталита, где последовательность слоев катионов может быть записана как $\text{A}[\text{K}]\text{--}\text{B}[\text{K}]\text{--}\text{A}[\text{Na}]\text{--}\text{C}[\text{K}]$, в KNaSO_4 последовательность катионов имеет вид $\text{A}[\text{K}]\text{--}\text{B}[\text{Na}]\text{--}\text{A}[\text{Na}]\text{--}\text{C}[\text{K}]$. Структура натроафтиталита отличается от афтиталита преобладанием Na над K в позициях В и С и, следовательно, последовательность катионов в натроафтиталите имеет вид $\text{--}\text{A}[\text{K}]\text{--}\text{B}[\text{Na}]\text{--}\text{A}[\text{Na}]\text{--}\text{C}[\text{Na}]$. Таким образом афтиталит и натроафтиталит отличаются от беломаринаита соотношением Na : K, пространственной группой и упорядочением катионов. Беломаринаит, имеющий промежуточное соотношение Na : K, является полностью упорядоченным веществом в ряду природных афтиталито-подобных сульфатов. Все эти три тригональных соединения структурно близки к гексагональным высокотемпературным фазам натрия и калия (пр. гр. $P6_3/mmc$).

В связи с обнаружением новых минералов на вулкане Толбачик [4–7] актуально изучение системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$.

На 2021 г. в системе известно 9 фаз: среди синтетических соединений пять полиморфов Na_2SO_4 , они традиционно обозначаются как фазы I–V [1, 10, 11], натроафтиталит $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [5], NaKSO_4 [2, 6], афтиталит $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [3], высокотемпературный и низкотемпературный полиморфы K_2SO_4 [8, 12]. Ниже приведена краткая кристаллохимия фаз и их фазовые превращения в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, как и другие сульфаты они относятся к категории островных.

В литературе известно пять полиморфов сульфата натрия Na_2SO_4 . Картина фазовых переходов достаточно сложна, хотя фазовые превращения сульфата натрия были изучены ранее. Данные о переходах Na_2SO_4 сильно различаются. В работе [11] фаза IV вообще не была встречена и поставлено под сомнение ее существование.

Согласно [13] полиморфные переходы при нагревании происходят по следующей схеме: низкотемпературная фаза (V) (тенардит), стабильная при комнатной температуре, переходит в III и II модификации; фаза II является метастабильной. Гексагональная модификация I образуется при температуре 237°C , она стабильна в интервале $237\text{--}883^\circ\text{C}$, ее структура решена для минерала метатенардита, стабилизированного микропримесями [4]. Выше 883°C происходит плавление. При охлаждении фаза I переходит сначала в фазу II, потом и в модификацию III [10].

В структурах всех полиморфных модификаций сульфата натрия изолированные группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ чередуются с полиэдрами Na [10]. В структурах фаз I, II и III расположение полиэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$ и катионов Na схоже. Структура гексагональной фазы I – метатенардита [4], как и высокотемпературного полиморфа K_2SO_4 [8], а также фазы

LiKSO_4 [14] характеризуется позиционным беспорядком атомов кислорода тетраэдров $[\text{SO}_4]^{2-}$.

Поскольку структурный мотив фаз I, II и III сохраняется, их пространственные группы имеют отношения надгруппы и подгруппы. *Стсм* (фаза III) является подгруппой группы *P6₃/mmc* (фаза I), а *Pbnt* (фаза II) является подгруппой группы *Стсм* (фаза III) [13].

Структура тенардита (фаза V) впервые была расшифрована в 1932 г. [15]. В этой структуре изолированные $[\text{SO}_4]^{2-}$ тетраэдры связаны катионами Na, имеющими искаженную октаэдрическую координацию, полиэдры натрия связаны ребрами и вершинами в каркас.

Сульфат калия K_2SO_4 кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа *Pmcn*, $a = 5.77$, $b = 10.07$, $c = 7.48 \text{ \AA}$ [12]. Ромбическая модификация K_2SO_4 , стабильная при комнатной температуре, при нагревании (584°C) претерпевает полиморфный переход в гексагональную фазу. Пространственная группа высокотемпературной модификации *P6₃/mmc*, $a = 5.92$, $c = 8.182 \text{ \AA}$. Структуры схожи с вышеописанными структурами сульфата натрия. В основе структур лежат полиэдры SO_4 [8].

Аналог натроафтиталита $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ был синтезирован и описан впервые Хилми, идеализированная формула $\text{KNa}_3(\text{SO}_4)_2$ (1953; JCPDS-ICDD, #20-0926), но кристаллическая структура этой фазы не была расшифрована. Впервые структура была описана на природном образце минерала натроафтиталита в [5]. Сульфат $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии, в пространственной группе *P3-m1*, $a = 5.608$, $c = 7.185 \text{ \AA}$, 3 независимых позиции для катионов K^+ и Na^+ . Кислородные полиэдры K^+ и Na^+ формируют каркас, пространство между полиэдрами заполнено тетраэдрами SO_4 .

Структура синтетического KNaSO_4 была впервые определена в работе [2] и уточнена на природном образце [6] с участием авторов данной работы, минерал назван беломарианитом. Вследствие отсутствия центра инверсии в кристаллической структуре KNaSO_4 имеются две симметрично независимых позиции K, две позиции Na, две S и четыре O. Атомы K(1) и K(2) координированы двенадцатью и десятью атомами кислорода, со средними длинами связей 3.0 \AA . Na(1) координирован шестью атомами кислорода с образованием октаэдра с длиной связи $2.284\text{--}2.403 \text{ \AA}$, Na(2) координирован десятью атомами кислорода с экстремально удлиненными связями (в среднем 2.8 \AA). Структура, как это типично для сульфатов, островная с изолированными тетраэдрами SO_4 . Термическое расширение обоих полиморфов минерала определено в [16].

Первоначально структура $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ была определена в [3]. Структуры синтетического аналога афтиталита были решены в работе [2]. Сульфат $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии, в пространственной группе *P3-m1*, $a = 5.68$, $c = 7.33 \text{ \AA}$, 3 независимых позиции для катионов K^+ и Na^+ как и в натроафтиталите из-за присутствия центра инверсии – одна независимая позиция Na и две позиции K разной кратности.

Таким образом, природные и синтезированные сульфаты щелочных металлов являются объектами многочисленных исследований, однако термическое расширение известно только для некоторых полиморфов Na_2SO_4 [17 и др.], обоих полиморфов K_2SO_4 [17 и др.] и KNaSO_4 [16], большинство данных получено авторами настоящей работы. Соответственно, учитывая слабую изученность термического расширения сульфатов щелочных металлов, данная статья посвящена этой теме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сульфатов системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ вместо традиционного твердофазного синтеза были приготовлены 3 шихты (механические смеси сульфатов натрия и калия в пропорциях – 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3) и рентгенографированы в терморентгеновской установке при нагревании до 800°C , изучая процесс образования твердых растворов вплоть до их гомогенизации, с последующим охлаждением с целью изучения термического поведения. Аналогично изучали и крайние члены системы. В качестве химических реактивов для синтеза использованы Na_2SO_4 и K_2SO_4 марки “ос. ч.”.

Исследования проводили с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}_{\alpha 1+2}$, 40 кВ, 30 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX/ULTRA) с высокотемпературной камерой SHT-1500. Диапазон углов дифракции 2θ составлял $10^\circ\text{--}80^\circ$. Препарат готовили на подложке осаждением из гептановой суспензии.

Параметры элементарной ячейки различных фаз, в том числе в гетерогенных смесях, при разных температурах уточняли методом Ритвельда, температурные зависимости этих параметров аппроксимировали полиномами 2-ой степени и по полученным данным вычисляли коэффициенты термического расширения с использованием программного комплекса RietTensor [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже было описано во введении, Na_2SO_4 претерпевает несколько фазовых переходов. Термические фазовые переходы и термическое расширение некоторых полиморфов представлены в [17], последние данные по термическому расширению полиморфа Na_2SO_4 , в частности впервые фазы III (*Cmcm*) приведены в статье авторов 2019 г., поэтому ниже приведено лишь краткое описание.

Рис. 1 иллюстрирует терморентгенографический эксперимент для сульфата натрия (вид сверху). На рисунке видно, что при комнатной температуре образец был ромбическим, пр. гр. *Fddd*. По данным [13] переход из ромбической сингонии в гексагональную происходит при $237\text{--}240^\circ\text{C}$. С этими данными хорошо согласуются данные настоящей работы: в интервале температур $240\text{--}250^\circ\text{C}$ существуют 2 полиморфные модификации сульфата натрия – ромбическая и гексагональная. По данным терморентгенографического эксперимента при охлаждении не удалось обнаружить метастабильную фазу с пространственной группой *Pbnm*, указанную в [10]. Гексагональная фаза ниже 250°C переходит в ромбическую с группой *Cmcm*, что хорошо согласуется с данными [11].

Сульфат калия K_2SO_4 исследовали при нагревании от комнатной температуры до 940°C , с шагом 20°C (рис. 2). От комнатной температуры и до 580°C образец кристаллизуется в ромбической сингонии с пространственной группой *Pmcm*. Выше и до 940°C образец претерпевает известный фазовый переход в гексагональную сингонию (пр. гр. *P6₃/mmc*), что согласуется с данными.

Термические фазовые превращения и термическое расширение двойных сульфатов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$. В системе изучено 3 образца в соотношении 3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3 методом терморентгенографии, на рис. 3–5 показаны дифракционные картины образцов в зависимости от температуры. При нагревании все три образца имеют сходную картину фазовых превращений за исключением меняющейся интенсивности пиков разных фаз, что обусловлено изменением исходного количественного фазового состава смеси. Происходят следующие фазовые превращения (разница по температурам $\pm 10^\circ\text{C}$): при комнатной температуре и до 240°C образцы содержали низкотемпературные фазы сульфатов натрия (*Fddd*) и калия (*Pmcm*). В интервале $240\text{--}260^\circ\text{C}$ можно видеть эти фазовые превращения. Видны сразу три фазы: низкотемпературные

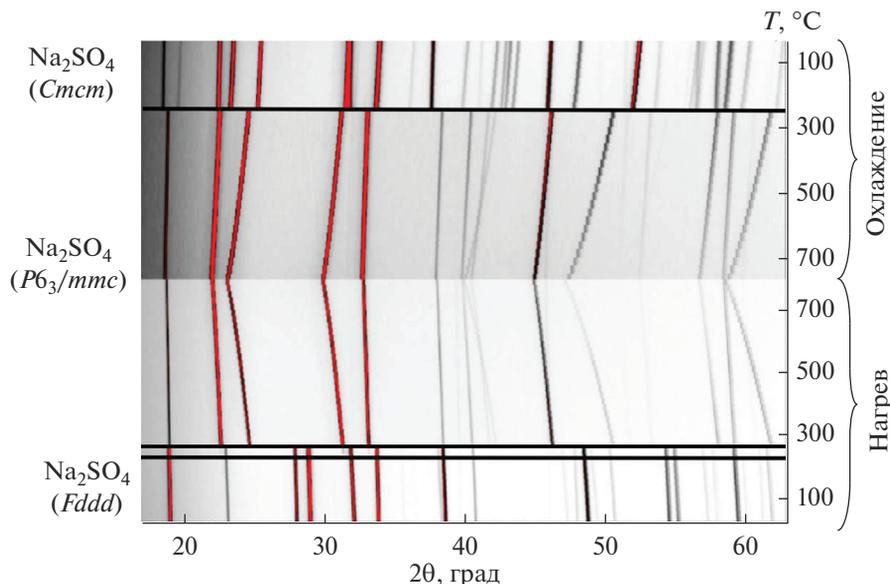


Рис. 1. Термические фазовые превращения в Na_2SO_4 . Линиями обозначены температуры фазовых переходов.

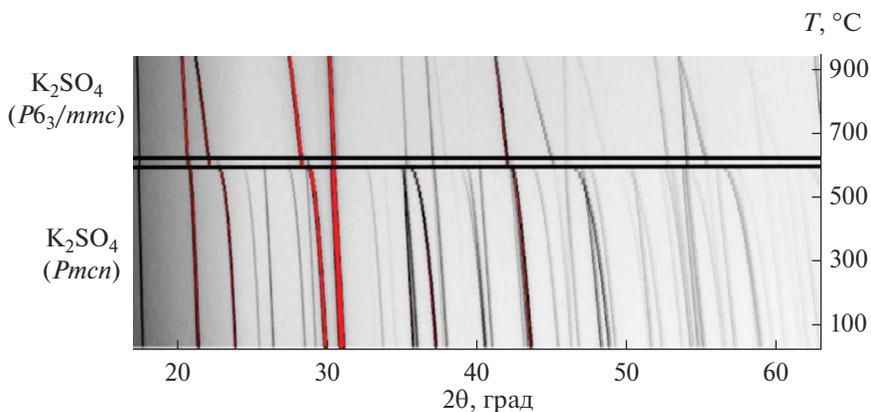


Рис. 2. Термические фазовые превращения в K_2SO_4 . Линией обозначена температура фазового перехода.

ромбические сульфаты натрия и калия и высокотемпературная гексагональная модификация Na_2SO_4 . Выше 260°C переход низкотемпературной модификации Na_2SO_4 завершается в высокотемпературную. В промежутке $550\text{--}680^\circ\text{C}$ происходит гомогенизация фаз, в результате образуется гомогенный гексагональный твердый раствор $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{SO}_4$.

В отличие от нагревания, где мы наблюдаем похожие картины для всех 3 образцов (3 : 1, 1 : 1, 1 : 3), при охлаждении дифракционные картины различаются. На рис. 3–5 можно видеть, что твердые растворы на основе сульфатов калия и натрия для образцов в соотношении 3 : 1 и 1 : 3 распадаются, образец со стехиометрией 1 : 1 сохраняется однофазным, что соответствует упорядоченному химическому соединению KNaSO_4 .

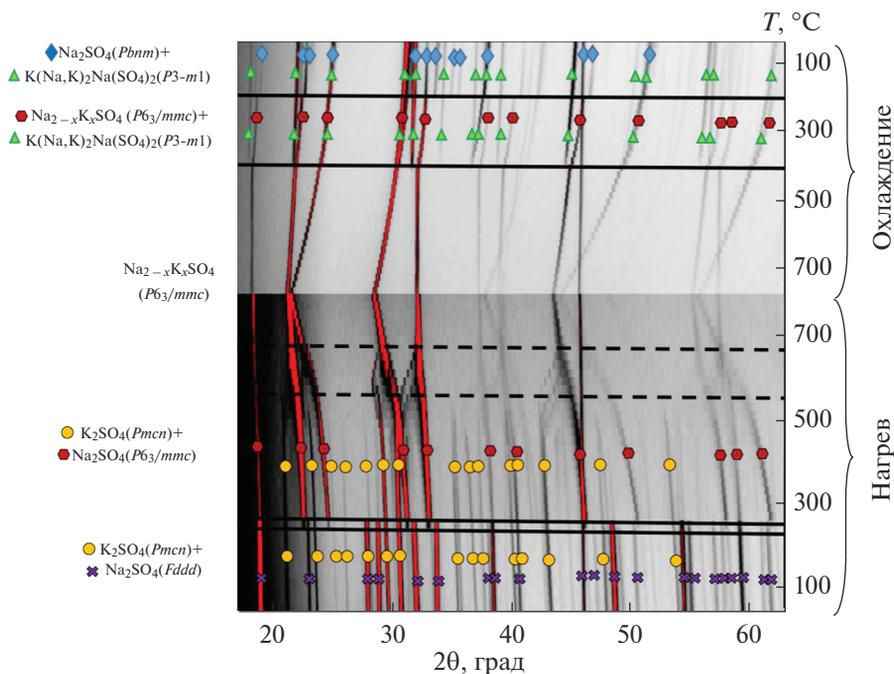


Рис. 3. Термические фазовые превращения твердого раствора на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении для образца в соотношении 3 : 1. Линиями обозначены температуры фазовых переходов.

При охлаждении образца $3\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$ (рис. 3) при достижении температуры 400°C гомогенный твердый раствор начал распадаться с выделением фазы натроафтиталита – $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ [5]. При 200°C высокотемпературная гексагональная модификация переходит во II полиморф сульфата натрия с пр. гр. *Pbnm*, этот полиморф сохраняется до комнатной температуры.

При охлаждении образца с соотношением $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$, который содержит разупорядоченный гексагональный твердый раствор $(\text{K},\text{Na})_2\text{SO}_4$ (рис. 4), при 480°C переходит в упорядоченную фазу KNaSO_4 (беломаринаит), сохраняя гомогенность и упорядоченность вплоть до комнатной температуры.

При охлаждении образца с соотношением $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 3\text{K}_2\text{SO}_4$, как и для образца с соотношением 3 : 1, гомогенная фаза не сохраняется (рис. 5). В интервале $460\text{--}440^\circ\text{C}$ высокотемпературный твердый раствор начинает распадаться – появляются пики низкотемпературной фазы K_2SO_4 (пр. гр. *Pmcn*) и афтиталита $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. При этих температурах сохраняется и высокотемпературный твердый раствор. Ниже 440°C высокотемпературная модификация исчезает и до комнатной температуры сохраняются две фазы.

Для всех фаз двойных сульфатов, образующихся в образцах стехиометрии 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 были построены графики изменения параметров и объема элементарной ячейки от температуры при нагревании и охлаждении. На рис. 6 при нагревании приведены графики параметров ячейки низкотемпературной ромбической фазы на основе K_2SO_4 (пр. гр. *Pmcn*) и гексагональных твердых растворов (пр. гр. *P63/mmc*), содержащихся в промежуточных составах. Для сопоставления параметров решетки ромбической и гек-

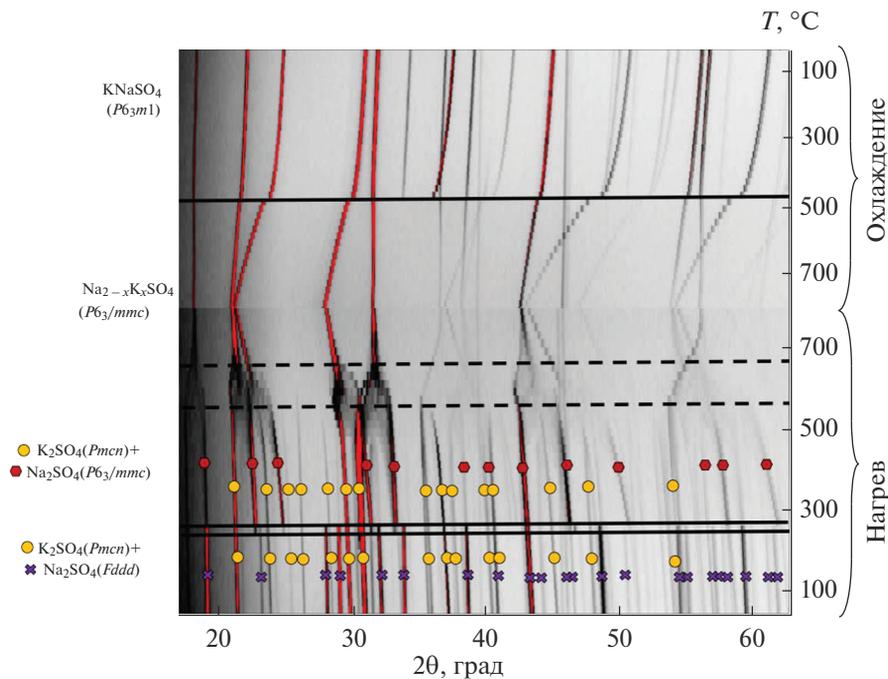


Рис. 4. Термические фазовые превращения твердого раствора на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении для образца в соотношении 1 : 1. Линиями обозначены температуры фазовых переходов.

сагональной фаз параметры гексагональной фазы вычисляли в ромбической установке, параметры ромбической фазы K_2SO_4 уменьшили в два раза.

При нагревании во всех трех образцах (рис. 6) выше $240^\circ C$ ромбическая фаза Na_2SO_4 претерпевает фазовый переход в гексагональную и с повышением температуры параметры и объем ромбической (K_2SO_4) и гексагональной (Na_2SO_4) фаз незначительно сближаются, а при 640 ($3 : 1$), 600 ($1 : 1$) и $700^\circ C$ ($1 : 3$) соответственно происходит скачком гомогенизация образцов – образуется гомогенный разупорядоченный гексагональный твердый раствор $(K,Na)_2SO_4$ ($P6_3/mmc$) согласно фазовой диаграмме [1]. При гомогенизации параметры и объем калиевой ромбической фазы незначительно уменьшаются с ростом температуры, поскольку в результате изоморфных замещений эта фаза обогащается натрием, натриевая фаза обогащается калием и ее параметры соответственно увеличиваются. Ионные радиусы по Шеннону для $Na^+ = 1.16$, $K^+ = 1.65 \text{ \AA}$ [18] для среднего значения координационного числа 6 и 12 соответственно. Более мелкий атом натрия входит в позицию крупного атома калия, в то время как более крупному атому калия приходится расширять исходную позицию.

При охлаждении от $800^\circ C$ в трех твердых растворах двойных сульфатов $(K,Na)_2SO_4$ ($3 : 1$, $1 : 1$, $1 : 3$) высокотемпературные гексагональные твердые растворы с понижением температуры переходят в низкотемпературные частично упорядоченные тригональные фазы, при этом, по-видимому, со стороны Na_2SO_4 формируется фаза, близкая к натроафтиталиту $K(Na,K)_2Na(SO_4)_2$ и Na_2SO_4 , в середине системы для стехиометрии 1 : 1 образуется упорядоченное соединение $KNaSO_4$, при дальнейшем увеличении содержания калия – фаза, близкая к афтиталиту $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$ и K_2SO_4 .

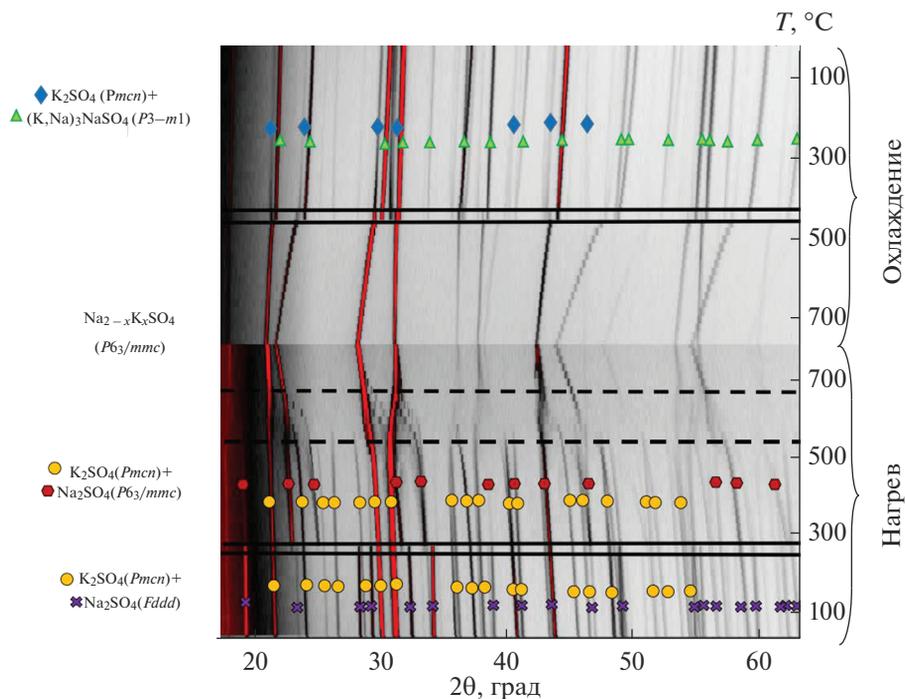


Рис. 5. Термические фазовые превращения твердого раствора на основе сульфатов натрия и калия при нагревании и охлаждении для образца в соотношении 1 : 3. Линиями обозначены температуры фазовых переходов.

На рис. 7 приведены графики изменения параметров и объема элементарной ячейки тригональных и гексагональных твердых растворов от температуры. Для образца $3\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$, содержащего выше 200°C обе эти фазы, на графике параметра a и объема V обеих фаз отчетливо видно, что сначала (при $200\text{--}260^\circ\text{C}$) параметр a гексагональной фазы близок к параметру Na_2SO_4 , в то время как параметр a тригонального твердого раствора сопоставим с параметром a натроафтиталита и соединением KNaSO_4 , что свидетельствует о близости состава образовавшейся фазы к натроафтиталиту. С повышением температуры параметр a гексагональной фазы Na_2SO_4 резко возрастает в результате замещения ионов натрия калием и приближается к параметру натроафтиталита, не достигая его. Выше 380°C исчезает тригональный натроафтиталит, параметры гексагонального твердого раствора резко увеличиваются — виден изгиб при $380\text{--}400^\circ\text{C}$ на рис. 7 (треугольники). В двухфазном образце 1 : 3 ромбическая фаза, близкая к K_2SO_4 , существует при более высоких температурах вместе с афтиталитом до 440 и при 460°C образуется гексагональный разупорядоченный твердый раствор (кружки на рис. 7). Тригональная гомогенная фаза KNaSO_4 существует до 460°C , выше скачкообразно переходит в разупорядоченный твердый раствор. В целом видно, что параметры и объем тригональной и гексагональной ячейки увеличиваются с ростом температуры, также значения параметров и объема ячейки возрастают по мере увеличения содержания калия.

В табл. 1 представлены значения коэффициентов и степени анизотропии термического расширения большинства фаз, известных в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$: двух полиморфов Na_2SO_4 , причем для фазы $Pbnm$ — впервые; двух полиморфов K_2SO_4 ; двух три-

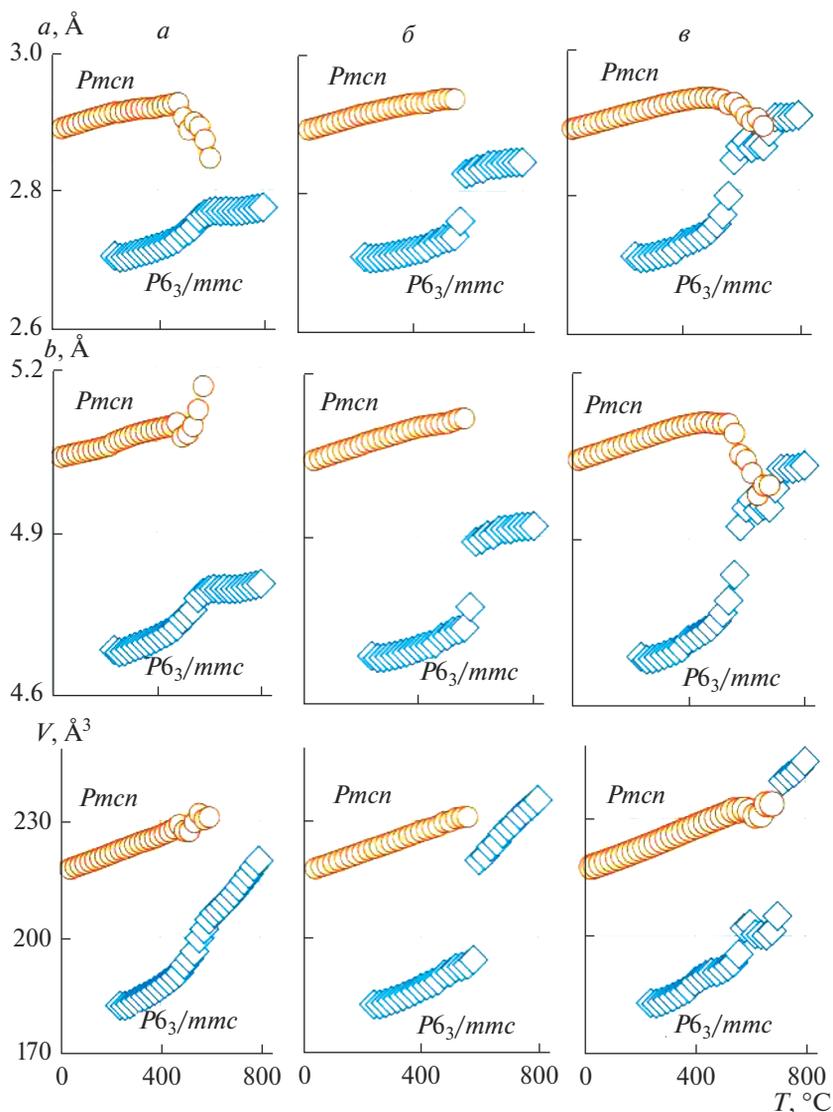


Рис. 6. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки фаз *Pmcn* (круги) и *P6₃/mmc* (ромбы) при нагревании: образца с соотношением 3Na₂SO₄ : 1K₂SO₄ (а), 1Na₂SO₄ : 1K₂SO₄ (б) и 1Na₂SO₄ : 3K₂SO₄ (в).

гональных *P3-m1*-фаз – натроафтиталита и афтиталита – впервые, так же, как высокотемпературных гексагональных твердых растворов Na_{2-x}K_xSO₄, $x = 0.25, 0.75$. Степень анизотропии оценивалась как $\alpha_{\max}/\alpha_{\min}$ (табл. 1).

Структуры тригональных и гексагональных полиморфов максимально расширяются вдоль оси *c*, причем расширение возрастает к середине системы. Для тригональных фаз (3 : 1, 1 : 1 и 1 : 3) наиболее резко расширяются те из них, в которых содержится больше натрия – на основе натроафтиталита и беломаринаита, при 300°C значения коэффициентов вдоль оси *c* равны $\alpha_c = 100$ и $104 \times 10^6 \text{C}^{-1}$ соответственно. Если

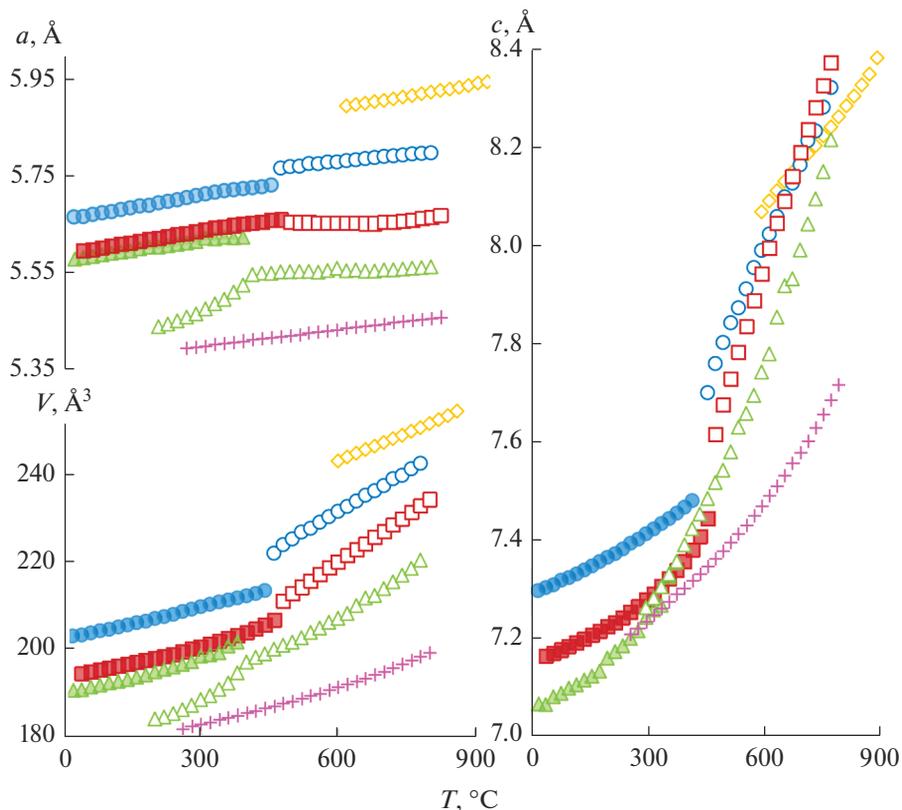


Рис. 7. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки тригональных и гексагональных твердых растворов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$. Треугольниками обозначена фаза для образца $3\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$, квадратами для образца $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 1\text{K}_2\text{SO}_4$, кружками для образца $1\text{Na}_2\text{SO}_4 : 3\text{K}_2\text{SO}_4$, ромбами для K_2SO_4 , символом + для Na_2SO_4 . Закрашенными значками обозначают тригональные твердые растворы, прозрачными – гексагональные.

вспомнить описание этих структур, то именно эти фазы содержат большее количество слоев октаэдров NaO_6 . Перпендикулярно оси c в натроафтиталите (рис. 8а) чередуются слои в последовательности $\text{A}[\text{K}]\text{--B}[\text{Na}]\text{--A}[\text{Na}]\text{--C}[\text{Na}]$, т.е. один слой полиэдров KOn ($n = 8, 10, 12$) и три слоя октаэдров NaO_6 , в беломаринаите (рис. 8б) – $\text{A}[\text{K}]\text{--B}[\text{Na}]\text{--A}[\text{Na}]\text{--C}[\text{K}]$, что соответствует двум слоям полиэдров KOn ($n = 8, 10, 12$) и двум слоям октаэдров NaO_6 , в то время как в афтиталите (рис. 8в) максимальное содержание калия и последовательность слоев $\text{A}[\text{K}]\text{--B}[\text{K}]\text{--A}[\text{K}]\text{--C}[\text{Na}]$ означает три слоя полиэдров KOn ($n = 8, 10, 12$) и только один слой октаэдров NaO_6 .

Выше 300°C катионы натрия и калия становятся подвижными и частично разупорядочиваются – начинаются переходы K^+ и Na^+ между слоями. При замещении $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ толщина слоев октаэдров NaO_6 будет возрастать, соответственно в структурах с большим количеством слоев октаэдров NaO_6 более резко увеличиваться параметр c (рис. 7), что будет проявляться в увеличении термического расширения (табл. 1), которое в данном случае, по сути, является результатом двух процессов – собственно термического расширения и частичного $\text{Na}^+\text{--K}^+$ разупорядочения между слоями

Таблица 1. Значения коэффициентов термического расширения α ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) некоторых фаз, содержащихся в образцах системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$, при разных температурах

$\alpha \times 10^6$ $^\circ\text{C}^{-1}$	Na_2SO_4	$0.75(\text{Na}_2\text{SO}_4) : 0.25(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$0.5(\text{Na}_2\text{SO}_4) : 0.5(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$0.25(\text{Na}_2\text{SO}_4) : 0.75(\text{K}_2\text{SO}_4)$	K_2SO_4	
30 $^\circ\text{C}$						
	<i>Fddd</i>	Na_2SO_4 (<i>Pbnm</i>)	$\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ (<i>P3-m1</i>), близкий $\text{K}(\text{Na},\text{K})_2\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	KNaSO_4 (<i>P3m1</i>)	$\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{SO}_4$ (<i>P3-m1</i>), близкий к $(\text{K},\text{Na})_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$	<i>Pmcn</i>
α_a	11	46	25	35	29	36
α_b	39	17	25	35	29	36
α_c	18	68	102	30	63	11
α_V	68	132	152	79	121	83
$\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$	3.6	4	4.1	1.2	2.2	3.3
300 $^\circ\text{C}$						
α_a			25	25	28	37
α_c			100	104	62	68
α_V			150	154	119	137
$\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$			4	4.2	2.2	1.8
480 $^\circ\text{C}$ (<i>P6₃/mmc</i>)						
α_a	22		28	-12	16	
α_c	112		255	366	236	
α_V	156		311	342	268	
$\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$	5.09		9.1	30.5	14.8	
650 $^\circ\text{C}$ (<i>P6₃/mmc</i>)						
α_a	21		28	4	16	25
α_c	140		245	306	226	108
α_V	182		301	314	259	158
$\alpha_{\text{max}} / \alpha_{\text{min}}$	6.67		8.75	76.5	14.13	4.32

без изменения симметрии. Примечательно, что термическое расширение в плоскости ab $\alpha_a = \alpha_b$ максимально для афтиталита с наибольшим содержанием K^+ .

Особенно резко возрастает термическое расширение и анизотропия гексагональных твердых растворов в середине системы, по сравнению с крайними членами системы (приблизительно в 10 раз). По-видимому, резкая анизотропия в твердых растворах $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_2\text{SO}_4$, максимальная ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} = 76.5$) для $x = 0.5$ при 650 $^\circ\text{C}$, вызвана практически полным разупорядочением катионов натрия и калия по позициям в двух слоях (рис. 8) с повышением температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено термическое расширение полиморфных модификаций в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$. Резко анизотропный характер термического расширения НТ-полиморфов вызван стремлением фаз превратиться в ВТ-фазы. Полиморфный переход завершается

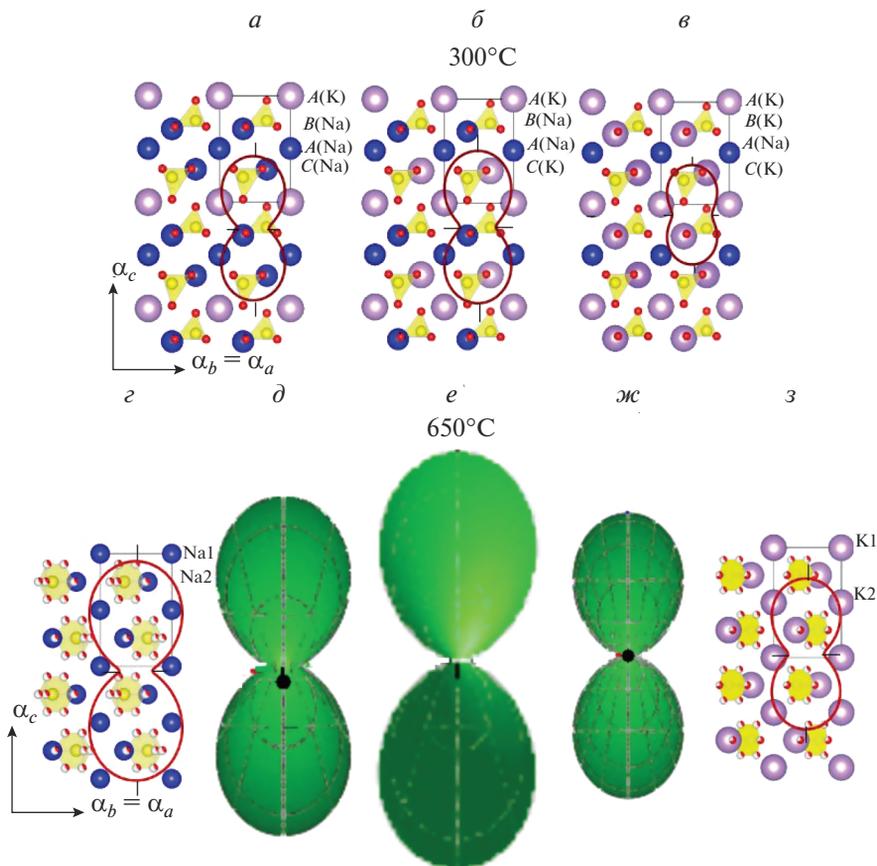


Рис. 8. Кристаллические структуры в проекции cb и сечения фигур коэффициентов термического расширения: $K(Na,K)_2Na(SO_4)_2$ (а), $KNaSO_4$ (б), $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$ (в), Na_2SO_4 ($P6_3/mmc$) (г), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.25$ (д), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.5$ (е), $(Na_{1-x}K_x)_2SO_4$, $x = 0.75$ (ж), K_2SO_4 ($P6_3/mmc$) (з).

скачкообразно, что свидетельствует о переходе первого термодинамического рода с незначительным скачком объема. Направленность полиморфного тригонально-гексагонального превращения согласуется с известной тенденцией повышения симметрии вещества с ростом температуры.

Сопоставление значений коэффициентов термического расширения твердых растворов в системе $Na_2SO_4-K_2SO_4$ показывает, что максимальное термическое расширение и его анизотропия наблюдаются в высокотемпературных гексагональных твердых растворах, причем максимально расширяется $(K_xNa_{1-x})_2SO_4$, $x = 0.5$, что по-видимому, обусловлено полным разупорядочением ионов натрия и калия.

Исследования выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-35-90094) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 0097-2019-0013, ИХС РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Eysel W., Höfer H.H., Keester K.L., Hahn Th.* Crystal chemistry and structure of Na_2SO_4 (I) and its solid solutions // *Acta Crystallographica*. 1985. V. B41. P. 5–11.
2. *Okada K., Ossaka J.* Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate // *Acta Crystallographica*. 1980. V. 36. P. 919–921.
3. *Gossner B.* Ueber die Kristallstruktur von Glaserit und Kaliumsulfat // *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Beilage*. 1928. V. 57. P. 89–116.
4. *Pekov I.V., Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Gurzhiy V.V., Agakhanov A.A., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Lykova I.S., Vigasina M.F., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G., Giester G.* Alkali sulfates with apthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. I. Metathénardite, a natural high-temperature modification of Na_2SO_4 // *Canadian Mineralogist*. 2020. V. 57(6). P. 885–901.
5. *Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V., Belakovskiy D.I., Zubkova N.V., Koshlyakova N.N., Britvin S.N., Sidorov E.G.* Alkali sulfates with apthitalite-like structures from fumaroles of the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. II. A new mineral, natroapthitalite, and new data on belomarinaite // *Canadian Mineralogist*. 2020. V. 58(2). P. 167–181.
6. *Filatov S.K., Shablinskii A.P., Vergasova L.P., Saprikina O.U., Bubnova R.S., Moskaleva S.V., Belousov A.B.* Belomarinaite KNaSO_4 : A new sulphate from 2012–2013 Tolbachik Fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2019. V. 83. P. 569–575.
7. *Gorelova L.A., Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Avdontseva E.Yu., Moskaleva S.V., Karpov G.A., Filatov S.K.* Bubnovaite, $\text{K}_2\text{Na}_8\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$, a new mineral species with modular structure from the Tolbachik volcano, Kamchatka peninsula, Russia // *European J. Mineralogy*. 2016. V. 28. P. 677–686.
8. *Arnold H., Kurtz W., Richter-Zinnius A., Bethke J., Heger G.* The phase transition of K_2SO_4 at about 850 K // *Acta Crystallographica*. 1981. V. B37. P. 1643–1651.
9. *Krivovichev S.V., Filatov S.K.* Structural principles for minerals and inorganic compounds containing anion-centered tetrahedra // *American Mineralogist*. 1999. V. 84(7–8). P. 1099–1106.
10. *Rasmussen S.E., Jorgensen J.E., Lundtoft B.* Structures and Phase Transition of Na_2SO_4 // *J. Appl. Cryst.* 1996. V. 29. P. 42–47.
11. *Tanaka K., Naruse H., Morikawa H., Marumo F.* Phase-transition process of Na_2SO_4 (III) to Na_2SO_4 (I) and anharmonic thermal vibration // *Acta Crystallographica Section B*. 1991. V. B 47. P. 581–588.
12. *Ogg M.A.* The crystal structure of the isomorphous sulphates of potassium, ammonium, rubidium, and caesium // *Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1928. V. 5. P. 354–367.
13. *Bo Chen, Tian-Hui Liu, Huan Jiao, Xi-Ping Jing.* Phase transitions and energy storage properties of some compositions in the $(1-x)\text{Li}_2\text{SO}_4-x\text{Na}_2\text{SO}_4$ system // *Phase Transitions*. 2014. V. 87. P. 629–640.
14. *Solans X., Calvet T.M., Martínez-Sarrion M.L., Mestres L., Bakkali A., Bocanegra E.H., Mata J., Herraiz M.* Thermal Analysis and X-Ray Diffraction Study on LiKSO_4 : A New Phase Transition // *J. Solid State Chemistry*. 1999. V. 148. P. 316–324.
15. *Zachariasen W.H., Ziegler G.E.* The crystal structure of anhydrous sodium sulfate // *Z. Krist.* 1932. V. 81. P. 92.
16. *Белуsoва М.Г., Сапрыкина О.Ю., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Вергасова Л.П., Белоусов А.Б., Филатов С.К.* Термическое исследование нового минерала беломаринаита KNaSO_4 // *Вулканонология и Сейсмология*. 2021. № 1. С. 57–64.
17. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990.
18. *Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К.* Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // *Физика и химия стекла*. 2018. Т. 44. С. 33–40.
19. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica*. 1976. V. A32. P. 751–767.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОЙ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ДАШ-САЛАХЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

© 2022 г. Д. Б. Тагиев¹, О. Ю. Голубева², *, С. А. Мамедова¹, У. А. Мамедова¹,
Н. А. Зейналов¹, Ю. А. Аликина², Е. Ю. Бразовская²

¹*Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 113, Баку, 1143 Азербайджан*

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

*e-mail: olga_isc@mail.ru

Поступила в редакцию 29.04.2021 г.

После доработки 13.09.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств природной бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения Азербайджанской Республики и синтетического монтмориллонита $\text{Na}_{1,0}\text{Al}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, полученного в гидротермальных условиях. Проведено сравнение химического и фазового состава образцов, изучены пористо-текстурные и сорбционные характеристики, исследовано распределение кислотных центров на поверхности образцов, представлены результаты исследования методом ИК-спектроскопии поглощения. Проведено сравнение сорбционной способности образцов в отношении органического катионного красителя метиленового голубого и в отношении ионов тяжелых металлов из модельных растворов, одновременно содержащих ионы свинца и меди. На основании полученных результатов сделаны выводы о перспективных направлениях применения природного и синтетического монтмориллонитов.

Ключевые слова: монтмориллонит, бентонитовая глина, сорбенты, катализаторы

DOI: 10.31857/S013266512202010X

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие нефтехимической, химической, лакокрасочной, текстильной и других отраслей промышленности требует эффективных и дешевых сорбентов и катализаторов. С этой точки зрения, одним из перспективных и востребованных материалов являются природные алюмосиликаты, в частности глинистые минералы. Разнообразие областей применения этих минералов обусловлено уникальностью их физико-химических свойств, проявляющихся в высокой адсорбционной, каталитической и ионообменной активности, а также развитой удельной поверхности и высокой дисперсности (например, [1–6]).

Бентонит Даш-Салахлинского месторождения Азербайджанской Республики, являющийся общепризнанным эталоном среди бентонитов, содержит до 70–85 мас. % монтмориллонита (МТ) [7]. Именно МТ обуславливает наличие уникального и практического важного комплекса свойств у бентонитовой глины – способности к набуханию и интеркаляции, а также значительной сорбционной емкости [8, 9]. Высокое со-

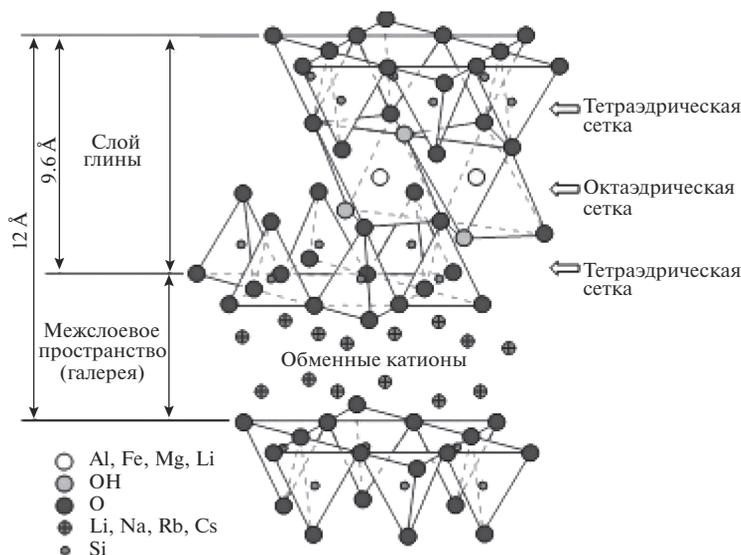


Рис. 1. Кристаллическая структура монтмориллонита [13].

держание МТ в бентоните свидетельствует о перспективности его использовании для решения целого круга практически важных задач.

Природный МТ имеет химическую формулу $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_{x+y}(\text{Si}_{y-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, $x = 0.05-0.45$, $y = 0.05-0.65$, моноклинную или ромбическую сингонию, параметры кристаллической решетки $a = 5.29 \text{ \AA}$, $b = 9.19 \text{ \AA}$, $c = 15.49 \text{ \AA}$ [10–12]. Кристаллическая структура МТ представляет собой трехслойный (2 : 1) пакет, состоящий из двух слоев кремнекислородных тетраэдров, обращенных вершинами друг к другу, между которыми находится слой алюмогидроксильных октаэдров (рис. 1) [13]. В этих слоях могут иметь место различные изоморфные замещения [10, 13, 14], приводящие к возникновению отрицательного заряда на поверхности, которые компенсируются катионами (кальция, натрия, калия или других металлов), находящимися в межслоевом пространстве. Пакеты МТ имеют симметричную структуру и обращены друг к другу одноименно заряженными слоями кислородных атомов, в результате чего кремнекислородные слои и алюмо(магниево)-кислородно-гидроксильные слои удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Связь между пакетами слаба, и в него легко могут попадать молекулы воды, из-за чего минерал при смачивании сильно набухает. Наличие изоморфных замещений, огромная удельная поверхность (до $600-800 \text{ м}^2/\text{г}$) и легкость проникновения ионов в межпакетное пространство обуславливают значительную емкость катионного обмена ($80-150 \text{ ммоль-экв}/100 \text{ г}$) [15, 16].

Природные минералы являются дешевым и удобным сырьем для решения целого ряда практических задач, связанных с сорбцией, очисткой воды и газов, наполнения полимеров [17–19]. Однако применение природных минералов в ряде случаев может быть ограничено в связи с невозможностью контроля их характеристик, зависящих от их месторождения. К таким характеристикам относятся непостоянство фазового и

Таблица 1. Минералогический состав бентонита Даш-Салахлинского месторождения

№	Фазовый состав, мас. %						
	SiO ₂ (α-кварц)	полевоы шпат	SiO ₂ (кristобалит)	монтмориллонит	иллит	гейландит	CaCO ₃ (кальцит)
1	—	23.7	12.1	61.8	0	0	2.4
2	—	10.4	9.3	75.6	1.2	1.6	1.9
3	—	8.5	6.9	78.4	1.4	2.7	2.1

1, 2, 3 – пробы глины из разных участков месторождения.

Таблица 2. Химический состав бентонита Даш-Салахлинского месторождения

Химическое соединение	Содержание, мас. %	Химическое соединение	Содержание, мас. %
SiO ₂	58.60	MgO	2.30
Al ₂ O ₃	13.40	P ₂ O ₅	0.11
Fe ₂ O ₃	4.70	SO ₃	0.25
FeO	0.18	K ₂ O	0.39
TiO ₂	0.39	Na ₂ O	2.30
CaO	2.05	ППП	15.33
	Всего		100

минералогического состава, присутствие примесных фаз, неконтролируемый размер частиц, наличие цитотоксичности. Это приводит к развитию работ по направленному синтезу аналогов природных минералов, в частности с использованием природоподобных технологий [20, 21].

В работе проводится сравнение физико-химических свойств бентонита Даш-Салахлинского месторождения Азербайджанской Республики и синтетического МТ, синтезированного в гидротермальных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Природный бентонит (ПБ). В качестве объекта исследования был использован бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджанская республика), минералогический и химический состав которого приведен в табл. 1 и 2 раздела Результаты и обсуждение.

Синтетический монтмориллонит (МТ). МТ был синтезирован в гидротермальных условиях из высушенного геля. Состав геля рассчитывали, исходя из идеальной формулы конечного продукта, имеющей следующий вид $Na_{1,0}Al_{1,0}Mg_{1,0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$. Исходный гель готовили с использованием тетраэтоксисилана $(C_2H_5O)_4Si$ (“ос. ч.”), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (“х. ч.”), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“х. ч.”), HNO_3 (“х. ч.”, 65 мас. %), NH_4OH (“ос. ч.”) и этилового спирта. Нитраты алюминия, магния и натрия в необходимых количествах растворяли в азотной кислоте с добавлением этилового спирта, в полученную смесь вливали тетраэтоксисилан и проводили осаждение раствором NH_4OH до величины рН равной 5.9–6.1. Полученный гель сушили при температуре 100°C в течение 30 ч, а затем прокаливали при 500°C в течение 1 ч с целью разложения нитратов, удаления воды, органических соединений и образования геля на основе соответствующих оксидов. Высушенные гели подвергали гидротермальной обработке при 350°C,

автогенном давлении 70 МПа в течение 72 ч. Продукты кристаллизации промывали дистиллированной водой и сушили при 80°C в течение 12 ч.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра D8-Advance (Bruker), $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режим работы трубки 40 кВ/40 мА, позиционно-чувствительный счетчик Vantec-1, θ - θ геометрия, диапазон 2θ : 5°–110° (шаг $2\theta = 0.0224^\circ$), интенсивность максимального пика составляла ~283000 имп.

Морфологию природных и синтезированных образцов исследовали методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии. Исследования методом ПЭМ проводили на электронном микроскопе ЭМ-125, $U_{\text{уск}} = 75$ кВ. Образцы готовили с использованием метода углеродных реплик. Исследования методом СЭМ проводили с использованием прибора FEI QuantaInspect и Tescan MIRA3 LMU (США) с помощью стандартного метода подготовки образцов.

Исследования методом ИК-спектроскопии поглощения проводили на Фурье спектрофотометре ФСМ 1202 в спектральном диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . Образцы для измерений были изготовлены путем прессования исследуемых порошков с KBr под вакуумом. Для удаления сорбированной воды исходные образцы предварительно прокаливали при 120°C в течение 24 ч.

Химический анализ образцов МТ на содержание Si, Mg и Al был проведен гравиметрическим методом с использованием хинолята кремнемолибденового комплекса и методом комплексонометрического титрования. Общее содержание калия, натрия, цезия и серебра в образцах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000.

Определение химического и минералогического состава ПБ проводили на многоканальном рентгеновском спектрометре СРМ-18 (производство ФРГ). Режим измерения: Pd – анод, напряжение 25 кВт, сила тока 70 МА, время экспозиции 100 с, предел чувствительности – 10^{-2} . Для проведения анализа образцы сплавляли с флюсом $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (соотношение 1 : 10) при температуре 1250°C, затем измельчали и прессовали под давлением 20 т/ см^2 с выдержкой 1 мин.

Величину катионно-обменной емкости ПБ (КОЕ) определяли методом адсорбции катионного красителя метиленового голубого согласно ГОСТ 21283-93. Величину КОЕ образцов МТ проводили по обменной реакции с ионами гексаамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [22]. Образцы МТ массой 250 мг диспергировали в 15 мл 0.05 М раствора хлорида гексаамминакобальта. Суспензию перемешивали в течение 2 ч и затем центрифугировали. КОЕ рассчитывали через разность концентраций исходного и равновесных растворов. Концентрации определяли с использованием УФ-спектрофотометра LEKISS2109UV по полосе поглощения с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 473$ нм. Значение КОЕ каждого образца определялось как среднее арифметическое из пяти независимых измерений.

Исследования пористой структуры проводили методом низкотемпературной сорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Дегазацию проводили при температуре 300°C в течении 12 ч. Удельную поверхность образцов ПБ и МТ рассчитывали по методу Бранауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [23]. Распределение пор по размерам рассчитывали методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВНН) по кривой десорбции [24]. Расчеты проводили с использованием программного обеспечения NOVWin-2.1 (Quantachrome Inst.).

Влажность ПБ определяли по разнице масс исходного образца и высушенного при 110°C в течение 6 ч. Затем бюксы выдерживали в эксикаторе в течение 1 ч. Затем бюксы взвешивали и определяли влажность бентонита по следующей формуле:

$$W = \frac{b - b_1}{c} \times 100, \quad (1)$$

где b , b_1 – массы бюкса с бентонитом до и после сушки соответственно, г; $c = (b - a)$ – масса бентонита, г; a – масса пустого бюкса, г.

Удельный вес ПБ определяли пикнометрическим методом. Свободную пористость, т.е. часть порового пространства, незанятую дисперсионной средой, определяли по формуле:

$$\Pi = 1 - \frac{G_0(W + \gamma_1)}{V_0\gamma_2} \times 100, \quad (2)$$

где G_0 – масса образца, г; W – влагосодержание системы, %; $\gamma_1 = \frac{100\gamma_B}{\gamma_G - \gamma_B}$ (γ_G – удельный вес дисперсионной фазы, г/см³; γ_B – удельный вес дисперсионной среды, г/см³); V_0 – объем образца, г/см³; $\gamma_2 = \frac{\gamma_G\gamma_B}{\gamma_G - \gamma_B}$.

Функциональный состав поверхности образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от –4.4 до 14.2, которые селективно сорбируются на поверхности активных центров с соответствующими значениями рКа, по методике, описанной в [25, 26]. Содержание центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности водных растворов индикаторов с использованием метода УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV).

Исследование сорбционной способности образцов по отношению к ионам свинца и меди проводили с использованием сорбционно-фильтрационного метода в модельных растворах нитрата свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 99%, Sigma-Aldrich) и нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 98%, Alfa Aesar) заданной концентрации с использованием модифицированной методики, описанной в [28]. Образцы для исследований предварительно сушили при 110°C в течение 2 ч. Концентрация ионов свинца и меди в модельном растворе составляла 50 и 100 мг/л соответственно, навеска сорбента составляла 2 г/л, время контакта раствора с сорбентом составляло 10 мин при температуре $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Растворы готовили с использованием деионизированной воды. Содержание ионов свинца и меди в растворах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000. Степень извлечения ионов свинца и меди q_e , мг/г, определяли, используя следующую формулу:

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{m}, \quad (3)$$

где C_0 (мг/л) и C_t (мг/л) концентрации $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ до и после сорбции, произошедшей за время t , m (г) – количество адсорбента, взятое на 1 л раствора.

Для изучения адсорбции метиленового голубого (МГ) исследуемыми образцами был использован $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (“х. ч.”), ЗАО “Вектон” (Россия). Для проведения исследования 20 мг образца диспергировали в водном растворе МГ с концентрацией 0.1 г/л в течение двух часов. Каждую пробу фильтровали и определяли концентрацию МГ в фильтрате как среднее арифметическое из трех измерений. Концентрацию МГ определяли с использованием УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 245 нм [28].

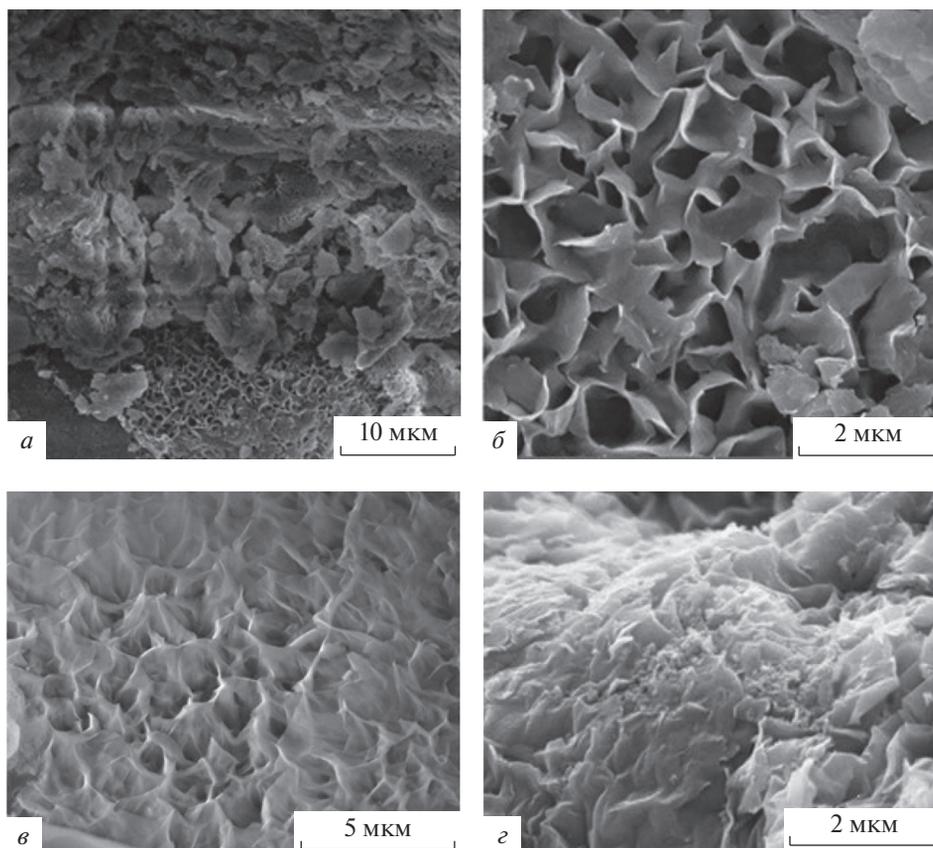


Рис. 3. Результаты сканирующей электронной микроскопии исследуемых образцов: *а, б* – природный бентонит, *в, г* – синтетический монтмориллонит.

баниями связи Si–O в тетраэдре SiO₄ [31]. Полосы поглощения с максимумами в области 460–480 см⁻¹ также относятся к колебаниям связи Si–O. Полоса с максимумом поглощения в области 700–800 см⁻¹ связана с колебаниями группы Si–O–Al. В области частот 670 см⁻¹ для ряда образцов наблюдается полоса поглощения, связанная с деформационными колебаниями связи Si–O.

Важной составляющей слоистых силикатных структур является кристаллизационная вода и гидроксильные группы, обуславливающие появление в ИК-спектре поглощения двух областей в интервале частот 2500–3700 см⁻¹ и около 1300–1800 см⁻¹. Полосу поглощения при 3630 см⁻¹ приписывают структурным гидроксильным группам, направленным к вакантным октаэдрическим положениям [31]. Широкая полоса поглощения при 3400 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям, а полоса при 1640 см⁻¹ деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды. Сравнение спектров исследуемых образцов указывает на различие в формах присутствия в них воды, а значит, на изменение соотношения между различными активными центрами на их поверхности.

По составу ионообменных катионов бентониты можно подразделить на щелочные, где основным компонентом обменного комплекса являются катионы натрия, и ще-

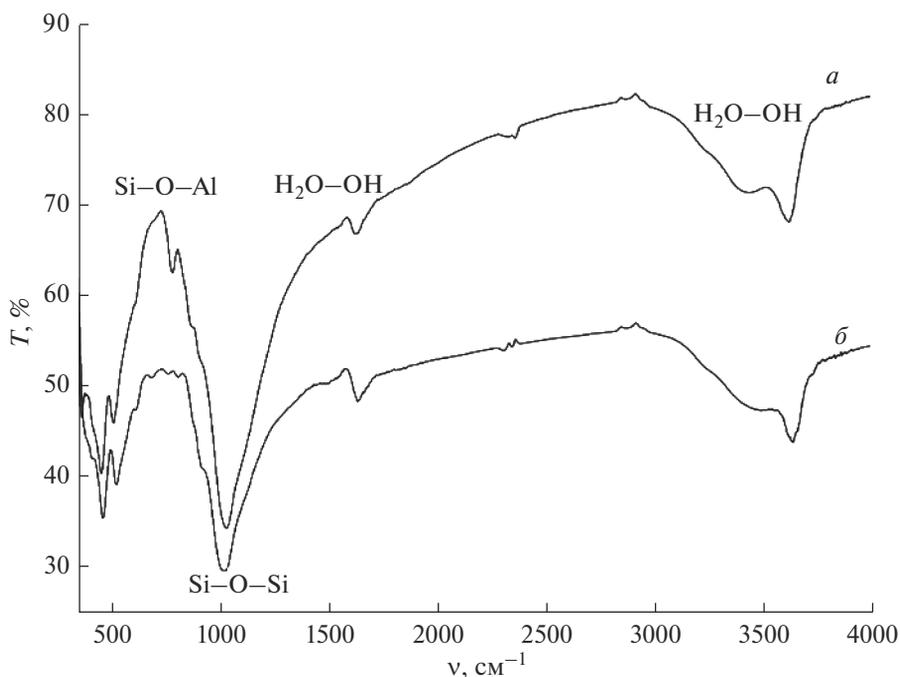


Рис. 4. ИК-спектры поглощения образцов природного бентонита (а) и синтетического монтмориллонита (б).

лочноземельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниево-кальциевые), где больше половины обменных катионов принадлежат кальцию и магнию. Щелочные бентониты характеризуются высокой набухаемостью (до 8–19 раз) и пластичностью. Они относятся в основном к категории высококачественного сырья, которое используется во многих отраслях промышленности. Величина отрицательного заряда глины во много определяет емкость катионного обмена.

Из табл. 3. видно, что по общей емкости и химическому составу обменного комплекса Даш-Салахлинский бентонит относится к натриево-калиевым глинистым минералам.

По своему составу синтетический МТ $\text{Na}_{1,0}\text{Al}_{1,0}\text{Mg}_{1,0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является натриевым, величина катионно-обменной емкости которого составляет 60 мг-экв/100 г.

На рис. 5 представлены изотермы сорбции–десорбции азота исследуемыми образцами. Полученные результаты показывают сходство пористо-текстурных характеристик природного и синтетического образцов. Обе кривые можно отнести к IV типу изотерм по классификации IUPAC [32], так как для них характерно наличие гистерезиса, свидетельствующего о капиллярной конденсации в мезопорах. Указанный тип изотерм также свидетельствует об одновременном присутствии как мезо- так и мик-

Таблица 3. Состав катионно-обменного комплекса бентонита

Даш-Салахлинский бентонит	Химический состав комплекса, мг-экв/100 г		Общая емкость, мг-экв/100г
	$\text{Na}^+(\text{K}^+)$	$\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$	
	49.8	43.2	93.0

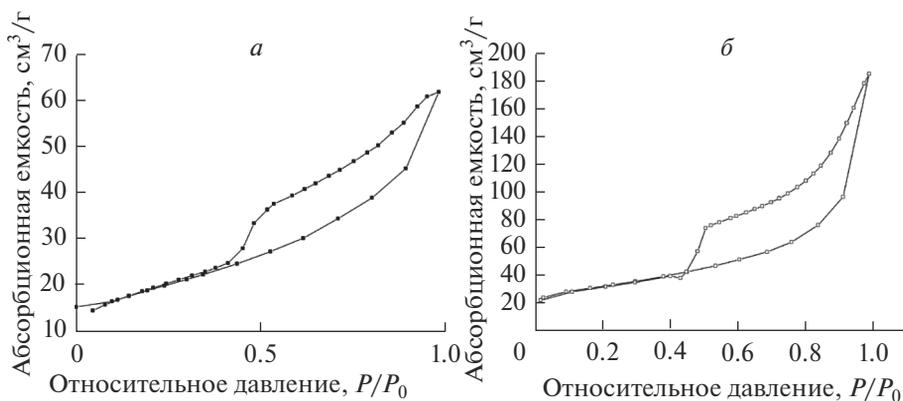


Рис. 5. Изотермы сорбции–десорбции азота образцами: *а* – природный бентонит, *б* – синтетический монтмориллонит.

ропор [33, 34]. Формы петель гистерезиса на изотермах адсорбции–десорбции относятся к типу *H2* [35]. Тип *H2* свидетельствует о мезопористых структурах с распределением пор по форме [32]. На кривых десорбции обоих образцов наблюдается “колесо” в области 0.45–0.50 P/P_0 , что характерно для многих соединений со слоистой структурой.

Величины удельной поверхности $S_{уд}$ составляют для образцов ПБ и МТ 63.7 и 190 m^2/g соответственно. При этом следует иметь в виду, что для синтетических МТ величина удельной поверхности сильно зависит от продолжительности их синтеза. С увеличением продолжительности синтеза величина удельной поверхности будет уменьшаться. Средний диаметр пор для образцов ПБ и МТ приблизительно одинаковый и составляет 3.7 и 3.9 нм.

Анализ поверхности исследуемых образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (рис. 6) свидетельствует о том, что на поверхности всех образцов присутствуют слабокислые Бренstedовские кислотные центры (БКЦ) с pK_a 5. Для обоих образцов характерно практически полное отсутствие Льюисовских основных центров (ЛОЦ) с pK_a –4. Для образца ПБ характерно значительное количество Льюисовских кислотных центров, в несколько раз превышающее их количество в синтетическом МТ. Данный результат свидетельствует о перспективности использования синтетического МТ в качестве катализатора в реакциях, требующих присутствия Бренstedовских кислотных центров на поверхности и отсутствия либо присутствия малого количества Льюисовских кислотных центров, например в реакциях алкилирования парафинов или реакциях полимеризации олефинов [36, 37].

На поверхности монтмориллонита имеется большой набор активных центров адсорбции различной природы [38]. Этим и обусловлена возможность использования глин в разнообразных технологических процессах. При изменении соотношения активных центров на поверхности создаются благоприятные условия для максимальной реализации активности одних и подавления активности других. С этой целью глины подвергают дополнительной активации и модифицированию. Адсорбционными центрами слоистых силикатов являются обменные катионы, координационно-ненасыщенные ионы алюминия и магния, гидроксильные группы кислотно-основного характера и атомы кислорода. Содержание обменных катионов в синтезированных образцах по результатам химического анализа является приблизительно одинаковым, поэтому, вероятно, основной вклад в различие распределения кислотных центров на

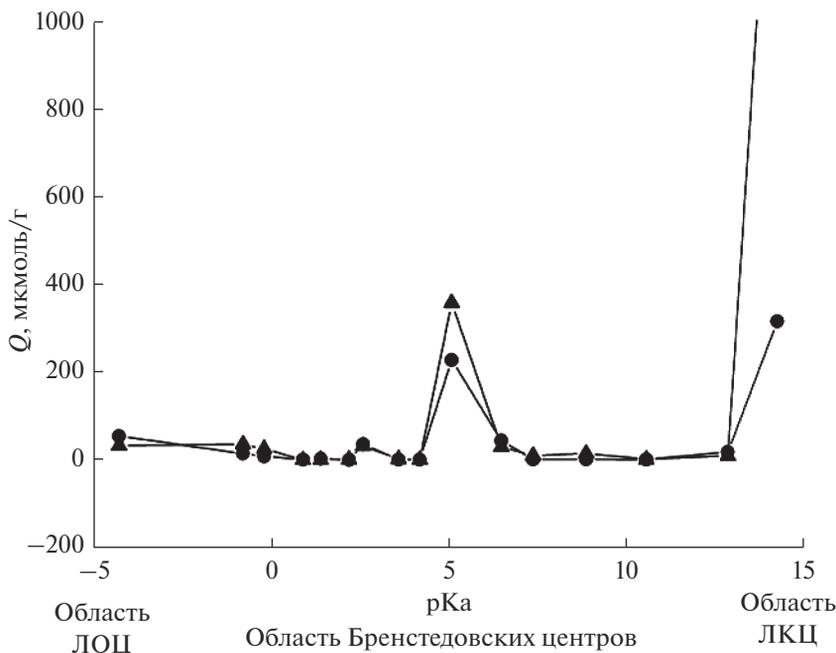


Рис. 6. Распределение центров адсорбции на поверхности исследуемых образцов: ▲ – природный бентонит; ● – синтетический монтмориллонит.

поверхности ПБ и МТ вносят координационно-ненасыщенные ионы и гидроксильные группы.

Результаты исследования сорбционной емкости образцов по отношению к катионному красителю МГ, представленные в табл. 4, показывают, что по своим сорбционным характеристикам образцы ПБ и синтетического МТ достаточно близки. Несколько большая сорбционная емкость ПБ может быть связана с большим значением катионно-обменной емкости.

Важнейшим направлением использования глинистых минералов и их аналогов является очистка воды от загрязнений промышленных предприятий. Известно, что бентонитовые глины и монтмориллонит являются хорошими сорбентами тяжелых металлов, таких как свинец, медь, хром, марганец, железо и т.д. [39]. При наличии в растворе, контактирующем с ионообменным материалом, помимо удаляемого иона, других ионов, схожих по химической природе, например, ионов нескольких различных тяжелых металлов, имеет место процесс конкурентного связывания [40], что может приводить к снижению эффективности сорбента. В табл. 5 представлены результаты исследования сорбционной емкости образцов по отношению к ионам свинца и меди из

Таблица 4. Сорбционная емкость исследуемых образцов по отношению к красителю метиленовому голубому

Образец	Сорбционная емкость, мг/г
Природный бентонит	90.74 ± 0.47
Синтетический монтмориллонит	97.01 ± 1.45

Таблица 5. Сорбционная емкость образцов по отношению к ионам свинца и меди из смешанного модельного раствора нитратов свинца и меди

Образец	Сорбционная емкость по Pb^{2+} , мг/г	Степень извлечения Pb^{2+} , %	Сорбционная емкость по Cu^{2+} , мг/г	Степень извлечения Cu^{2+} , %
Природный бентонит	20.7	97.7	18.1	87.2
Синтетический монтмориллонит	21.2	100	20.7	99.9

Таблица 6. Результаты определения влажности, удельного веса и пористости исходных и модифицированных форм Даш-Салахлинского бентонита

Бентонит и его катионообменные формы	Влажность, W, %	Удельный вес, ξ , г/см ³	Пористость, П, %
Природный бентонит	7.69	2.12	54.59
H^+ -бентонит	5.86	2.31	54.98
Na^+ -бентонит	9.97	2.22	50.03
K^+ -бентонит	11.92	2.52	65.52
Mg^{2+} -бентонит	6.67	2.40	56.43
Ba^{2+} -бентонит	6.98	2.53	58.65
Al^{3+} -бентонит	11.80	2.74	49.66
Fe^{3+} -бентонит	10.11	2.87	51.40

смешанных модельных растворов нитратов соответствующих металлов, обладающих различным механизмом связывания.

Полученные результаты демонстрируют значительную эффективность как ПБ, так и МТ в качестве сорбентов ионов тяжелых металлов. При этом степень извлечения ионов свинца и меди образцом МТ за 10 мин достигла 100%, а ПБ показал несколько меньшую степень извлечения по иону меди (87.2%). Различия в степени извлечения ионов свинца и меди при их одновременном присутствии в растворах у исследуемых образцов может быть связано с различиями в распределении активных центров на их поверхности, т.к. они определяют не только способность к ионному обмену, но и склонность к комплексообразованию, что является определяющих при адсорбции тяжелых ионов металлов [40].

Одним из преимуществ глинистых минералов является то, что их структура позволяет провести целенаправленное модифицирование с целью регулирования поверхностных свойств и адсорбционных характеристик [41, 42]. Повышение адсорбционных характеристик природных алюмосиликатов возможно путем ионного обмена, обработкой их кислотами, щелочами и солями различных металлов и методом термодинамики, которые приводят к увеличению концентрации кислотных и основных центров, изменению энергии переноса заряда, облегчению электронных переходов и подвижности ионов [42].

Были получены катионзамещенные формы (H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) бентонита и исследованы их физико-химические свойства. Результаты некоторых свойств: влажность (W, %), удельный вес (г/см³) и свободная пористость исходных и модифицированных форм (П, %) бентонита представлены в табл. 6.

Среди исследованных образцов калий-замещенная форма характеризуется более высокой пористостью (65.52%), что связано с проникновением гидратированных ионов калия в межпакетное пространство монтмориллонита. Наименьшей свободной

пористостью (50.03%) обладает высокодисперсный натрий-бентонит, что связано с отсутствием склонности свободных гидратированных ионов натрия к удерживанию в межпакетном пространстве. С увеличением ионного радиуса двухзарядных обменных катионов, т.е. в ряду Mg^{2+} , Sr^{2+} наблюдается заметное повышение их пористости (от 56.43 до 57.65%). Уменьшение пористости исходного бентонита (54.59%) при переходе в Al^{3+} , Fe^{3+} формы, по всей вероятности, связано с изоморфным замещением Si^{4+} на Al^{3+} и Fe^{3+} . Избыток отрицательного заряда при этом, очевидно, компенсируется свободными обменными катионами. Адсорбенты, полученные на основе модифицирования алюмосиликатов разнообразны и позволяют качественно и количественно регулировать поверхностные свойства с целью увеличения их активности и селективности в процессах очистки сточных вод от химических загрязнений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенного анализа ряда физико-химических характеристик образцов природной бентонитовой глины Даш-Салахлинского месторождения и синтетического монтмориллонита состава $Na_{1.0}Al_{1.0}Mg_{1.0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ можно сделать вывод о том, что образцы обладают сопоставимыми характеристиками – пористо-текстурными характеристиками, свидетельствующими о слоистой морфологии частиц, наличию мезо-и микро-пор, наличию одинакового распределения кислотно-основных центров на поверхности (Бренстедовских кислотных центров с рКа 5 и Льюисовских кислотных центров с рКа 15). Оба материала обладают значительной сорбционной емкостью в отношении органического катионного красителя метиленового голубого, а также характеризуются высокой степенью извлечения ионов свинца и меди из смешанных модельных растворов. При этом природный бентонит вследствие несколько большего значения катионно-обменной емкости смешанного натриево-калиево типа (93 мг-экв/100 г) обладает и большей сорбционной емкостью по отношению к катионному красителю метиленовому голубому (97 мг/г) по сравнению с теми же характеристиками для синтетического МТ (60 мг-экв/100 г и 90 мг/г соответственно). Однако, в качестве сорбента ионов тяжелых металлов из водных растворов, одновременно содержащих ионы свинца и меди и имеющих склонность к конкурентному связыванию, образец МТ показал себя как более эффективный (за 10 мин была достигнуто практически 100% извлечение обоих катионов, в то время как природный бентонит показал 97 и 87% извлечение ионов свинца и меди соответственно за то же время).

Анализ результатов исследования показывает значительную перспективность использования природного бентонита Даш-Салахлинского месторождения для разработки эффективных сорбентов для очистки сточных вод от химических загрязнений, так как он характеризуется дешевой и высокими сорбционными показателями. При этом синтетический монтмориллонит как обладающий значительной сорбционной емкостью, а также характеризующийся фазовой и химической чистотой, а также постоянством химического состава и физико-химических характеристик, может быть рекомендован к использованию в областях, где отсутствие примесей и воспроизводимость характеристик являются определяющими при принятии решения о применении данных материалов. В частности, синтетический монтмориллонит может быть использован для разработки медицинских сорбентов (энтеросорбентов, материалов для раневой и ожоговой хирургии, носителей лекарственных препаратов), а также катализаторов.

Работа выполнена в рамках соглашения о международном научно-исследовательском сотрудничестве между Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН), Россия, и Институтом Катализа и Неорганической Химии имени академика М. Нагиева НАНА (ИКНХ НАНА), Азербайджан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Везенцев А.И., Корольков С.В., Буханов В.Д.* Текстурные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2010. Т. 80. № 9. Вып. 11. С. 119–123.
2. *Паничев А.М., Богомолов Н.И., Бзатова Н.П., Силкин С.Н., Гульков А.Н.* Цеолиты в хирургии. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2004. 120 с.
3. *Николаев А.И., Маслова М.А., Герасимова Л.Г.* Ионообменные материалы для очистки сточных вод от цветных тяжелых металлов и радионуклидов // Журн. Титан. 2012. № 3. С. 33–41.
4. *Шилина А.С., Милинчук В.К.* Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. Вып. 2. С. 237–245.
5. *Челищев Н.Ф., Володин Н.Ф., Крюков В.Л.* Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
6. *Golubeva O.Yu., Yakovlev A.V., Shatova O.V., Zharkova M.S.* Synthesis and study of the biologically active lysozyme-silver nanoparticles-montmorillonite K10 complexes // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. № 1. P. 84–91
7. *Мамедова С.А.* Физико-химическая характеристика природных и модифицированных форм бентонита // Вестник БГУ. Серия Природные науки. 2018. № 4. С. 19–24.
8. *Горюшкин В.В.* Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения // Вестник Воронежского университета. Геология. 2005. № 1. С. 166–176.
9. *Park J.H., Shin H.J., Kim M.H. et al.* Application of montmorillonite in bentonite as a pharmaceutical excipient in drug delivery systems // J. Pharmaceutical Investigation. 2016. V. 46. P. 363–375.
10. Handbook of Clay Science / Ed. by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly – Second Edition – Amsterdam: Elsevier, 2013. 1246 с.
11. *Куковский Е.Г.* Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев: Наук. Думка, 1996. 130 с.
12. *Соколовский П.В., Ресснер Ф., Везенцев А.И., Конькова Т.В., Алехина М.Б., Манохин С.С., Грейш А.А.* Изменение параметров кристаллической решетки монтмориллонита при его модифицировании катионами кобальта и алюминия // Журн. физической химии. 2018. Т. 92. Т. 10. С. 1575–1581.
13. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия. М.: КДУ, 2005. 592 с.
14. *Golubeva O.Yu., Pavlova S.V.* Adsorption of methylen blue from aqueous solutions by synthetic montmorillonites of different compositions // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 2. P. 207–213.
15. *Белюсов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М.* Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин // Вестник РУДН, серия Инженерные исследования. 2015. № 4. С. 94–101.
16. *Grygar T., Hradil D., Bezdieka P., Dousova B., Eapek L., Schneeweiss O.* Fe(III)-modified montmorillonite and bentonite: synthesis, chemical and UV-Vis spectral characterization, arsenic sorption, and catalysis of oxidative dehydrogenation of propane // Clays and Clay Minerals. 2007. V. 55. № 2. P. 165–176.
17. *Язубов А.И., Биннатова Л.А., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н.* Очистка сточных вод от красителей с использованием монокоатионозамещенных форм бентонита и флокоагулянта // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 421–424.
18. *Помогайло А.Д.* Гибридные полимер-неорганические наноккомпозиты // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 60–89.
19. *Golubeva O.Yu., Yakovlev A.V., Shatova O.V., Zharkova M.S.* Synthesis and study of the biologically active lysozyme-silver nanoparticles-montmorillonite K10 complexes // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 1. P. 84–91.
20. *Golubeva O.Yu., Ul'yanova, Kostyreva T.G., Drozdova I.A., Mokeev M.V.* Synthetic nanoclays with the structure of montmorillonite: preparation, structure and physico-chemical properties // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 5. P. 533–539.
21. *Golubeva O.Yu., Brazovskaya E.Yu., Shatova O.V.* Biological activity and sorption ability of synthetic montmorillonite modified by silver/lysozyme nanoparticles // Applied Clay Science. 2018. V. 163. P. 56–62.
22. *Thomas F., Michot L.J., Vantelon D., Montarges E., Prelot B., Cruchaudet M., Delon J.F.* Layer charge and electrophoretic mobility of smectites / F. Thomas // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1999. V. 159. 351–358.
23. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309–319.
24. *Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H.* The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 373–380.

25. *Лавренев А.В., Финевиц В.П., Кирилов В.Л.* О механизме реакции алкилирования изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах // *Нефтехимия*. 2003. Т. 43. № 5. С. 361–365.
26. *Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В.* Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т. 13. № 1. С. 56–62.
27. *Zhang S.Q., Hou W.G.* Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite // *Colloids and Surfaces A*. 2008. V. 320. P. 92–97.
28. *Ghosh D., Bhattacharyya K.G.* Adsorption of methylene blue on kaolinite // *Applied Clay Science*. 2002. V. 20. P. 295–300.
29. *Le Forstier L., Muller F., Villieras F., Pelletier M.* Textural and hydration properties of a synthetic montmorillonite compared with a natural Na-exchanged clay analogue // *Applied Clay Science*. 2010. V. 48. № 1–2. P. 18–25.
30. *Golubeva O.Yu.* Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 224. P. 271–276.
31. *Болдырев А.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра, 1976. 198 с.
32. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure&Appl. Chem*. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
33. *Michot L.J., Villieras F.* Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge // *Clay Miner*. 2002. V. 37. P. 39–57.
34. *Neaman A., Pelletier M., Villieras F.* The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite // *Applied Clay Science*. 2003. V. 22. P. 53–168.
35. *Carrado P., Csencsits R., Thiyagarajan P., Seifert S., Macha S.M., Harwood J.S.* Crystallization and textural porosity of synthetic clay // *J. Materials Chemistry*. 2002. V. 12. P. 3228–3237.
36. *Гурко Н.С., Кузичкин Н.В., Сладковский Д.А., Семикин К.В., Сладковская Е.В., Смирнова Д.А., Осипенко У.Ю.* Способ получения катализатора для осуществления процесса алкилирования парафинов олефинами. Патент РФ RU 2700792. Дата охранного документа 23.09.2019.
37. *Ионе К.Г., Вострикова Л.А.* Изоморфизм и каталитические свойства силикатов со структурой цеолитов // *Успехи химии*. 1987. Т. IV. Вып. 3. С. 393–494.
38. *Арипов Э.А., Агзамходжаев А.А.* Активные центры монтмориллонита и хемосорбция. Ташкент: ФАН, 1983. 164 с.
39. *Везенцев А.И., Голдовская Л.Ф., Воловичева Н.А., Королькова С.В.* Исследование эффективности сорбции ионов Cu(II) и Pb(II) нативными формами монтмориллонитовых глин Белгородской области // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. Вып. 5. С. 807–811.
40. *Байгозин Д.В., Калинкина Л.М., Митилинеос А.Г., Кынин А.Т.* Конкурентная сорбция катионов меди(II) и свинца(II) на синтетических волокнистых и гранулированных ионообменных материалах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. Вып. 3. С. 502–510.
41. *Ягубов А.И., Биннатова Л.А., Мурадова Н.М., Нуриев А.Н.* Очистка сточных вод от красителей с использованием монокатионозамещенных форм бентонита и флокоагулянта // *ЖПХ*. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 421–424.
42. *Mammadova S.A., Teymurova E.M., Muradova N.M., Yaqubov A.I., Heydarzade G.M.* Adsorption and colloidal chemical characteristics of Dash-Salakhly natural bentonite and its some monocation substituted forms at thermal treatment // *European J. Analytical and Applied Chemistry*. 2016. № 1. P. 23–27.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ SiO_2

© 2022 г. М. Ю. Конон¹*, [С. В. Столяр]¹, Е. А. Семенова¹, Л. Ф. Дикая¹,
Л. Н. Куриленко¹, Н. П. Симоненко², Т. Л. Симоненко²

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

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр., 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: marina-konon@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2021 г.

После доработки 23.07.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Стекла составов $6\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot(86-x)\text{SiO}_2\cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, где x меняется от 16 до 21 мол. %, предварительно термообработанные при температуре 550°C в течение 8–144 ч, изучены методами растровой электронной микроскопии и дилатометрии. Была измерена плотность и микротвердость по Виккерсу, а также рассчитан молярный объем. Установлено, что в процессе термообработки во всех исследованных стеклах формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами. По мере увеличения содержания SiO_2 диаметр ликвационных каналов уменьшается. Показано, что уже через 8 ч сосуществующие фазы ликвирующего стекла достигли своих равновесных составов, о чем свидетельствует неизменность температуры стеклования при увеличении длительности тепловой обработки. При максимальной длительности термообработки – 144 ч – для всех исследованных стекол наблюдается уменьшение температуры стеклования маловязкой фазы и повышение плотности стекол, что сопровождается кристаллизацией фаз кремнезема – тридимита и кристобалита. Микротвердость исследованных стекол не зависит от содержания SiO_2 и составляет порядка 2.5 ГПа.

Ключевые слова: система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, двухфазные стекла, температура стеклования, плотность, молярный объем, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0132665121060160

Данная работа является продолжением исследования фазового разделения, кристаллизации и физико-химических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с различным содержанием SiO_2 , начатого в [1]. В качестве объектов изучения были выбраны стекла составов $6\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot(86-x)\text{SiO}_2\cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$, где x меняется от 16 до 21 мол. %. Ранее была установлена возможность получения из двухфазного стекла с постоянным содержанием Na_2O – 6, Fe_2O_3 – 8 и SiO_2 – 70 мол. % магнетитсодержащего пористого стекла (ПС) – перспективной матрицы для создания материалов микроэлектроники [2]. Этим обусловлен выбор концентрации оксидов натрия и железа(III). Введение меньшего количества тугоплавкого кремнезема может способствовать уменьшению энергетических затрат при получении ПС.

Стекла были синтезированы традиционной варкой из шихты, исходными компонентами которой являлись H_3BO_3 и Na_2CO_3 марки “х. ч.”, Fe_2O_3 марки “ч. д. а.” и SiO_2

в виде молотого особо чистого кварцевого стекла. При расчете шихты учитывали поправку на улетучивание исходя из того, что на 1% содержания Na_2O потери составляют 0.032 мас. % [3, с. 132]. Синтез проводили в платиновых тиглях в силитовой печи с постоянным перемешиванием расплава платиновой мешалкой при температуре 1320–1500°C на воздухе в течение 2–3 ч в зависимости от концентрации SiO_2 . Далее стекломассу отливали на подогретую металлическую пластину, а затем помещали в муфельную печь для отжига (температура 510–550°C, длительность 5 мин). После чего печь выключали и блоки стекла остывали до комнатной температуры вместе с муфелем. После отжига стекла выдерживали при температуре 550°C в течение 8–144 ч для инициации процесса фазового разделения. Содержания компонентов в стеклах были определены с использованием методик аналитической химии: SiO_2 [4], B_2O_3 [5], Fe_2O_3 [6], FeO [7], Na_2O [8]. Составы стекол по анализу приведены в табл. 1, в левой части которой указано “валовое” (или суммарное) содержание железа, а в правой части – в пересчете на индивидуальные оксиды Fe_2O_3 и FeO . Для изучения микроструктуры исследуемых стекол использовали растровую электронную микроскопию (РЭМ) (Carl Zeiss NVision-40). Предварительно свежий скол образцов стекол протравливали в 3 М водном кипящем растворе HCl в течение 10 с. Затем на поверхность образцов с целью повышения эффективности стекания заряда с помощью магнетронного напыления (Emitech Mini Sputter Coater Quorum SC7620) нанесли тонкую металлическую пленку с использованием мишени из сплава золота/палладий. Рельеф анализировали с помощью детектора вторичных электронов, а распределение компонентов – детектора обратно рассеянных электронов в режиме контраста по среднему атомному номеру. При этом ускоряющее напряжение составляло 1 и 5 кВ.

Дилатометрические кривые снимали на кварцевом дилатометре-вискозиметре с малым измерительным усилием (0.05 Н) при нагревании образцов со скоростью $3 \pm 0.2^\circ\text{C}/\text{мин}$ в температурном интервале от комнатной температуры до начала деформации образцов (600–750°C). Для каждой термообработки было подготовлено и измерено не менее 3 образцов размерами (6–8) × (3–4) × (6–8) мм. По дилатометрическим кривым была определена температура стеклования (T_g) – по пересечению продолжений прямых, аппроксимирующих близкие к линейным участки выше и ниже интервала стеклования, погрешность определения T_g составляет $\pm(3–5)^\circ\text{C}$. Плотность (ρ) стекол определялась при комнатной температуре (22°C) методом гидростатического взвешивания в воде в качестве инертной жидкости, погрешность измерения ($\pm 0.005 \text{ г}/\text{см}^3$). Расчет молярного объема проводился по формуле [9, с. 19]:

$$V_m = \frac{\sum M_i \chi_i}{\rho},$$

где M_i – молярные массы оксидов, г; χ_i – молярные доли оксидов. Измерения микротвердости (H_v) проводили на образцах в виде полированных плоскопараллельных пластин толщиной 1 мм на приборе “Твердомер Виккерса HV-1000” с нагрузкой 100 гс (1 Н) при комнатной температуре, длительность нагружения составляла 15 с. Измерения всех образцов проводили в одинаковых условиях. Для определения погрешности измерения для каждого образца проводилось по 10 опытов. Величину H_v рассчитывали по формуле [10, с. 170]:

$$H_v = 1.854P/d^2,$$

где P – это нагрузка на пирамиду (Н), d – площадь боковой поверхности отпечатка (мм^2). Погрешность определения H_v составляет ± 0.3 ГПа.

Показано, что в процессе синтеза происходит частичное восстановление Fe_2O_3 до FeO (табл. 1). Доля FeO от общего количества железа изменяется с увеличением со-

Таблица 1. Составы исследованных стекол по анализу (мол. %)

Обозначение стекла*	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	FeO
Si55	55.96	30.15	6.38	7.51	55.57	29.94	6.34	6.77	1.36
Si60	60.55	25.62	6.38	7.45	60.26	25.49	6.34	6.89	1.02
Si65	65.56	20.55	6.42	7.47	65.17	20.42	6.38	6.83	1.20

* числа в обозначении стекла соответствуют содержанию SiO₂ по синтезу, мол. %.

держания SiO₂ и составляет 13–17%, что может быть связано с различной температурой синтеза стекол.

Установлено, что в процессе термообработки во всех исследованных стеклах формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами (рис. 1а–г), что делает их пригодными для получения ПС путем химического травления в растворах минеральных кислот [11, с. 224]. На примере стекол, термообработанных при 550°C в течение 24 ч, показано, что по мере увеличения содержания SiO₂ диаметр ликвационных каналов уменьшается от ~40 до 15 нм. На фоне ликвационной структуры наблюдаются пустоты, образовавшиеся, вероятно, при травлении образцов раствором HCl. В стеклах с меньшим содержанием кремнезема (Si55) пустоты имеют прямоугольную форму (вероятно, кристаллов гематита) (рис. 1а). В стеклах с концентрацией SiO₂ больше 60 мол. % пустоты принимают форму четырехконечных “звезд” равномерно распределенных по объему стекла (рис. 1г). Такая форма характерна для шпинельных фаз в стекле, в частности для магнетита [12]. Результаты РЭМ согласуются с результатами рентгенофазового анализа (РФА) [1], согласно которым в исследованных стеклах кристаллизуются фазы оксида железа – магнетит (39-1346) (все стекла) и гематит (85-0987) (стекла Si55 и Si60). Для стекла Si55, термообработанного в течение 144 ч (рис. 1б) наблюдается нарушение связности двухкаркасной структуры, что обусловлено образованием в больших количествах в маловязкой фазе кристаллических фаз кремнезема (в частности тридимита) [1], что приводит к разрушению образцов.

Показано, что T_g всех стекол не изменяется при увеличении длительности тепловой обработки на порядок (от 8 до 24 и более ч) (рис. 2а), на основании чего с учетом литературных данных [11, с. 198], можно предположить, что сосуществующие фазы ликвирующего железосодержащего стекла достигли своих равновесных составов при температуре 550°C уже при минимальной выдержке – 8 ч. При увеличении длительности термообработки при 550°C до 144 ч для стекол Si55 и Si60 наблюдается уменьшение T_g примерно на 17°C, что превышает погрешность определения T_g . Согласно результатам рентгенофазового анализа [1], только при данной выдержке формируются кристаллические фазы кремнезема, что приводит к сдвигу состава остающейся аморфной части стекла в сторону уменьшения SiO₂, которое, как известно, понижает T_g (рис. 2а). Плотность исследованных стекол также достигает постоянных значений уже при выдержке 8 ч и не меняется вплоть до длительности термообработки 144 ч, при которой происходит повышение значений ρ на 0.01–0.05 г/см³, по всей видимости, из-за образования кристаллических фаз кремнезема.

В целом плотность железосодержащих стекол увеличивается от 2.410 до 2.466 г/см³ по мере роста молярного соотношения $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ (рис. 2б), что в среднем на 0.2 г/см³ превышает значения ρ для натриевоборосиликатных (НБС) стекол близких составов без добавок Fe₂O₃ [13–15]. При увеличении K молярный объем уменьшается, T_g возрастает, как и в трехкомпонентной НБС системе [15]. Микротвердость исследованных стекол не зависит от содержания SiO₂ и составляет порядка 2.5 ГПа (рис. 2б).

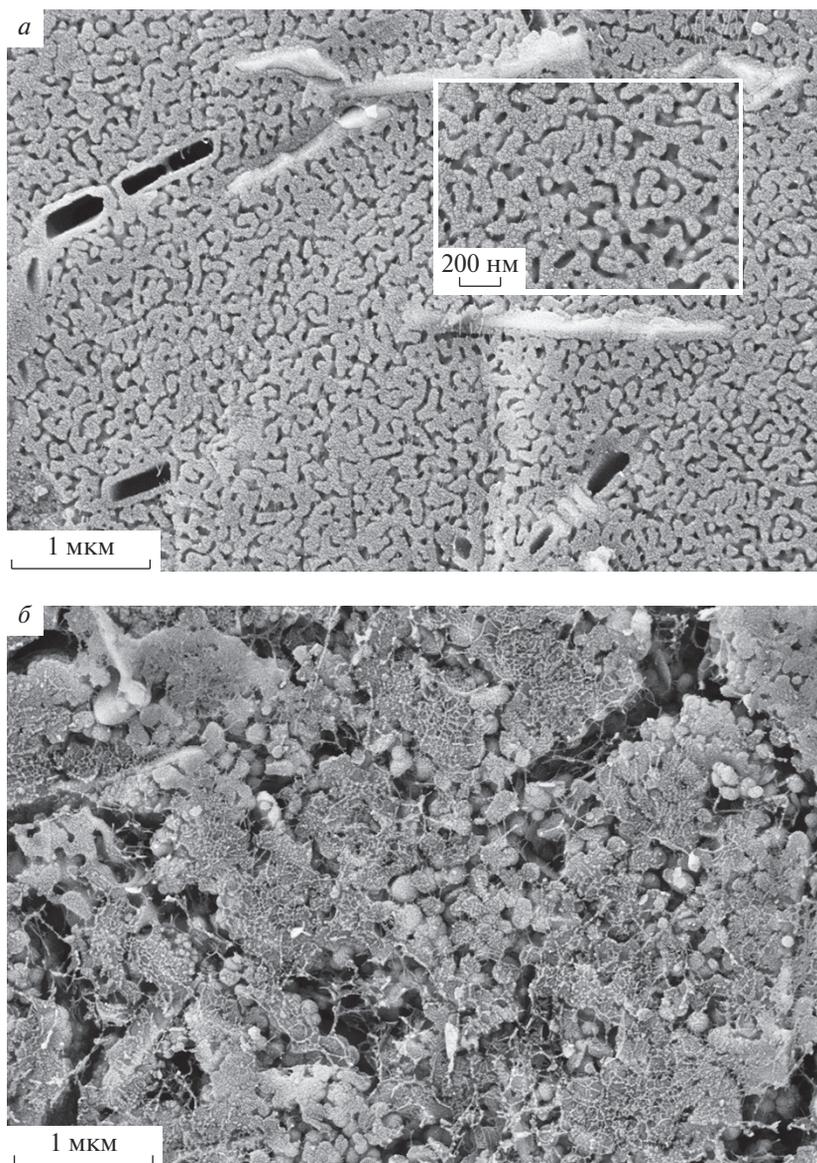


Рис. 1. Микрофотографии для стекол Si55 (*а, б*), Si60 (*в*) и Si65 (*г*), термообработанных при 550°C в течение 24 ч (*а, в, г*) и 144 ч (*б*).

На примере стекла Si60 и НБС стекла близкого состава (по синтезу, мол. %) $6\text{Na}_2\text{O}\cdot 34\text{B}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ [13] было показано, что введение Fe_2O_3 повышает плотность стекла на 0.3 г/см^3 , повышает температуру стеклования маловязкой фазы более чем на 30°C , а также дилатометрическую температуру начала деформации на 35°C . Диаметр ликвационных каналов при этом существенно не меняется и составляет около 32 нм. Наличие Fe_2O_3 также понижает H_v в ~ 1.5 раза ($3.75 \pm 0.18 \text{ ГПа}$ для стекла состава $6.5\text{Na}_2\text{O}\cdot 33.5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ (мол. %) по данным [15], против 2.7 ГПа для стекла Si60).

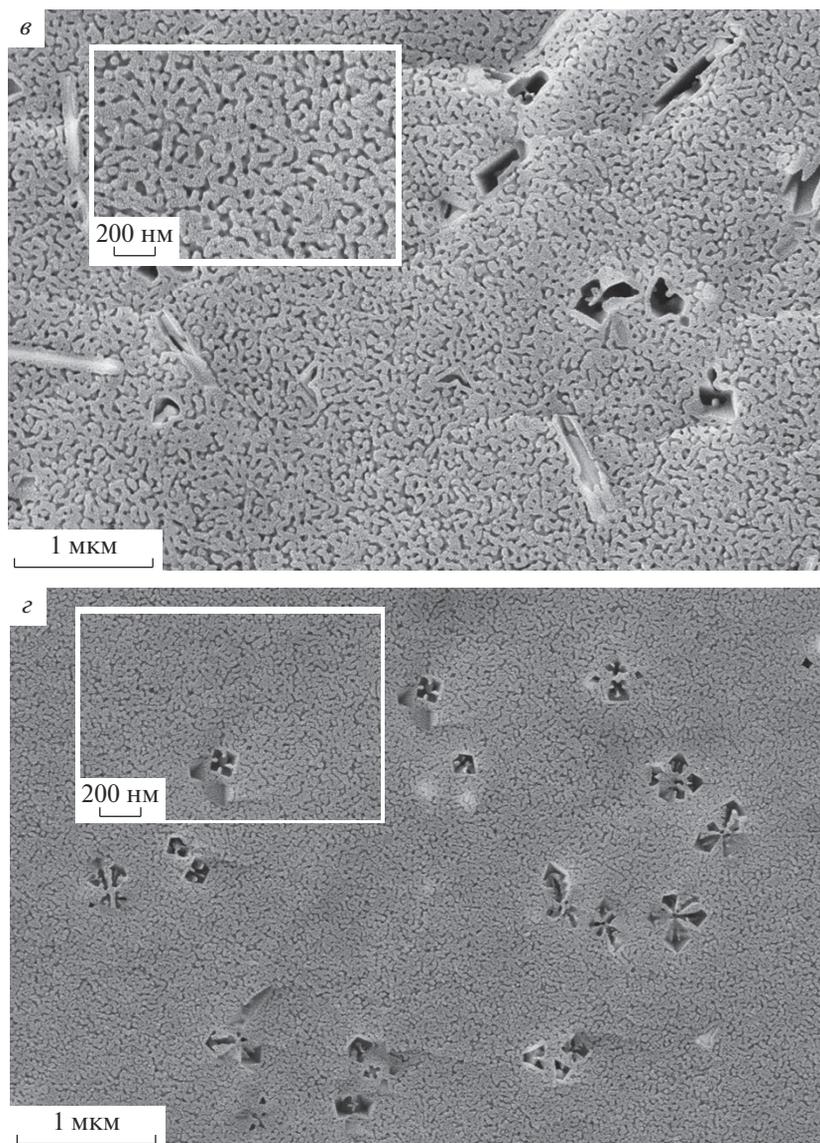


Рис. 1. Окончание

Установлено, что в процессе термообработки при 550°C в железосодержащих НБС стеклах формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами. По мере увеличения содержания SiO_2 диаметр ликвационных каналов уменьшается. Показано, что сосуществующие фазы ликвирующего железосодержащего НБС стекла достигают своих равновесных составов после термообработки при 550°C в течение 8 ч. Полученные составы стекол могут быть рекомендованы для создания магнетитсодержащего пористого стекла.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-154.2019.1).

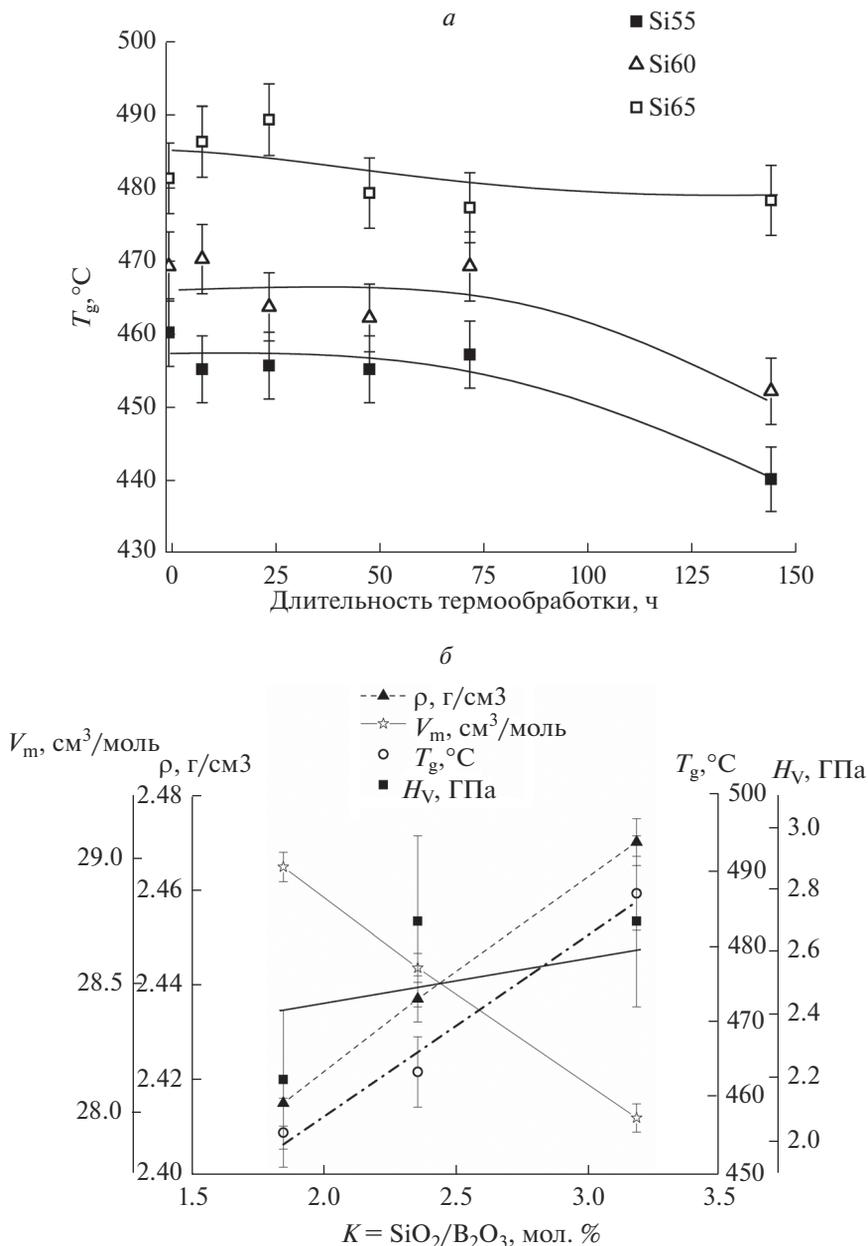


Рис. 2. Зависимости T_g (°C) от длительности термообработки (ч) для исследованных стекол (а); и физико-химических свойств T_g (°C), ρ (г/см³), V_m (см³/моль) H_v (ГПа) от молярного соотношения $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ (б).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конон М.Ю., Полякова И.Г., Столяр С.В., Анфимова И.Н. Кристаллизация в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ с различным содержанием SiO_2 // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 6. С. 1–5.

2. *Konon M., Antropova T., Polyakova I., Anfimova I., Dikaya L., Semenova E., Kurilenko L.* The phase separation phenomenon in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ glass-forming system and its application for producing porous glasses // *Optica Applicata*. 2019. V. 49. № 3. P. 437–444.
3. Технология стекла / Под ред. Китайгородского И.И. М.: Государственное издательство литературы по строительным материалам, 1951. 767 с.
4. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф.* Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремне-молибденового комплекса // *Стекло и керамика*. 1981. № 8. С. 30–31.
5. *Пирютко М.М., Бенедиктова-Лодочникова Н.В.* Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах // *ЖАХ*. 1970. Т. 25. № 1. С. 136–141.
6. *Шваренбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование // М.-Л.: Химия, 1965. 360 с.
7. Химический анализ горных пород и минералов / Под ред. Н.П. Попова, И.А. Столяровой. М.: Недра, 1974. 248 с.
8. *Полуэкттов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 307 с.
9. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 351 с.
10. *Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я.* Практикум по технологии стекла и ситаллов. Изд. 2-е. М.: Изд. литературы по строительству, 1970. 512 с.
11. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под ред. Варшала Б.Г. – Л.: Наука, 1991. 276 с.
12. *Konon M., Polyakova I., Stolyar S., Simonenko N., Simonenko T., Zolotov N., Semenova E., Antropova T.* Mössbauer spectroscopy, XRPD and SEM study of iron-containing $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses // *Journal of the American Ceramic Society*. 2021. V. 104. P. 3149–3157.
13. *Конон М.Ю.* Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. дис. ... канд. хим. наук. – Санкт-Петербург, 2016. 139 с.
14. База данных SciGlass. The Glass Property Information System. Version 7.11 © ITC. Inc. 1998–2013.
15. *Limbach R., Winterstein-Beckmann A., Dellith J., Möncke D., Wondraczek L.* Plasticity, crack initiation and defect resistance in alkali-borosilicate glasses: From normal to anomalous behavior // *J. Non-Crystalline Solids*. 2015. V. 417–418. P. 15–27.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

**УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ
ПОТЕНЦИАЛ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В РАСТВОРАХ
1 : 1-ЗАРЯДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ПОСТОЯННОМ СОЛЕВОМ ФОНЕ**

© 2022 г. А. С. Кузнецова^{1, 2, *}, Л. Э. Ермакова¹, Т. В. Антропова²

¹*Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

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

**e-mail: a_kuznetsova95@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.06.21 г.

После доработки 02.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Проведено исследование удельной электропроводности и электрокинетического потенциала пористых стекол, содержащих и не содержащих магнетит в структуре силикатной матрицы, на фоне сантимолярных растворов NaCl и KNO₃ в области pH 2–6. Показано, что наличие магнетита в структуре стекла практически не сказывается на величинах коэффициентов эффективности и электрокинетических потенциалов в исследованных системах. Обнаружено, что в кислой области pH для железосодержащих ПС наблюдается снижение удельной электропроводности порового раствора, по сравнению с равновесным электролитом.

Ключевые слова: микропористое и макропористое стекло, коэффициент эффективности, электрокинетический потенциал

DOI: 10.31857/S0132665121060202

В последние десятилетия увеличилось количество работ, посвященных изучению переноса ионов в тонкопористых средах и капиллярных системах, обладающих каналами нанометрового диапазона [1–4]. Процесс переноса ионов в наноканалах играет большую роль при преобразовании и накоплении энергии [5, 6], концентрировании и опреснении жидкостей [7, 8], в наножидкостных схемах [9, 10], биоселективности [11]. Известно, что ионная проводимость во внутреннем пространстве наноразмерных заряженных систем может сильно отличаться от таковой в объеме раствора. Такое поведение объясняется наличием двойного электрического слоя (ДЭС) у заряженной поверхности и большим вкладом такой поверхности по отношению к раствору, находящегося в пространстве наноразмерной системы. Поскольку толщина диффузной части ДЭС, зависящая от природы электролита, pH раствора, состава твердой поверхности и др., сопоставима с радиусом поры или капилляра, то электрокинетические свойства наноструктурированной системы в значительной степени зависят от степени перекрытия ДЭС в канале. Это приводит к интересным и важным явлениям, например, ионная селективность и концентрационная поляризация.

Одними из наиболее важных как в фундаментальном, так и в практическом отношении канальных наноструктур являются высококремнеземные пористые стекла (ПС) [12, 13], обладающие регулируемой разветвленной системой сквозных пор нанометрового диапазона [14]. В настоящее время большой интерес вызывают композици-

онные материалы, обладающие магнитными или мультиферроидными свойствами [15, 16]. Апробирован и хорошо себя зарекомендовал способ модифицирования ПС-матриц магнетитом [17]. Возможность получения мембран ПС с практически одинаковым химическим составом в широком диапазоне размеров пор дает возможность приготовления модельных систем для изучения влияния дисперсности на электрокинетические характеристики на границе раздела фаз оксид–раствор электролита и транспортные свойства мембраны.

Цель настоящей работы – исследование и сопоставление электрокинетического потенциала и электропроводности пористой силикатной мембраны и мембраны, модифицированной фазой магнетита, в 0.01 М растворах NaCl и KNO₃ при различных значениях pH.

В качестве объектов исследования были выбраны пористые материалы, полученные из двухфазного натриевоборосиликатного (НБС) стекла 8В-НТ состава (по синтезу, мол. %) $8\text{Na}_2\text{O}\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ и железосодержащих НБС стекол. Для получения образцов двухфазных железосодержащих стекол разных варок Fe-4-5,6,7,8 в шихту для варки НБС стекла добавляли оксид железа(III) (9.9–11.2 мол. %) [18, 19]. Для получения микропористых стекол (МИП [20]) двухфазные стекла различного состава (диски толщиной около 1 мм) выщелачивали в 3 М растворе соляной кислоты, отмывали дистиллированной водой и высушивали при 120°C. Макропористое (МАП [20]) стекло, полученное путем обработки МИП образца 0.5 М раствором КОН при 20°C в течение 4 ч, также отмывали дистиллированной водой и сушили при 120°C в течение часа. Далее образцы ПС маркированы в соответствии с условиями их получения.

Для исследованных в данной работе мембран сначала были проведены измерения их структурных характеристик и удельной электропроводности в растворах нитрата калия [18] и хлорида натрия (для макропористой мембраны Fe-4-5-хлорида лантана) [19] в нейтральной области pH в интервале ионных сил растворов $10^{-4} \leq I \leq 0.1$ М и в 0.1 М растворе азотной или соляной кислоты, после чего образцы были отмыты деионизованной водой и высушены при 120°C.

Измерения коллоидно-химических характеристик ПС были продолжены на фоне 10^{-2} М растворов NaCl или KNO₃ в зависимости от pH жидкой фазы. Эти измерения включали определение объемной пористости W весовым методом (весы Mettler Toledo Al 204, погрешность метода $\pm 2\%$) и коэффициентов структурного сопротивления β ($\beta = \kappa_V / \kappa_M$, где κ_V и κ_M , – величины удельной электропроводности свободного раствора и мембраны, измеренные в 0.1 М растворах электролитов, в которых влиянием поверхностной проводимости на электропроводность порового раствора можно пренебречь) для макропористого железосодержащего образца был также определен коэффициент фильтрации G ($G = v/PS\Delta t$, где v – объемная скорость течения жидкости, P – приложенное давление, S – площадь мембраны, t – время) в децимолярном (для исключения влияния электровязкостного эффекта) растворе соли [21].

Для нахождения величин удельной электропроводности мембран κ_M был использован разностный метод [21]. Измерения электропроводности (измеритель иммитанса E7-21) растворов (κ_V) и мембран проводили на переменном токе с частотой 1000 Гц при 20°C (термостат LOIP – LT-111). Погрешность определения величин κ_M не превышала ± 2 –3%. Измерения потенциалов течения E_S проводили с помощью мультиметра Fluke 8846A/Su при внешних давлениях 1–3 атм. Погрешность определения значений E_S для макропористых стекол не превышала 3–5%, для микропористых стекол в области pH < 3 погрешность измерений возрастает до 10–15%, что, тем не менее, практически не сказывается на характере зависимостей электрокинетических потенциалов от pH раствора фонового электролита.

После проведения измерений электропроводности и потенциалов течения ПС были отмыты деионизованной водой и высушены. Сухие образцы перетирали в агатовой ступке, полученные пористые частицы использовали для определения удельной поверхности S_0 методом БЭТ по тепловой десорбции азота с хроматографической регистрацией. Погрешность метода составляет $\pm 1-2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Найденные экспериментально структурные параметры ПС были использованы для расчета средних радиусов пор r_i :

$$r_{S_0} = \frac{2W}{(1-W)\rho_S S_0}, \tag{1}$$

где ρ_S – плотность кремнеземного скелета, и

$$r_\beta = \sqrt{8G\eta d_M \beta}, \tag{2}$$

где η – вязкость жидкости.

При расчете радиусов пор по уравнению (1) предполагалось, что внешняя поверхность пористых частиц не дает заметного вклада в общую величину S_0 , а величина среднего радиуса пор, найденная по уравнению (2), относится только к сквозным порам, по которым проходит как фильтрация жидкости, так и электрический ток.

Из значений удельной электропроводности мембран были рассчитаны величины коэффициентов эффективности $\alpha = \kappa_M \beta / \kappa_V$, равные отношению удельных электропроводностей порового ($\kappa = \kappa_M \beta$) и свободного растворов. Величины электрокинетических потенциалов в исследованных системах рассчитывали по уравнению:

$$\zeta_\alpha^* = (\eta \kappa E_S / \epsilon \epsilon_0 P) / f(kr_\beta, \zeta_\alpha^*, \beta^*). \tag{3}$$

Уравнение (3) – модифицированное уравнение Гельмгольца–Смолуховского, включающее учет электропроводности порового раствора κ и функцию $f(kr_\beta, \zeta_\alpha^*, \beta^*)$, учитывающую влияние перекрытия ДЭС на измеряемую величину потенциала течения, $\beta^* = \epsilon^2 \epsilon_0^2 R^2 T^2 k^2 / F^2 \kappa \eta$, $k = [(F^2 \sum_i z_i^2 C_i) / \epsilon \epsilon_0 RT]^{1/2}$ – параметр Дебая, z_i и C_i – заряды и молярные концентрации ионов, входящих в состав электролита [22].

Значения pH растворов электролитов измеряли с помощью pH-метра Seven Multi S47-K Mettler Toledo. Растворы готовили на деионизованной воде ($\kappa_V \leq 1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, система очистки воды Аквалаб AL Plus) с использованием стандарт-титров соляной и азотной кислот, хлорида натрия марки “ос. ч.” и нитрата калия марки “х. ч.”.

Структурные параметры исследованных мембран приведены в табл. 1. Для коэффициентов структурного сопротивления указанный интервал величин соответствует началу и концу измерений характеристик мембран. Видно, что в согласии с полученными ранее результатами, для МИП стекол длительное (около 20 сут) нахождение в растворе электролита приводит к уменьшению значений β за счет растворения вторичного кремнезема. Значение коэффициента фильтрации G для макропористой мембраны Fe-4-5 (3 М HCl, 0.5 М KOH) МАП-2 было равно $7.50 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с г}$, что соответствует среднему радиусу пор $r_\beta = 15.4 \text{ нм}$. Различия между величинами r_{S_0} и r_β , как правило, связаны с тем, что средние радиусы пор, найденные из значений удельной поверхности, включают не только сквозные (как в r_β), но и тупиковые поры.

Значения коэффициентов эффективности α , рассчитанные из результатов измерений электропроводности мембран различного состава в 10^{-2} М растворах NaCl и KNO₃, в зависимости от pH среды приведены на рис. 1. Для всех исследованных ПС наблюдается увеличение значений α при переходе от кислой к нейтральной области pH, в первую очередь, вследствие роста абсолютных величин поверхностного заряда

Таблица 1. Структурные параметры пористых стекол [18, 19]

Мембрана*, электролит	d_M , см	W	S_0 , м ² /г	r_{S_0} , нм	β
8В-НТ (3М НСl) МИП-2, KNO ₃	0.092	0.28	163	2.2	17.3–15.5
Fe-4-6 (3М НСl) МИП-2, KNO ₃	0.101	0.22	106*	2.5	27.9–26.6
Fe-4-5 (3 М НСl, 0.5 М КОН) МАП-2, NaCl	0.101	0.43	39	18.1	3.9–3.8
Fe-4-7 (3 М НСl) МИП-1, NaCl	0.099	0.26	134	2.4	40.6–39.0
Fe-4-8 (3 М НСl) МИП, NaCl	0.101	0.24	176	1.6	50.3–48.7

* Параллельный образец.

σ_0 [23], поскольку этот рост сопровождается увеличением количества носителей заряда в поровом растворе, и, следовательно, увеличением его удельной электропроводности. При росте рН внешнего равновесного раствора с постоянной концентрацией соли его удельная электропроводность уменьшается, что также приводит к увеличению значений коэффициентов эффективности.

Анализ полученных результатов показывает, что модифицирование базового стекла 8В-НТ фазой магнетита не сказывается существенно на значениях коэффициента эффективности в исследованном диапазоне составов жидкой фазы, также, как и наблюдалось для аналогичных ПС в более разбавленных растворах в нейтральной области рН [19]. Сопоставление зависимостей α –рН для железосодержащих микропористых мембран в растворах различных электролитов показывает, что при рН < 3 коэффици-

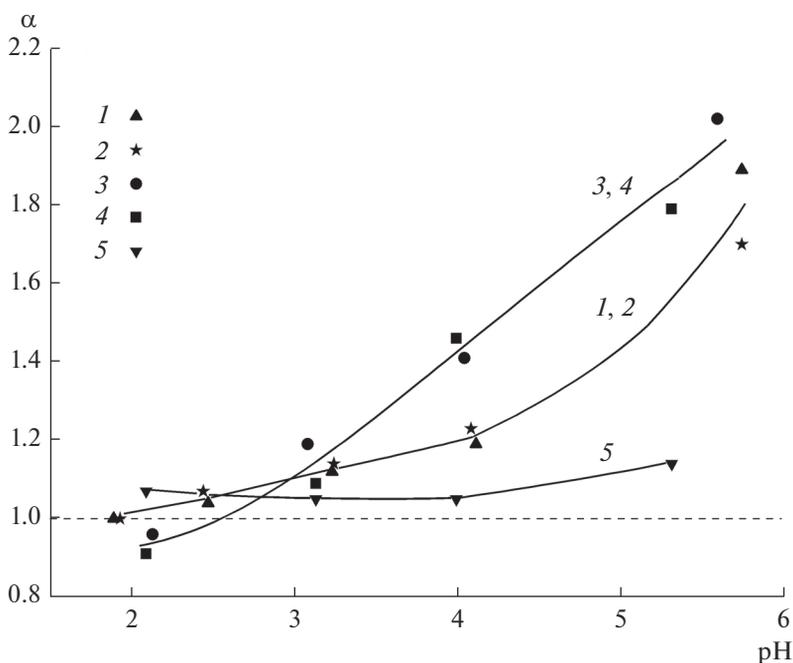


Рис. 1. Зависимости коэффициентов эффективности от рН в растворах 10^{-2} М NaCl и KNO₃. 1 – 8В-НТ (3М НСl) МИП-2, KNO₃, 2 – Fe-4-6 МИП-2, KNO₃, 3 – Fe-4-7 (3 М НСl) МИП-1, NaCl, 4 – Fe-4-8 (3 М НСl) МИП, NaCl, 5– Fe-4-5 (3 М НСl + 0.5 М КОН) МАП-2, NaCl.

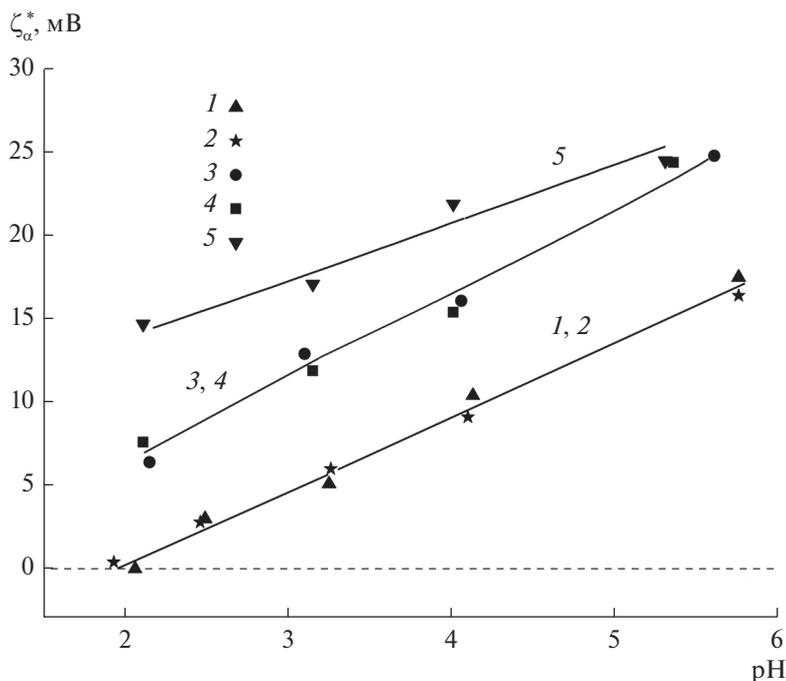


Рис. 2. Зависимости электрокинетического потенциала пористых стекол от pH в растворах 10^{-2} М NaCl и KNO₃: 1 – 8В-НТ (3М HCl) МИП-2, KNO₃; 2 – Fe-4-6 (3М HCl) МИП-2, KNO₃; 3 – Fe-4-7 (3М HCl) МИП-1, NaCl; 4 – Fe-4-8 (3М HCl) МИП, NaCl; 5 – Fe-4-5 (3М HCl + 0.5 М КОН) МАП-2, NaCl.

ент эффективности в растворах NaCl меньше, чем в растворах KNO₃; при pH > 3 наблюдается обратная ситуация – α в растворах, содержащих противоионы Na⁺, выше, чем в растворах, содержащих противоионы K⁺. Наблюдаемые закономерности могут быть связаны с тем, что в кислой области величины $|\sigma_0|$ в присутствии более специфичных противоионов калия несколько больше, чем в индифферентном электролите NaCl. При смещении в нейтральную область pH, вызывающем рост значений $|\sigma_0|$, на величину электропроводности порового раствора все в большей степени начинает оказывать влияние снижение подвижности противоионов в ДЭС (по сравнению со свободным раствором), более существенное для специфически сорбирующихся противоионов K⁺. Следует отметить, что при pH < 2.6 для микропористых мембран Fe-4-7 и Fe-4-8 наблюдается область $\alpha < 1$, то есть удельная электропроводность порового раствора становится меньше, чем равновесного объемного раствора. Это означает, что подвижности катионов H⁺ и Na⁺ в поровом пространстве этих мембран ниже, чем в свободном растворе.

Результаты расчета электрокинетических потенциалов из измеренных величин потенциалов течения с учетом перекрывания ДЭС и поверхностной проводимости в растворах 10^{-2} М NaCl и KNO₃ в диапазоне pH 2–6 приведены на рис. 2. Для исследованных мембранных систем наблюдается линейное возрастание величин ζ^*_α -потенциалов с ростом pH растворов, что также, как и увеличение значений α , связано с ростом отрицательного заряда поверхности вследствие увеличения количества отрицательно заряжен-

ных поверхностных групп SiO^- . Модифицирование матрицы микропористого стекла 8В-НТ фазой магнетита практически не сказывается на значениях электрокинетического потенциала, найденного в растворах нитрата калия (рис. 2, зависимости I , 2), что согласуется с полученными ранее результатами [19].

Анализ зависимостей электрокинетического потенциала от рН в одном электролите (NaCl) при постоянном солевом фоне показывает, что при рН < 5.5 наблюдается рост абсолютных значений ζ_a^* -потенциалов при переходе от МИП стекол Fe-4-7 и Fe-4-8 (для которых величины ζ_a^* оказались практически одинаковыми) к МАП мембране Fe-4-5. Сопоставление величин электрокинетических потенциалов, найденных в растворах, содержащих различные однозарядные противоионы, показывает, что значения $|\zeta_a^*|$ для микропористых мембран, содержащих фазу магнетита, уменьшаются при переходе от хлорида натрия к нитрату калия вследствие выраженной специфичности ионов калия, приводящей к большей степени заполнения штерновского слоя, и, следовательно, к уменьшению абсолютных величин электрокинетического потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-03-00544а.

Часть работы, касающаяся получения образцов исследованных материалов выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1). Авторы благодарят И.Н. Анфимову за помощь в изготовлении образцов пористых стекол различного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tian H., Alkhadra M.A., Bazant M.Z. Theory of shock electro dialysis I: Water dissociation and electroosmotic vortices // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 589. P. 605–615
2. Tian H., Alkhadra M.A., Bazant M.Z. Theory of shock electro dialysis II: mechanisms of selective ion removal // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 589. P. 616–621
3. Du J., Tao H., Yang J., Lian C., Lin S., Liu H. Understanding electrokinetic thermodynamics in nanochannels // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2021. V. 31. P. 33–41
4. Wenten I.G., Khoiruddin K., Alkhadra M.A., Tian H., Bazant M.Z. Novel ionic separation mechanisms in electrically driven membrane processes // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 284. P. 102269
5. Chabot V., Higgins D., Yu A.P., Xiao X.C., Chen Z.W., Zhang J.J. A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 1564–1596
6. Liu S., Pu Q., Gao L., Korzeniewski C., Matzke C. From nanochannel-induced proton conduction enhancement to a nanochannel-based fuel cell // Nano Lett. 2005. V. 5. P. 1389–1393
7. Kim S.J., Ko S.H., Kang K.H., Han J. Direct seawater desalination by ion concentration polarization // Nat. Nanotechnol. 2010. V. 5. P. 297–301
8. Lai C.C., Chang C.J., Huang Y.S., Chang W.C., Tseng F.G., Chueh Y.L. Desalination of saline water by nanochannel arrays through manipulation of electrical double layer // Nano Energy. 2015. V. 12. P. 394–400
9. Hsu W.L., Inglis D.W., Jeong H., Dunstan D.E., Davidson M.R., Goldys E.M., Harvie D.J.E. Stationary chemical gradients for concentration gradient-based separation and focusing in nanofluidic channels // Langmuir. 2014. V. 30. P. 5337–5348
10. Yang C., Hinkle P., Menestrina J., Vlasiouk I.V., Siwy Z.S. Polarization of gold in nanopores leads to ion current rectification // J. Phys. Chem. Lett. 2016. V. 7. P. 4152–4158
11. Yadav V., Roy S., Singh P., Khan Z., Jaiswal A. 2D MoS₂-based nanomaterials for therapeutic, bioimaging, and biosensing applications // Small. 2019. V. 15. № 1. 1803706
12. Inayat A., Reinhardt B., Herwig J., Küster Ch., Uhlig H., Krenkel Sh., Raedleind E., Enke D. Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 4095–4114
13. Hasanuzzaman M., Rafferty A., Sajjia M., Olabi A.-G. Production and Treatment of Porous Glass Materials for Advanced Usage // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2016. Elsevier
14. 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. № 1. P. 128–138.

15. *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. V. 64. P. 16–23.
16. *Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R.* Magnetic properties of novel magnetic porous glass-based multiferroic nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2015. V. 649. P. 447–452
17. Пат. 2540754 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 03 С 23/00, МПК-2011.01 В 82 У 25/00, В 82 У 40/00. Способ получения высококремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами / *Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.А., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пиенко О.А., Столяр С.В.*; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук № 2013154214/03; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.15, Бюл. № 4. 12 с.: ил.
18. *Ermaikova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V.* Structural and electro-surface properties of iron-containing nanoporous glasses in KNO_3 solutions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2019. V. 576. P. 91–102.
19. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н.* Структурные характеристики и электропроводность пористых стекол различного состава в растворах хлоридов натрия, лантана и железа(III) // *Коллоидный журн.* 2020. Т. 82. № 3. С. 310–323.
20. *Жданов С.П.* Пористые стекла и их структура // *Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ., Jena, Math.-Naturwiss. Reihe.* 1987. Bd 36. H 5/6. S. 817–830.
21. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Муртузалиева Ф.Г.* Коллоидно-химические характеристики пористых стекол различного состава в растворах KNO_3 // *Коллоид. журн.* 2014. Т. 76. № 5. С. 594–600.
22. *Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N.* Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials // *J. Colloid Interface Sci.* 1975. V. 52. № 1. P. 136–149.
23. *Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Сидорова М.П.* Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах различного состава // *Коллоид. журн.* 2010. Т. 72. № 1. С. 8–16.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ
 $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ПРИ ИЗОМОРФНОМ ЗАМЕЩЕНИИ ИОНОВ
 Y^{3+} ИОНАМИ Gd^{3+}**

© 2022 г. Д. В. Бульга^{1, *}, Р. В. Садовничий²,
К. В. Дукельский^{1, 2, 3}, С. К. Евстропьев^{1, 2, 3}

¹Университет ИТМО, Кронверкский пр., 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

²НПО ГОИ им. С. И. Вавилова, ул. Бабушкина, 36, к. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. А. А. Бонч-Бруевича, пр. Большевиков, 22, к. 1, Санкт-Петербург, 193232 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: dmbulyga@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.07.2021 г.

После доработки 24.11.2021 г.

Принята к публикации 06.12.2021 г.

В работе приведены результаты исследования влияния изоморфного замещения ионов Y^{3+} на ионы Gd^{3+} на структуру и люминесцентные свойства нанопорошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами Yb^{3+} , полученных полимерно-солевым методом. Для изучения структуры материала были использованы методы рентгенофазового анализа, а также люминесцентной и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что при увеличении содержания ионов Gd^{3+} в структуре граната наблюдается монотонное расширение элементарной ячейки кристаллов и увеличение ширины полосы люминесценции Yb^{3+} .

Ключевые слова: иттрий-алюминиевый гранат, люминесценция, ионный радиус

DOI: 10.31857/S0132665122020032

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), активированные редкоземельными ионами, обладают высокими люминесцентными свойствами, и широко используются в лазерной технике, оптике и оптоэлектронике [1–8]. Наиболее широко в лазерных системах применяются монокристаллы активированного ИАГ, процесс получения которых довольно длителен и трудоемок [6]. Развитие в последние десятилетия технологии получения лазерной керамики на основе активированных ИАГ, свойства которой не уступают характеристикам аналогичных монокристаллов [2, 3], в значительной мере обусловлено применением в качестве исходных материалов высокодисперсных нанопорошков [4, 5].

Нанопорошки ИАГ, активированные различными редкоземельными ионами, используются в качестве люминофоров [7], исходных материалов при синтезе лазерной керамики [5], а также играют роль люминесцентного компонента при создании некоторых активных оптических волокон [8].

Кристаллы и керамика, легированные иттербием, являются перспективными лазерными средами из-за особенностей электронной структуры ионов Yb^{3+} . Негативные

эффекты, такие как концентрационное тушение люминесценции, поглощение в возбужденном состоянии и кросс-релаксация, не характерны для материалов, легированных иттербием.

Широкополосная люминесценция ионов Yb^{3+} позволяет создавать высокоэффективные фемтосекундные лазеры на основе керамики $\text{Yb}:\text{YAG}$ [6, 9]. Увеличение ширины полосы люминесценции позволяет создавать лазеры с синхронизацией мод с меньшей длительностью импульсов [10], что может быть достигнуто за счет использования неупорядоченных кристаллов. Этот подход был реализован в [11–13] путем замещения ионов Al^{3+} ионами Sc^{3+} в керамике $\text{Yb}^{3+}:\text{YAG}$, что привело к заметному уширению полосы люминесценции ионов Yb^{3+} . В [12] сообщалось о создании лазера с синхронизацией мод на основе керамики ИАГ, однако данные о влиянии содержания гадолиния на свойства материала отсутствовали.

Цель настоящей работы – изучение влияния изоморфного замещения ионов Y^{3+} на ионы Gd^{3+} на кристаллическую структуру и люминесцентные свойства нанокристаллических порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (1 мас. % иттербия), полученных низкотемпературным полимерно-солевым методом.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза порошков были использованы водные растворы $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, YbCl_3 , $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$. Для изготовления растворов использовали дистиллированную воду, а использованные реактивы имели квалификацию “ос. ч.”. Растворы солей смешивались с водным раствором поливинилпирролидона (ПВП), полученную смесь тщательно перемешивали при комнатной температуре магнитной мешалкой в течение 1 ч.

Полученные композиционные растворы подвергали высушиванию в сушильном шкафу при температуре 70°C . Высушенные органо-неорганические композиты подвергались термообработке в лабораторной электропечи при температуре 1000°C в течение 2 ч. Использованный режим термообработки обеспечивает полное разложение солей металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов [7]. В табл. 1 приведены химические составы исходных композиционных растворов. Степень замещения ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} в полученных порошках варьировали от 0 до 100% ($0 \leq x \leq 1$).

Исследование кристаллической структуры синтезированных порошков осуществляли методом рентгенофазового анализа при помощи дифрактометра Rigaku Ultima IV. На основании полученных данных проводили оценку среднего размера кристаллов в полученных материалах по формуле Шеррера. При расчете были использованы значения полуширины наиболее интенсивного пика (34.005°).

Люминесцентные свойства порошков исследовали при помощи экспериментальной установки, подробно описанной в [13]. Возбуждение люминесценции осуществляли с помощью лазерного диода с рабочей длиной волны 975 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены рентгенограммы порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. На рентгенограммах порошков с частичным замещением ионов Y^{3+} ионами Gd^{3+} ($x \leq 0.6$) наблюдали пики кубических кристаллов граната (рис. 1а). Образец с $x = 0.8$ состоит из фаз GdAlO_3 и $(\text{Gd}_{0.5}\text{Y}_{0.5})\text{AlO}_3$, фазы ИАГ обнаружено не было. При полном замещении иттрия гадолинием также не наблюдается формирование этой кристаллической фазы, и на рентгенограмме этого порошка наблюдаются пики GdAlO_3 (рис. 1б).

Таблица 1. Химический состав растворов, использованных для синтеза нанопорошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

x	Химический состав раствора, мас. %					
	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	YbCl_3	ПВП	H_2O
0	1.56	0	2.01	0.02	4.49	91.92
0.03	1.51	0.06	2.01	0.02	4.49	91.91
0.1	1.40	0.19	2.01	0.02	4.49	91.89
0.2	1.25	0.39	2.01	0.02	4.49	91.85
0.3	1.09	0.58	2.01	0.02	4.48	91.81
0.4	0.93	0.78	2.01	0.02	4.48	91.78
0.6	0.62	1.17	2.01	0.02	4.48	91.71
0.8	0.31	1.55	2.01	0.02	4.48	91.64
1	0	1.94	2.01	0.02	4.47	91.57

Данные рентгенофазового анализа показали, что содержание Gd оказывает существенное влияние на размеры элементарных ячеек кристаллов граната (табл. 2). Наблюдаемые изменения в размерах элементарных ячеек и образование других кристаллических фаз при больших степенях замещения иттрия гадолинием связаны с существенной разницей размеров этих ионов (радиус иона Y^{3+} составляет 0.90 \AA , а иона Gd^{3+} 0.94 \AA). Параметры кристаллической ячейки для нанокристаллов отличаются от параметров для монокристаллического ИАГ [14], что связано с дефектностью кристаллов, вызванной большой площадью их поверхности, и незавершенностью протекания кристаллизационных изменений, что связано с низкой температурой синтеза по сравнению с температурами выращивания монокристаллов.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции синтезированных порошков в ИК диапазоне спектра, а также схема электронных уровней иттербия. В спектрах видны интенсивные полосы люминесценции, характерные для ионов иттербия. Эти полосы

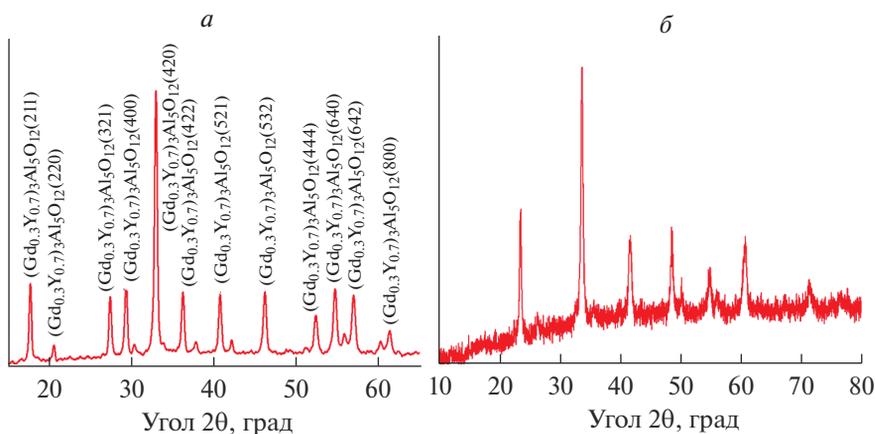
**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $x = 0.3$ (а); 1.0 (б).

Таблица 2. Средний размер кристаллов и параметры элементарных ячеек кристаллов $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Образец	Средний размер кристаллов, нм	Параметры кристаллической ячейки	
		a , Å	V , Å ³
$\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	23	12.0320(26)	1741.86(98)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.03}\text{Y}_{0.97})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	23	12.0590(6)	1753.62(25)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.1}\text{Y}_{0.9})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	23	12.0590(8)	1753.61(36)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.8})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	27	12.0630(10)	1755.35(43)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.3}\text{Y}_{0.7})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	19	12.0992(11)	1771.22(46)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	18	12.1022(17)	1772.54(74)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	17	12.1249(28)	1782(1)
$\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	13	12.1391(18)	1788.81(81)

наблюдаются для всех образцов, кроме образца, состоящего из фазы алюмината гадолиния GdAlO_3 (ионы иттрия полностью замещены на ионы гадолиния), для которого полоса люминесценции на 1030 нм не наблюдается [15]. Увеличение содержания гадолиния приводит к существенному изменению формы спектра люминесценции в диапазоне 1020–1040 нм. Наблюдаемое уширение спектра происходит за счет увеличения интенсивности полосы с максимумом около 1025 нм. Механизм изменения формы спектра нуждается в дополнительном исследовании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы был осуществлен полимерно-солевой синтез нанокристаллических порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и был исследован фазовый состав полученных образ-

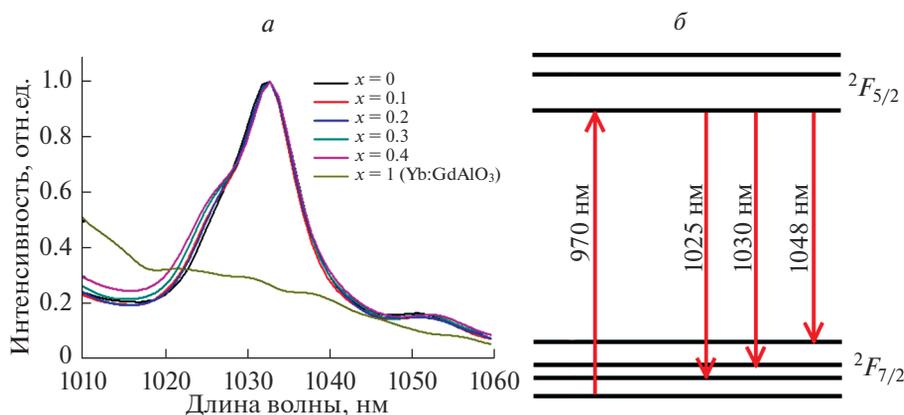


Рис. 2. Спектры люминесценции порошков $\text{Yb}^{3+}:(\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (а); схема электронных уровней иттербия (б).

цов и люминесцентные свойства. Порошки, полученные при 1000°C ($x \leq 0.6$), состоят из кубических кристаллов граната, имеющих размер $\sim 10\text{--}30$ нм. Установлено, что увеличение степени изоморфного замещения ионов Y^{3+} на ионы Gd^{3+} приводит к монотонному увеличению размеров элементарной ячейки кристаллов граната и существенному уширению полосы люминесценции ионов Yb^{3+} . Полученные результаты могут быть использованы при создании новых лазерных керамических материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moszyński M., Ludziejewski T., Wolski D., Klamra W., Norlin L.O.* Properties of YAG:Ce scintillator // Nucl. Inst. Methods Phys. Res. A. 1994. V. 345. № 3. P. 461–467.
2. *Ikesue A., Kamata K., Yoshida K.* Effect of neodymium concentration on optical characteristics of polycrystalline Nd:YAG laser materials // J. Amer. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 7. P. 1921–1926.
3. *Yoshioka H., Nakamura S., Ogawa T., Wada S.* Diode-pumped mode-locked Yb:YAG ceramic laser // Optics Express. 2009. V. 17. № 11. P. 8919–925.
4. *Xiao Z., Yu S., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D.* Materials development and potential applications of transparent ceramics: a review // Mater. Sci. Engineering: R: Reports. 2020. V. 139. 100518.
5. *Chaim R., Kalina M., Shen J.Z.* Transparent yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics by spark plasma sintering // J. Europ. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 11. P. 3331–3337.
6. *Nakamura S., Yoshioka H., Matsubara Yu., Ogawa T., Wada S.* Efficient tunable Yb:YAG ceramic laser // Optics Comm. 2008. V. 281. № 17. P. 4411–4414.
7. *Sokolov I.S., Maslennikov S.Y., Evstropiev S.K., Mironov L.Y., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V.* YAG:Ce³⁺ phosphor nanopowders and thin textured coatings prepared by polymer-salt method // Opt. Engineering. 2019. V. 58. № 2. 027103.
8. *Matrosova A.S., Kuzmenko N.K., Nikonorov N.V., Aseev V.A., Ananyev V.A., Demidov V.V., Dukelskii K.V., Evstropiev S.K.* Formation of Gd₂O₃:Nd³⁺ nanocrystals in silica microcapillary preforms and hollow-core anti-resonant optical fibers // Opt. Fiber Technol. 2021. V. 65. 102547.
9. *Zhou B., Wei Z., Zou Y., Zhang Y., Zhong X., Bourdet G.L., Wang J.* High-efficiency diode-pumped femtosecond Yb:YAG ceramic laser // Opt. Lett. 2010. V. 35. P. 288–290.
10. *Keller U.* Recent developments in compact ultra fast lasers // Nature. 2003. V. 424. P. 831–838.
11. *Feng Y., Toci G., Pirri A., Patrizi B., Chen X., Wei J., Pan H., Zhang X., Li X., Vannini M., Li J.* Influences of the Sc³⁺ content on the microstructure and optical properties of 10 at. % Yb:Y₃Sc_xAl_{5-x}O₁₂ laser ceramics // J. Alloys Compounds. 2020. V. 815. 152637.
12. *Luo D.W., Xu C.W., Zhang J., Qin X.P., Yang H., Tan W.D., Cong Z.H., Tang D.Y.* Diode pumped and mode-locked Yb:GdYAG ceramic lasers // Laser Phys. Lett. 2011. V. 8. № 10. P. 719–722.
13. *Bulyga D.V., Evstropiev S.K.* Intermediate products of Yb:YAG laser ceramics fabrication: structural features, morphology, and luminescent properties // Res. Chem. Intermed. 2021.
14. *Kamada K., Yanagida T., Pejchal J., Nikl M., Yoshikawa A.* Growth of Ce doped (Gd,Y)₃Al₅O₁₂ single crystals by micro-pulling-down method and their scintillation properties // Phys. Status Solidi. 2012. P. 9.
15. *Tamrakar R.K., Upadhyay K., Bisen D.P.* Variation in luminescence behavior of Yb₃₊ doped GdAlO₃ phosphor with gradual increase in Yb³⁺ concentration // Infrared Physics & Technology. 2016. V. 75. P. 160–167.