

СОДЕРЖАНИЕ

Том 58, номер 4, 2022

Направления развития низкотемпературных натрий-серных аккумуляторов <i>С. А. Новикова, Д. Ю. Воропаева, А. Б. Ярославцев</i>	351
Синтез и фазовые превращения соединений системы $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$ в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики <i>И. И. Преображенский, В. И. Путляев</i>	367
Получение и строение новых ортофосфатов $A_2R_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ ($A = K, Rb; R = Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$) со структурой минерала лангбейнита <i>А. К. Корытцева, А. И. Орлова, С. В. Нагорнова, Н. А. Седова, А. И. Бескровный</i>	374
Фазовые превращения при высокотемпературной нитридации сплавов Zr–Nb <i>И. А. Ковалев, С. В. Канныкин, А. А. Коновалов, Г. П. Кочанов, А. И. Огарков, Б. А. Тарасов, Д. П. Шорников, С. С. Стрельникова, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев</i>	382
Синтез и исследование люминофора $KBaGd(MoO_4)_3:Er^{3+}/Yb^{3+}$ с шеелитоподобной структурой <i>Н. М. Кожевникова</i>	389
Локальная структура высокодефектных флюоритпроизводных твердых растворов на основе R_2TiO_5 ($R = Yb, Lu$) <i>Л. П. Ляшенко, Л. Г. Щербакова, И. В. Колбанев, И. И. Тартаковский, А. А. Максимов, Р. Д. Светогоров, Я. В. Зубавичус</i>	397
Возбуждение антистоксовой люминесценции керамики $Y_2O_3S:Er$ с участием метастабильного состояния $^4I_{13/2}$ ионов эрбия <i>А. Н. Грузинцев</i>	407
Теплопроводность монокристаллов твердых растворов системы CaF_2-BaF_2 <i>П. А. Попов, А. А. Круговых, А. А. Зенцова, В. А. Конюшкин, А. Н. Накладов, С. В. Кузнецов, П. П. Федоров</i>	414
Определение комплексного показателя преломления наноразмерного магнетита по данным оптической анизотропии магнитных коллоидов <i>К. В. Ерин</i>	421
Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства германатов $CaY_2Ge_3O_{10}$ и $CaY_2Ge_4O_{12}$ <i>Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Ю. Ф. Каргин, Н. А. Галиахметова, В. В. Белецкий, В. М. Денисов</i>	432
Синтез нанокompозитов $SrSnO_3/SnO_2$ методом термического разложения прекурсора <i>А. В. Логинов, А. И. Апарнев, Н. Ф. Уваров</i>	437
Расчетная оценка адсорбционно-десорбционного поведения продуктов пиролиза при получении $GaAs_xP_{1-x}$ в условиях МОС-гидридной эпитаксии <i>А. Д. Максимов, М. А. Давыдкин, Т. А. Багаев, А. Ю. Андреев, И. В. Яроцкая, М. А. Ладугин, А. А. Мармалюк</i>	442
Особенности затвердевания расплава $2Bi_2O_3 \cdot 3GeO_2$ при различных условиях охлаждения <i>Т. В. Бермешев, В. П. Жереб, М. П. Бундин, О. В. Юшкова, А. С. Ясинский, Д. С. Ворошилов, В. М. Беспалов, А. Н. Залого, Е. Ю. Подшибякина, О. В. Якивюк, Е. В. Мазурова</i>	451

НЕКРОЛОГ

Член-корреспондент РАН Изотов Александр Дмитриевич (1951–2022) 464

УДК 621.355546.22-121546.33

НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ НАТРИЙ-СЕРНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2022 г. С. А. Новикова¹, Д. Ю. Воропаева¹, А. Б. Ярославцев¹, *¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 02.11.2021 г.

После доработки 07.12.2021 г.

Принята к публикации 08.12.2021 г.

Рассмотрены опубликованные в последнее десятилетие исследования в области создания аккумуляторов на основе систем натрий–сера, работоспособных при температуре окружающей среды (низкотемпературные натрий–серные аккумуляторы (НСА)). Такие аккумуляторы отличаются от распространенных в настоящее время литий–ионных или литий–серных аналогов меньшей стоимостью и доступностью исходных материалов. Одной из главных проблем на пути создания низкотемпературных НСА с высокой удельной энергоемкостью и длительным циклированием является перенос продуктов токообразующей реакции (полисульфидов натрия) на противоположный электрод, приводящий к значительному саморазряду аккумулятора и потере активных материалов в результате окислительно–восстановительных реакций, не сопровождающихся генерацией энергии. Данный обзор направлен на рассмотрение подходов к улучшению электрохимических характеристик низкотемпературных НСА. Особое внимание уделено перспективам использования катионообменных материалов, способных к подавлению переноса полисульфид–анионов при сохранении высокой скорости переноса катионов натрия.

Ключевые слова: низкотемпературный натрий–серный аккумулятор, перезаряжаемые химические источники тока, катодный материал, анодный материал, электролиты, катионообменная мембрана, селективность

DOI: 10.31857/S0002337X22040121

ВВЕДЕНИЕ

Разработка накопителей электрической энергии, в т. ч. вырабатываемых установками, использующими источники возобновляемой энергии, является крайне актуальной задачей. В последние два десятилетия литий–ионные аккумуляторы стали основными источниками энергии для портативной электроники и систем стационарного накопления энергии. Однако из-за высокой стоимости и негативного прогноза по запасам литийсодержащих соединений их использование в системах крупномасштабного стационарного хранения энергии представляется сомнительным [1]. В связи с этим в последнее время большое внимание уделяется разработке материалов для натрий–серных аккумуляторов (НСА), способных работать при комнатной температуре [2–9]. Интерес к таким системам обусловлен потребностью создания относительно дешевых, высокоемких накопителей энергии, характеризующихся безопасностью и стабильностью [10, 11]. Натрий является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре. Это позволяет рассматривать натрий–ионные аккумуля-

торы и аккумуляторы с натриевым анодом в качестве перспективных для крупномасштабного хранения энергии [1, 12]. НСА являются особо привлекательными из-за ряда преимуществ (табл. 1), включая высокую плотность энергии и распространенность натрия и серы.

Однако существует несколько проблем, ограничивающих применение Na–S-аккумуляторов. Среди них следует отметить:

- низкую электропроводность серы;
- значительное изменение объема катода (около 160%) в процессе разряда/заряда из-за разной плотности серы и сульфида натрия;
- плохую кинетику превращения короткоцепочечных полисульфидов натрия или Na_2S в полисульфиды с длинной цепью;
- миграцию растворимых полисульфидов натрия между электродами, которая приводит к саморазряду аккумулятора и потере активных материалов в результате окислительно–восстановительных реакций, не сопровождающихся генерацией энергии;

Таблица 1. Некоторые характеристики НСА [2, 3, 14]

Распространенность в земной коре Na	2.3 мас. %
Распространенность в земной коре S	0.042 мас. %
Теоретическая удельная емкость Na	1165 мАч/г
Теоретическая удельная емкость S	1672 мАч/г
Теоретическая удельная энергия Na–S-аккумулятора (при конверсии до Na ₂ S ₃)	760 Вт ч/кг
Теоретическая удельная энергия Na–S-аккумулятора (при конверсии до Na ₂ S)	1274 Вт ч/кг

– образование дендритов натрия [2, 4, 5, 7, 13].

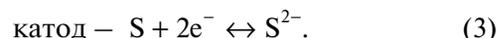
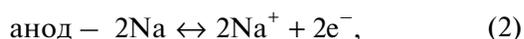
Среди вышеперечисленных проблем устранение миграции продуктов катодных процессов в сторону анода является наиболее важной, поскольку это напрямую влияет на общую плотность энергии и срок службы НСА. Процесс диффузии полисульфидов можно разделить на четыре этапа: 1) образование длинноцепочечных полисульфидов, 2) отделение полисульфидов от основного материала, 3) диффузия полисульфидов в жидкий электролит и их миграция к аноду и 4) взаимодействие полисульфидов с натриевым анодом [13].

Для создания низкотемпературных НСА с высокой удельной энергоемкостью и длительным циклированием проводятся работы по модификации катода, анода и электролита.

В данном обзоре рассмотрены основные подходы, позволяющие снизить диффузию полисульфидов натрия в процессе работы НСА, способы нанесения защитных слоев на аноды. Особое внимание уделено использованию катионообменных мембран с высокой скоростью переноса катионов натрия и низкой диффузионной проницаемостью полисульфидов через них.

ПРИНЦИП РАБОТЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО НСА

Как правило, ячейка НСА состоит из анода из металлического натрия, электролита с проводимостью по катионам натрия и композиционного серного катода [15]. Обычно НСА собирается в заряженном состоянии. Во время цикла разряда металлический натрий окисляется и генерирует электроны, уходящие во внешнюю цепь, и катионы натрия, которые перемещаются к серному катоду через электролит в ячейке. На стороне серного катода происходят интеркаляция катионов натрия и электронов и восстановление серы до полисульфидов (Na₂S_n) или сульфида натрия (Na₂S) [4, 16]. Во время заряда обратимая реакция конверсии начинается с окисления сульфидов натрия и переходит к образованию его полисульфидов. В результате общие обратимые окислительно-восстановительные реакции можно описать следующим образом [16]:



Историческими предшественниками низкотемпературных НСА являются НСА, работающие при высоких температурах (300–350°C) с расплавленными электродами и твердым электролитом из β-глинозема [3, 5, 7]. Разработки таких аккумуляторов интенсивно проводились в 60–70-х годах XX века, и к настоящему времени в ряде стран налажено их коммерческое производство. Теоретическая удельная энергия высокотемпературных НСА составляет 760 Вт ч/кг. Конечным продуктом разряда является Na₂S₃, что не позволяет достигать полной конверсии до Na₂S из-за перехода продуктов разряда в твердое состояние ($t_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{S}_3) = 235^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{Na}_2\text{S}_2) = 475^\circ\text{C}$) [7] в интервале рабочих температур высокотемпературного НСА. При этом достигнутые на практике показатели удельной энергии не превышают 200–300 Вт ч/кг [3, 6]. Однако главным недостатком является высокая рабочая температура, связанная с температурой плавления образующихся полисульфидов и недостаточно высокой проводимостью β-глинозема при более низких температурах [3, 6]. Высокая рабочая температура делает НСА небезопасными, дорогими в эксплуатации; кроме того, часть генерируемой электроэнергии используется для нагрева самого аккумулятора, что приводит к снижению эффективности.

Создание и исследование лабораторных макетов НСА, способных работать при комнатной температуре, имеет сравнительно короткую историю, но весьма активно развивается в последние годы. Начиная с первого десятилетия XXI века пристальное внимание уделяется разработке материалов для НСА, способных работать при комнатной температуре и с повышенной безопасностью [2–5, 7, 17, 18].

Типичные разрядные кривые НСА имеют два плато при потенциалах ~2.2 и ~1.7 В, а также два наклонных положения в диапазонах потенциалов ~2.2–~1.7 и ~1.7–1.0 В [7, 19–22]. На циклических вольтамперограммах имеются два основных пика

восстановления при потенциалах ~ 2.2 и ~ 1.7 В и небольшой пик примерно при 1.9 В. Три соответствующих пика окисления также появляются в процессе заряда, что указывает на обратимость процесса окисления-восстановления серного электрода [20, 21].

Промежуточные продукты заряда/разряда НСА исследовать весьма затруднительно из-за их чрезвычайной чувствительности к воздуху и отсутствия надежных способов *in situ* характеристики. Электрохимическое восстановление элементарной серы приводит к образованию цепочечных полисульфидов S_n^{2-} . Этот процесс, продукты которого обнаруживают полосы поглощения в УФ-области, был исследован в различных апротонных растворителях [23–26]. В работах [21, 27] показано, что в процессе заряда/разряда НСА образуются полисульфиды состава Na_2S_8 , Na_2S_6 , Na_2S_5 , Na_2S_4 , Na_2S_3 и Na_2S_2 , которые сосуществуют в зависимости от стадии разряда. В зависимости от содержания серы полисульфиды имеют разную растворимость в апротонных органических растворителях. Например, Na_2S_n ($4 \leq n \leq 8$) растворимы в тетраглицерине, а Na_2S_n ($1 \leq n < 4$) формируют твердое покрытие на поверхности электродов [21]. В качестве продуктов разряда часто рассматривают Na_2S_n ($1 \leq n \leq 3$) [19, 27, 28]. При этом полисульфиды натрия могут не восстанавливаться полностью до элементарной серы [27, 28]. В работе [21] с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии среди продуктов разряда/заряда в смеси полисульфидов Na_2S_n зафиксированы и конечные члены реакции окисления/восстановления серы (Na_2S и S). Авторами [29] с помощью *in situ* рентгенофлуоресцентного анализа показано, что в процессе насыщения серы натрием сначала формируются промежуточные продукты Na_2S_n ($n = 8, 6$ и 5), потом Na_2S_4 и Na_2S , а в процессе циклирования ячейки наблюдаются обратимые реакции окисления/восстановления между Na_2S_4 и S_8 . В работах [2, 8] суммированы возможные промежуточные реакции и продукты разряда НСА (табл. 2).

Следует отметить, что в зависимости от используемых материалов катода и электролита и, следовательно, промежуточных и конечных продуктов заряда/разряда и их растворимости в электролите профили экспериментальных зарядно-разрядных кривых и вольтамперограмм могут существенно различаться [30]. Например, в работе [31] для ячейки с композиционным катодом на основе серы и микропористого углерода, электролитом на основе 1.0 М раствора $NaClO_4$ в смеси этиленкарбонат/пропиленкарбонат и натриевым анодом на вольтамперограмме при натрировании наблюдается только один пик при 0.7 В на первом цикле и 1.1 В при последующих, что сви-

Таблица 2. Разряд низкотемпературного Na–S-аккумулятора [2, 8]

Диапазон потенциалов, В	Реакция
~ 2.2	$S_8 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow Na_2S_8$
2.2–1.65	$Na_2S_8 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow Na_2S_4$ $Na_2S_8 + 2/5 Na^+ + 2/3 e^- \rightarrow 4/3 Na_2S_6$ $Na_2S_6 + 2/5 Na^+ + 2/5 e^- \rightarrow 6/5 Na_2S_5$ $Na_2S_5 + 1/2 Na^+ + 1/2 e^- \rightarrow 5/4 Na_2S_4$
~ 1.65	$Na_2S_4 + 2/3 Na^+ + 2/3 e^- \rightarrow 4/3 Na_2S_3$ $Na_2S_4 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow 5/4 Na_2S_2$ $Na_2S_4 + 6Na^+ + 6e^- \rightarrow 4Na_2S$
1.65–1.20	$Na_2S_2 + 2Na^+ + 2e^- \rightarrow 2Na_2S$

детельствует о прямом образовании Na_2S . При деинтеркаляции натрия наблюдается один пик при 1.9 В. Полученные результаты объясняются тем, что в порах углеродной матрицы катодного материала с размером 0.5 нм могут содержаться лишь небольшие молекулы серы (S_{2-4}), что препятствует образованию растворимых полисульфидов.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Катодные материалы. Множество работ направлено на оптимизацию состава и микроструктуры катодного материала с целью улучшения его электропроводности, предотвращения проблем, связанных с изменением объема серы при интеркаляции/деинтеркаляции натрия, и уменьшения миграции полисульфидов [6, 8, 32]. Наиболее часто встречающиеся подходы представлены на рис. 1.

Как и в случае литий-ионных аккумуляторов, основным способом улучшения работы катодных материалов является формирование композитов с углеродом, что обеспечивает быстрый подвод электронов и катионов щелочного металла к частицам активного материала и снижает изменение его объема [33]. Согласно литературным данным, катоды, изготовленные путем физического перемешивания порошка серы (содержание серы в таких композитах составляло порядка 50–70 мас. %), проводящей матрицы на основе углерода и связующего материала, характеризовались относительно низкими значениями емкости и ее быстрым падением при циклировании из-за плохого контакта серы с проводящей матрицей, низкой электропроводности микронных частиц серы и растворения полисульфидов [27, 32, 34, 35].



Рис. 1. Основные подходы к получению катодных материалов для Na-S-аккумуляторов.

Перспективным подходом является получение композиционных материалов на основе серы и различных форм углерода, особенно мезо- и микропористых углеродных материалов, материалов с иерархической пористой структурой, способных как обеспечивать перенос электронов, так и инкапсулировать серу, тем самым подавляя растворение и миграцию полисульфидов [6, 8, 29, 36, 37]. Получение таких композитов осуществляется, как правило, при длительном выдерживании смеси углеродного материала и серы выше температуры плавления серы (melt-infiltration) [29, 38–42] или осаждением серы на углеродный материал из паровой фазы (isothermal vapor phase infiltration) [37, 43, 44]. В работах [41, 45] предложили использовать для получения композита S/C углеродный материал с коаксиальной структурой: с углеродными нанотрубками в качестве ядра и микропористым углеродом (средний диаметр пор 0.5 нм) в качестве оболочки для размещения серы (содержание серы в композите составило 40 мас. %). Из-за ограниченного пространства микропор в композите S_n присутствует в виде более мелких молекул S_{2–4} и образования растворимых длинноцепочечных полисульфидов не происходит. При использовании полученного композита S/C в качестве катодного материала в НСА с жидким электролитом на основе органических карбонатов и натриевым анодом ячейка показала обратимую удельную емкость более 1000 мАч/г (в расчете на серу) при скорости C/10 и ~580 мАч/г после 200 циклов при скорости 2 C в диапазоне потенциалов 0.8–2.7 В. Наблюдаемые на гальваностатических кривых наклонные плато разряда выше и ниже 1.4 В были отнесены к процессам формирования Na₂S₂ и Na₂S соответственно [45]. Примером успешного применения этого подхода может служить работа [46], в которой использовали композиционный катод S/C на

основе микропористого углерода, полученного из металлоорганического каркаса (содержание серы составило 47 мас. %) по методике [47], и жидкий электролит на основе органических карбонатов, содержащий ионную жидкость, связанную с наночастицами SiO₂, и Na-анод. Эта аккумуляторная ячейка показала обратимую емкость 600 мАч/г и почти 100%-ную кулоновскую эффективность при скорости C/2 в течение 100 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–2.6 В. Было показано, что сера остается в порах углерода.

В качестве перспективных матриц для иммобилизации полисульфидов в катодном пространстве предложены углеродные материалы с полярными компонентами, например, допированные гетероатомами (N, S) [28, 44, 48, 49].

Добавление к катодам на основе S/C неорганических наночастиц (Co, Cu, Fe, Ni, MnO₂, VO₂, AlOOH и др.) способствует иммобилизации полисульфидов и может оказывать каталитическое воздействие на реакции превращения между серой, полисульфидами и сульфидом натрия [9, 40, 50–55]. Например, в работе [40] показано, что аккумуляторная ячейка с катодом на основе серы и восстановленного оксида графена с добавлением наночастиц VO₂ с электролитом на основе тетраглима и натриевым анодом показала разрядную емкость 400 мАч/г после 200 циклов при скорости C/5 и емкость 156.1 мАч/г после 1000 циклов при 2 C (диапазон потенциалов составил 0.5–2.8 В). В то время как ячейка с аналогичным катодом без VO₂ характеризовалась быстрым падением емкости при циклировании. Таким образом, каталитическое действие VO₂ ускоряет превращение между длинноцепочечными полисульфидами натрия и Na₂S₂ (или Na₂S).

Эффективным подходом к решению проблемы образования растворимых полисульфидов яв-

ляется ковалентное связывание серы с полимерной или углеродной матрицей [5, 56, 57]. Например, авторами [5] был получен полимерный серный катод с использованием звездообразных сшивающих мономеров тетраакрилата пентаэритрита. Содержание серы в полученном материале составило 97.1 мас. %. Ячейка НСА с таким катодом, гель-полимерным электролитом и натриевым анодом характеризовалась высокой удельной емкостью 877 мАч/г при $C/10$ и стабильным циклированием (736 мАч/г после 100 циклов).

Одними из популярных катодных материалов являются композиты, полученные термической реакцией в инертной среде между полиакрилонитрилом (ПАН) и элементарной серой, в результате которой происходит циклизация ПАН с последующим его дегидрогенированием серой [58, 59]. Сульфидированный ПАН (СПАН) (Sulfurized polyacrylonitrile, SPAN) содержит нанодомены серы, связанные с проводящей углеродной матрицей [59], и показывает стабильную работу при циклировании в НСА [59–65]. Использование электро-спиннинга для получения нановолокон ПАН позволяет получать катодные материалы различной морфологии, например, с сетчатой [64] или с полый структурой [65].

В ряде работ в качестве активного материала используются химически синтезированные жидкофазные полисульфиды (католиты) для предотвращения большого объемного расширения при превращении S_8 в Na_2S , которое может приводить к разрушению углеродной матрицы [66–68]. Также ведутся работы с использованием в качестве катода Na_2S [69, 70].

Анодные материалы. Проблемы, связанные с металлическим натриевым анодом в НСА, аналогичны проблемам в других натриевых аккумуляторах, основные из которых – это пассивация поверхности анода электролитами и образование дендритов натрия [8, 71, 72]. Эти проблемы снижают производительность аккумуляторов и делают их небезопасными. Разработано множество способов модификации анодов, ряд из которых заимствован из опыта разработки других натриевых аккумуляторов, а некоторые специально разработаны для НСА. Основные направления разработки анодных материалов для НСА включают нанесение защитных покрытий, а также формирование композиционных анодов.

Следует отметить, что во время работы металлических аккумуляторов за счет электрохимического восстановления растворителя электролита на поверхности анодных материалов формируется проводящее покрытие, которое называют SEI (solid electrolyte interphase). Этот кажущийся негативным эффект наблюдается и в натрий-ионных аккумуляторах, но реально он способствует стабилизации анода после нескольких циклов заряда

и разряда [39, 73–75]. Ведется поиск новых жидких электролитов, способствующих *in situ* формированию стабильного и высокопроводящего SEI на электродах [39, 73, 75–78]. Например, показано положительное влияние на электрохимические характеристики аккумулятора формирующихся поверхностных слоев на электродах при использовании электролита на основе этиленкарбоната (ЭК) и пропиленкарбоната (ПК) с добавкой фторэтиленкарбоната (ФЭК) [75], ионных жидкостей [39] и др. Авторами [79] показано, что использование электролита на основе ПК и ФЭК в качестве соразтворителей, соли NaTFSI с высокой концентрацией и триодида индия в качестве добавки не только уменьшает растворение полисульфидов натрия, но и способствует формированию на натриевом аноде стабильного обогащенного фтором SEI. Это позволило изготовить НСА, характеризующиеся высокими значениями емкости и хорошей циклируемостью (разрядная емкость более 1000 мАч/г при $C/10$ после 150 циклов).

Разработаны различные методы *ex situ* покрытия анодов защитными материалами [74, 80–83]. Из-за высокой активности и низкой температуры плавления натрия методы нанесения защитных материалов на поверхность металла ограничены [84]. Среди них можно отметить атомно-слоевое осаждение (atomic layer deposition, ALD) [82, 85] или молекулярное наслаивание (molecular layer deposition, MLD) [83, 85], электрополимеризацию [81], роликовое прессование [86, 87], осаждение из паровой фазы [88]. Методом ALD можно получить наноразмерное покрытие при низких температурах с сохранением морфологии подложки. Например, нанесение оксида алюминия методом ALD позволяет получить покрытие толщиной около 3 нм, которое препятствует прорастанию дендритов натрия [89]. Показано, что нанесение слоя графена толщиной 5 нм обеспечивает стабильное циклирование НСА, содержащего электролит на основе органических карбонатов, в течение 100 циклов при плотности тока 2 мА/см² [88]. Нанесение покрытия NaF/Na₃Sb толщиной 11 мкм на металлический натрий путем обмена с раствором SbF₃ формирует прочный SEI, подавляющий рост дендритов и транспорт полисульфидов [90]. Ячейка с полученным анодом, электролитом на основе NaClO₄/ЭК–ПК–2% ФЭК и катодом СПАН демонстрирует высокую емкость 1250 мАч/г с сохранением 95% в течение 500 циклов.

В ряде работ предложено использование композиционных анодных материалов [91–94]. Композиционный анод, полученный путем абсорбции расплавленного Na в пространство между листами восстановленного оксида графена, демонстрировал повышенную твердость, прочность, формуемость и устойчивость к коррозии при контакте с

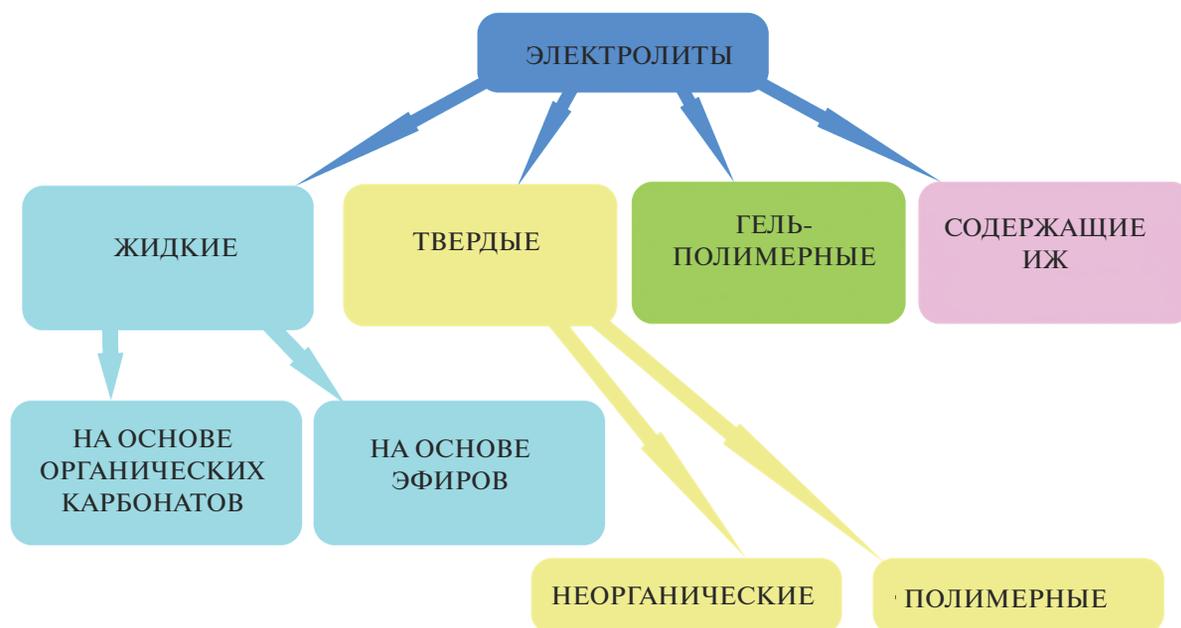


Рис. 2. Электролиты, которые использовались в низкотемпературных НСА.

полисульфидами натрия. Электрохимическое тестирование в различных электролитах (в растворителях на основе как эфиров, так и органических карбонатов) показало уменьшение дендритообразования по сравнению с металлическим натрием [93]. Интересным подходом, способным облегчить проблему дендритообразования в НСА, является допирование композита Sn/C натрием. Восстановительный потенциал анода Na–Sn/C составляет 0.3 В относительно пары Na^+/Na , а электрохимическая емкость – ≈ 180 мАч/г [91].

ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В соответствии с физическим состоянием электролиты для низкотемпературных НСА можно разделить на жидкие, твердые и содержащие обе фазы [95]. Помимо традиционных электролитов с натриевой солью, растворенной в органических растворителях, были исследованы твердые керамические или гель-полимерные электролиты и электролиты на основе ионных жидкостей (ИЖ) (рис. 2) [6–8]. В этом разделе представлено краткое описание этих электролитов и более подробно рассмотрены перспективы использования катионообменных материалов, способных к подавлению переноса полисульфид-анионов при сохранении высокой скорости переноса катионов натрия.

Жидкие электролиты. Традиционные жидкие электролиты в настоящее время наиболее широко используются в НСА. Они представляют собой

растворы солей натрия с крупным однозарядным анионом (NaPF_6 , NaClO_4 , NaCF_3SO_3 и др.) в различных апротонных растворителях. Их чаще всего разделяют на электролиты на основе органических карбонатов и на основе эфиров [8, 9]. Использование жидких электролитов подразумевает наличие пористых сепараторов, разделяющих электроды и удерживающих их на определенном расстоянии.

Органические карбонаты, такие как ПК, ЭК, диметилкарбонат, чаще всего используют в НСА в виде смеси из двух или более растворителей [31]. Согласно опыту исследований материалов для Li–S-аккумуляторов, электролиты на основе органических карбонатов необратимо реагируют с полисульфидами [96]. Однако проблемы совместности между карбонатными растворителями и полисульфидами можно избежать или свести к минимуму с помощью специальных катодов, препятствующих образованию растворимых полисульфидов: на основе низкомолекулярной серы S_{2-4} [31, 37, 45], ковалентно-связанной серы [5, 57] или композитов S/C с добавлением катализатора [50, 54].

Кроме органических карбонатов, часто используемыми растворителями для электролитов в НСА являются эфиры, особенно диметиловый эфир тетраэтиленгликоля (тетраглим) [66–68, 91, 97]. Интерес к таким электролитам обусловлен их успешным применением в Li–S-аккумуляторах [98, 99]. В работах [96, 100] отмечается, что в отличие от органических карбонатов эфиры и сульфоны не взаимодействуют с полисульфида-

ми. Однако, согласно литературным данным, растворимость полисульфидов натрия в тетраглиме существенно выше по сравнению с органическими карбонатами, что обостряет необходимость предотвращения их миграции [7].

Твердые электролиты. Особое внимание привлекает такой подход, как замена жидкого электролита на твердый, что не только препятствует миграции полисульфидов и образованию дендритов натрия, но делает аккумулятор более безопасным из-за отсутствия жидкой фазы. Кроме того, эти электролиты не предполагают использования сепаратора, что должно привести к увеличению плотности энергии аккумулятора. Твердые электролиты можно условно разделить на два класса: неорганические и полимерные. Твердые неорганические электролиты представляют собой материалы, в которых катион натрия является подвижным, например β'' -глинозем, сульфиды состава Na_3PS_4 [101–104], фосфаты со структурой NASICON состава $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) и др. [105–107]. Однако для большинства твердых электролитов характерен плохой контакт с электродными материалами. Кроме того, сформировать непористую керамическую пластинку с достаточной прочностью обычно удается лишь при ее значительной толщине, что повышает сопротивление электролита.

В то же время пластичность полимеров позволяет изготовить из них тонкую и прочную пленку, которая обеспечивает существенные преимущества в проводимости и в конструкции аккумулятора [5, 7]. Электролиты типа полимер/соль являются наиболее распространенным классом полимерных электролитов [17, 61, 108–111]. Их ионная проводимость в значительной степени определяется долей аморфной фазы полимера, концентрацией соли, а также связанностью катиона с полимерной матрицей и анионом. Для увеличения ионной проводимости полимерных электролитов, а также для улучшения их механических характеристик применяют ряд подходов, таких как формирование разветвленной структуры, введение объемных боковых заместителей, получение блок-сополимеров, химическая сшивка цепей полимера для получения сетчатой трехмерной структуры, а также введение неорганических частиц [95, 112].

Исследования низкотемпературных НСА с твердыми электролитами сравнительно немногочисленны [92, 102–104, 107]. Например, ячейка с электролитом состава Na_3PS_4 ($\sigma = 1.3 \times 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре) показала значение разрядной емкости на первом цикле ~ 1500 мАч/г, однако ее емкость впоследствии быстро падала из-за высокого сопротивления границ раздела между активным материалом катода и твердым электролитом [102]. Для решения проблемы контакта твердого электролита с катодом в качестве мате-

риала катода предложено использовать наноконфигурацию состава $\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{Na}_2\text{S}/\text{C}$. Аккумуляторная ячейка с катодом $\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{Na}_2\text{S}/\text{C}$, твердым электролитом Na_3PS_4 и композиционным анодом $\text{Na-Sn}/\text{C}$ характеризовалась значением разрядной емкости 869 и 438 мАч/г после 1 и 50 циклов соответственно при 60°C (диапазон потенциалов 0.5–3 В) [92]. Наиболее изученными среди твердых полимерных электролитов являются электролиты на основе полиэтиленоксида, для которых выше температуры плавления кристаллитов ($60\text{--}80^\circ\text{C}$) достигаются значения $\sigma \geq 10^{-4}$ См/см [17, 61, 113].

Гель-полимерные электролиты. Добавление к твердым полимерным электролитам жидких низкомолекулярных растворителей (пластификаторов) является наиболее эффективным способом увеличения их ионной проводимости и снижения сопротивления на границе электрод/электролит. Такие гель-полимерные электролиты могут обладать повышенной ионной проводимостью при комнатной температуре ($\sigma \geq 10^{-4}\text{--}10^{-3}$ См/см) по сравнению с твердыми, высокой химической и электрохимической стабильностью, улучшенными механическими свойствами по сравнению с жидкими электролитами [114–119] и препятствовать миграции полисульфидов натрия между электродами [5, 120]. Несмотря на высокие значения проводимости полученных электролитов, циклируемость НСА на их основе часто оставляет желать лучшего [7, 35, 114, 117, 121–123], что связывают с необратимыми реакциями полисульфидов натрия, образованием пассивирующих слоев на аноде, недостаточно хорошими контактами электрод/электролит. Некоторым авторам удалось частично решить эти проблемы. Например, разрядная емкость НСА с электролитом из нановолокон ПАН, с сорбированным раствором NaCF_3SO_3 в диметиловом эфире полиэтиленгликоля и катодом из композита S/углеродные нанотрубки составила ~ 500 мАч/г в течение 40 циклов (C/20). Авторы объясняют полученные результаты поглощением большого количества жидкого электролита, что не только обеспечивает быстрый перенос ионов натрия, но и способствует смачиванию катода и хорошему контакту электрод/электролит, а большая вязкость диметилового эфира полиэтиленгликоля уменьшает миграцию полисульфидов [120]. Использование сшитого гель-полимерного электролита, полученного *in situ* полимеризацией пентаэритритолтетраакрилата и трис-[2-(акрилоилокси)этил] изоцианурата в присутствии 1 М раствора $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ в смеси ПК/ФЭК, катода на основе S-пентаэритритолтетраакрилата и анода из металлургии натрия позволило получить разрядную емкость 736 мАч/г после 100 циклов при C/10 [5]. Результат объясняется комбинацией использования сшитого электролита и создания хоро-

ших контактов на границе электрод/электролит. Однако, несмотря на значительный прогресс в разработке электролитов типа полимер/соль, проблема селективности переноса катиона в них представляется наиболее острой. Подвижность аниона может быть существенно снижена, но не ликвидирована полностью. Это вызывает концентрационную поляризацию на электродах, приводящую к падению напряжения и снижению эффективности работы аккумулятора.

Электролиты на основе ИЖ привлекают большое внимание для применения в различных электрохимических устройствах благодаря таким уникальным свойствам, как нелетучесть, невоспламеняемость, низкая температура плавления, низкая токсичность, малое давление пара, химическая, электрохимическая, термическая и механическая стабильность [124, 125]. Исследований по применению электролитов на основе ИЖ для НСА на данный момент сравнительно мало, хотя они представляются весьма перспективными [46]. Успешным примером является электролит на основе ЭК/ПК, содержащий ИЖ хлорат 1-метил-3-пропилимидазолия, связанную с наночастицами SiO_2 [46]. Полученный электролит способствует стабилизации осаждения Na и уменьшает образование дендритов. Другой пример – использование гель-полимерного электролита на основе сополимера поливинилиденфторид-гексафторпропилена и ИЖ трифторметансульфоната 1-этил-3-метилимидазолия [117].

Использование катионообменных мембран. Перспективным классом полимерных электролитов являются материалы на основе катионообменных мембран [95, 126]. В этих материалах анионы ковалентно связаны с полимерной матрицей, вследствие чего такие электролиты обладают лишь катионной проводимостью. Отсутствие подвижности анионов предотвращает дендритообразование при циклировании аккумулятора с анодом из щелочного металла [126]. Основными сферами применения таких мембран являются водоочистка и топливные элементы [127–130]. При этом функциональные группировки содержат влагу и формируют систему пор и каналов, наполненную водным раствором, содержащим катионы, отщепляющиеся от функциональных групп при их диссоциации. В отсутствие воды проводимость мембран оказывается крайне низкой, но существенно возрастает при их сольватации апротонными растворителями, что делает возможным их применение в качестве электролитов в металл-ионных аккумуляторах [118, 131–140]. Однако с ростом степени сольватации понижается их селективность [141]. В то же время при применении катионообменных мембран в НСА подавление переноса полисульфид-анионов при сохранении высокой скорости переноса катионов натрия является крайне важным.

Среди подходов, позволяющих улучшить селективность катионного переноса ионообменных мембран, не оказывающих существенного влияния на их проводимость или даже повышающих ее, следует в первую очередь отметить интеркаляцию в их структуру наночастиц [127, 142–145]. Введение жидкой фазы приводит к снижению прочности полимеров [146, 147]. Этот недостаток может быть преодолен, например, с использованием таких подходов, как нанесение гелевого электролита на пористую подложку [18, 111, 148] или добавление неорганических частиц с получением композиционных полимерных электролитов.

В литературе описаны примеры совместного использования катионообменных мембран в сочетании с жидкими электролитами для обеспечения переноса катионов натрия и предотвращения диффузии полисульфид-анионов к аноду НСА. В мембранах Nafion катионы переносятся в тонком дебаевском слое около стенок пор за счет электростатического притяжения к отрицательно заряженным стенкам (фиксированным $-\text{SO}_3^-$ -группам), а неселективный перенос анионов осуществляется в т. н. электронейтральном растворе, локализованном в центре пор [149]. Поэтому увеличения селективности и, следовательно, подавления переноса полисульфидов можно добиться за счет внедрения в поры мембран неорганических частиц. Схема селективного переноса катионов через сульфокатионитовую мембрану типа Nafion представлена на рис. 3.

Использование катионообменных мембран дает существенные преимущества по сравнению с жидким электролитом с полиолефиновым сепаратором. В работе [150] сравнили работу НСА с композиционным катодом на основе углеродного материала, пропитанного жидким полисульфидным катодитом, электролитом на основе тетраглима и натриевым анодом с полипропиленовым сепаратором (Celgard) и с мембраной Nafion, которая была предварительно выдержана в растворах солей натрия в тетраглиме. Проводимость такой мембраны в Na^+ -форме составила порядка 10^{-5} См/см. Емкость НСА после первого цикла увеличилась с 500 до 750 мАч/г при замене полипропиленового сепаратора на Nafion. Диффузионные эксперименты показали, что Nafion может эффективно задерживать полисульфиды. Введение при сборке ячейки дополнительного слоя из углеродного нановолокна позволило получить разрядную емкость 550 мАч/г после 100 циклов при скорости C/5. НСА с композиционным катодом $\text{Na}_2\text{S}/\text{C}$ и с нанесенным на поверхность мембраны Nafion слоем углерода показали разрядную емкость ~800, ~680 и ~640 мАч/г при C/10, C/5 и C/3 соответственно, а также стабильную работу в течение 100 циклов [97]. В работе обсуждены причины эффективности мембран Nafion для подав-

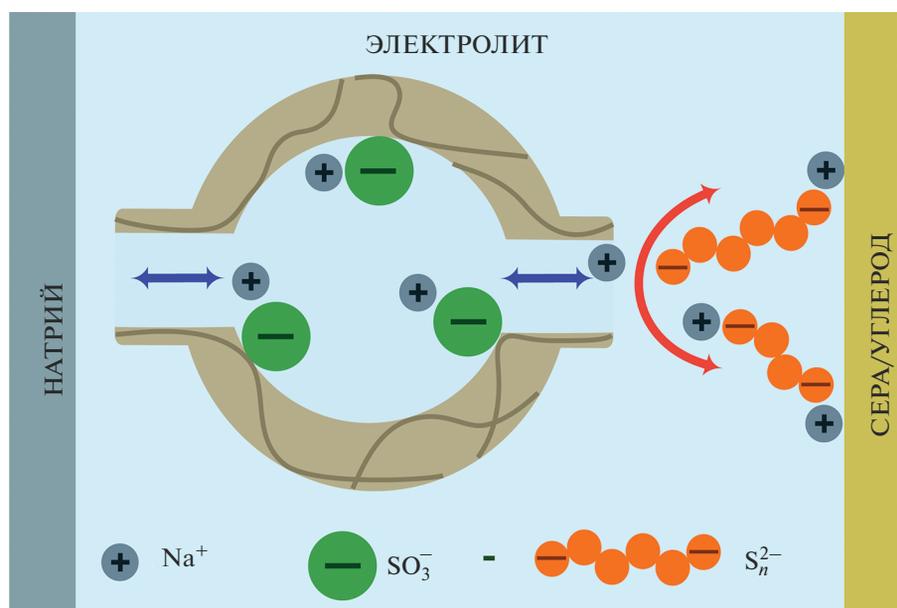


Рис. 3. Схема селективного переноса катионов через сульфокатионитовую мембрану типа Nafion.

ления диффузии полисульфидов. Это реализуется за счет пор небольшого размера (<5 нм) и “отталкивания зарядов” отрицательно заряженных сульфо-групп мембраны и полисульфид-анионов.

Недостатком описанных выше перфторированных мембран Nafion является высокая стоимость и недостаточно высокая проводимость в сольватированном апротонном растворителе состоянии. Использование сепараторов с поверхностью, модифицированной катионообменной мембраной, дает существенные преимущества по сравнению с обычными полиолефиновыми сепараторами и удешевляет материал по сравнению с мембраной Nafion. Авторы [151] впервые предложили низкотемпературный НСА с использованием полипропиленового сепаратора с нанесенной на поверхность мембраной Nafion в Na^+ -форме, смоченной 1 М раствором NaClO_4 в тетраглиме. НСА с S/C-катодом и Na-анодом после 20 циклов характеризовался значением разрядной емкости на 75% выше по сравнению с ячейкой с полипропиленовым сепаратором.

Использование сепаратора из стекловолокна с нанесенным слоем сульфокатионитовой перфторированной мембраны Nafion, модифицированной Al_2O_3 , позволило эффективно предотвращать перенос полисульфидов и получить стабильные значения разрядной емкости (~250 мАч/г в течение 100 циклов при скорости C/10) [67]. Следует заметить, что использование сепараторов из стекловолокна или коммерческого электролита из β -глинозема [22, 34, 152] в промышленно выпуска-

емых аккумуляторах затруднительно из-за их сравнительно большой толщины [7, 22].

Также была исследована возможность использования в НСА сепаратора со слоем полибензимидазола (ПБИ) [153]. Показано, что полисульфиды связываются с ПБИ, формируя ионселективную границу катод/сепаратор, и препятствуют дальнейшей диффузии полисульфидов. В результате в ячейке со слоем ПБИ (со стороны анода) в течение 50 циклов при C/5 емкость сохранялась на уровне 92.5% от исходной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из приведенного обзора можно заключить, что в настоящее время активно ведется разработка материалов для НСА, способных работать при комнатной температуре. Создание композиционных материалов на основе серы и углерода позволяет улучшить электропроводность катодного материала, предотвратить проблемы, связанные с изменением объема серы при интеркаляции/деинтеркаляции натрия, и уменьшить миграцию полисульфидов. Предложены подходы к созданию катодных материалов, способных эффективно удерживать серу за счет помещения ее в микро- и мезопористые углеродные матрицы или ковалентного связывания. Разрабатываются способы нанесения защитных покрытий на анодные материалы с целью предотвращения нежелательных химических реакций на поверхности и дендритообразования. Исследуется возможность применения твердых неорганических или полимерных электролитов.

Перспективными материалами для низкотемпературных НСА являются катионообменные мембраны в натриевой форме с интеркалированными органическими апротонными растворителями, способные минимизировать перенос полисульфид-анионов при сохранении высокой скорости переноса катионов натрия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 8. С. 1329–1335. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-3-122-150>
2. Manthiram A., Yu X.W. Ambient Temperature Sodium-Sulfur Batteries // Small. 2015. V. 11. № 18. P. 2108–2114. <https://doi.org/10.1002/smll.201403257>
3. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Натрий-серный аккумулятор: Новые направления развития // Научно-технические ведомости СПб-ПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 4. С. 110–117. <https://doi.org/10.18721/JEST.230410>
4. Wang Y.-X., Zhang B., Lai W., Xu Y., Chou S.-L., Liu H.-K., Dou S.-X. Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries: A Comprehensive Review on Research Progress and Cell Chemistry // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 24. P. 1602829. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602829>
5. Zhou D., Chen Y., Li B., Fan H., Cheng F., Shanmukaraj D., Rojo T., Armand M., Wang G. A Stable Quasi-Solid-State Sodium-Sulfur Battery // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2018. V. 57. № 32. P. 10168–10172. <https://doi.org/10.1002/anie.201805008>
6. Li T.X., Xu J., Wang C.Y., Wu W.J., Su D.W., Wang G.X. The Latest Advances in the Critical Factors (Positive Electrode, Electrolytes, Separators) for Sodium-Sulfur Battery // J. Alloys Compd. 2019. V. 792. P. 797–817. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.343>
7. Syali M.S., Kumar D., Mishra K., Kanchan D.K. Recent Advances in Electrolytes for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries: A Review // Energy Stor. Mater. 2020. V. 31. P. 352–372. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.023>
8. Yu X.W., Manthiram A. A Progress Report on Metal-Sulfur Batteries // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 39. P. 2004084. <https://doi.org/10.1002/adfm.202004084>
9. Wang Y.J., Zhang Y.J., Cheng H.Y., Ni Z.C., Wang Y., Xia G.H., Li X., Zeng X.Y. Research Progress toward Room Temperature Sodium Sulfur Batteries: A Review // Molecules. 2021. V. 26. № 6. <https://doi.org/10.3390/molecules26061535>
10. Branco H., Castro R., Setas Lopes A. Battery Energy Storage Systems as a Way to Integrate Renewable Energy in Small Isolated Power Systems // Energy Sustain. Dev. 2018. V. 43. P. 90–99. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2018.01.003>
11. Hu H., Xie N., Fang D., Zhang X. The Role of Renewable Energy Consumption and Commercial Services Trade in Carbon Dioxide Reduction: Evidence from 25 Developing Countries // Appl. Energy. 2018. V. 211. P. 1229–1244. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.12.019>
12. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Натрий-ионные аккумуляторы (обзор) // Электрохимия. 2018 Т. 54. № 2. С. 131–174. <https://doi.org/10.7868/S0424857018020019>
13. Tang W.W., Aslam M.K., Xu M.W. Towards High Performance Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries: Strategies to Avoid Shuttle Effect // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 606. P. 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.114>
14. <https://periodictable.com/Properties/A/CrustAbundance.an.html>
15. Yu X., Manthiram A. Capacity Enhancement and Discharge Mechanisms of Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // ChemElectroChem. 2014. V. 1. № 8. P. 1275–1280. <https://doi.org/10.1002/celec.201402112>
16. Chung S.H., Manthiram A. Current Status and Future Prospects of Metal-Sulfur Batteries // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 27. 1901125. <https://doi.org/10.1002/adma.201901125>
17. Park C.-W., Ryu H.-S., Kim K.-W., Ahn J.-H., Lee J.-Y., Ahn H.-J. Discharge Properties of All-Solid Sodium-Sulfur Battery Using Poly (Ethylene Oxide) Electrolyte // J. Power Sources. 2007. V. 165. № 1. P. 450–454. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.083>
18. Zhou D., Tang X., Guo X., Li P., Shanmukaraj D., Liu H., Gao X., Wang Y., Rojo T., Armand M., Wang G. Polyolefin-Based Janus Separator for Rechargeable Sodium Batteries // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2020. V. 59. № 38. P. 16725–16734. <https://doi.org/10.1002/anie.202007008>
19. Kim I., Kim C., Kim H., Kim K.W., Ahn J.H., Ahn H.J. Initial Discharge Behavior of an Ultra High Loading 3d Sulfur Cathode for a Room-Temperature na/s Battery // J. Nanosci. Nanotechnol. 2018. V. 18. № 9. P. 6524–6527. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15678>
20. Yu X.W., Manthiram A. Capacity Enhancement and Discharge Mechanisms of Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // Chemelectrochem. 2014. V. 1. № 8. P. 1275–1280. <https://doi.org/10.1002/celec.201402112>
21. Kim I., Park J.Y., Kim C., Park J.W., Ahn J.P., Ahn J.H., Kim K.W., Ahn H.J. Sodium Polysulfides during Charge/Discharge of the Room-Temperature na/s Battery Using Tegdme Electrolyte // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 5. P. A611–A616. <https://doi.org/10.1149/2.0201605jes>
22. Kim I., Park J.-Y., Kim C.H., Park J.-W., Ahn J.-P., Ahn J.-H., Kim K.-W., Ahn H.-J. A Room Tempera-

- ture na/s Battery Using a β " Alumina Solid Electrolyte Separator, Tetraethylene Glycol Dimethyl ether Electrolyte, and a s/c Composite Cathode // *J. Power Sources*. 2016. V. 301. P. 332–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.120>
23. *Paris J., Plichon V.* Electrochemical Reduction of Sulfur in Dimethylacetamide // *Electrochim. Acta*. 1981. V. 26. № 12. P. 1823–1829.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85170-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85170-5)
 24. *Kim B.S., Park S.M.* In situ Spectroelectrochemical Studies on the Reduction of Sulfur in Dimethyl-Sulfide Solutions // *J. Electrochem Soc.* 1993. V. 140. № 1. P. 115–122.
<https://doi.org/10.1149/1.2056070>
 25. *Gaillard F., Levillain E., Lelieur J.P.* Polysulfides in Dimethylformamide: Only the Radical Anions s-3(-) and s-4(-) are Reducible // *J. Electroanal. Chem.* 1997. V. 432. № 1–2. P. 129–138.
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(97\)00192-7](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(97)00192-7)
 26. *Gaillard F., Levillain E.* Visible Time-Resolved Spectroelectrochemistry – Application to Study of the Reduction of Sulfur (s-8) in Dimethylformamide // *J. Electroanal. Chem.* 1995. V. 398. № 1–2. P. 77–87.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04144-1](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04144-1)
 27. *Ryu H., Kim T., Kim K., Ahn J.H., Nam T., Wang G., Ahn H.J.* Discharge Reaction Mechanism of Room-Temperature Sodium-Sulfur Battery with Tetraethylene Glycol Dimethyl ether Liquid Electrolyte // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. № 11. P. 5186–5190.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.109>
 28. *Qiang Z., Chen Y.M., Xia Y.F., Liang W.F., Zhu Y., Vogt B.D.* Ultra-Long Cycle Life, Low-Cost Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries Enabled by Highly Doped (n,s) Nanoporous Carbons // *Nano Energy*. 2017. V. 32. P. 59–66.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.018>
 29. *Wang Y.X., Yang J.P., Lai W.H., Chou S.L., Gu Q.F., Liu H.K., Zhao D.Y., Dou S.X.* Achieving High-Performance Room-Temperature Sodium Sulfur Batteries with S@Interconnected Mesoporous Carbon Hollow Nanospheres // *JACS*. 2016. V. 138. № 51. P. 16576–16579.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b08685>
 30. *Adelhelm P., Hartmann P., Bender C.L., Busche M., Eufinger C., Janek J.* From Lithium to Sodium: Cell Chemistry of Room Temperature Sodium-Air and Sodium-Sulfur Batteries // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2015. V. 6. P. 1016–1055.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.6.105>
 31. *Guo Q.B., Li S., Liu X.J., Lu H.C., Chang X.Q., Zhang H.S., Zhu X.H., Xia Q.Y., Yan C.L., Xia H.* Ultrastable Sodium-Sulfur Batteries without Polysulfides Formation Using Slit Ultramicropore Carbon Carrier // *Adv. Sci.* 2020. V. 7. № 11.
<https://doi.org/10.1002/advs.201903246>
 32. *Kumar D., Kanchan D.K., Kumar S., Mishra K.* Recent Trends on Tailoring Cathodes for Room-Temperature na-s Batteries // *Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 2. № 1. P. 117–129.
<https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.11.007>
 33. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Surf. Innov.* 2021. V. 9. № 2–3. P. 92–110.
<https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044>
 34. *Wenzel S., Metelmann H., Reiß C., Dürr A.K., Janek J., Adelhelm P.* Thermodynamics and Cell Chemistry of Room Temperature Sodium/Sulfur Cells with Liquid and Liquid/Solid Electrolyte // *J. Power Sources*. 2013. V. 243. P. 758–765.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.194>
 35. *Kim J.S., Ahn H.J., Kim I.P., Kim K.W., Ahn J.H., Park C.W., Ryu H.S.* The Short-Term Cycling Properties of na/pvdf/s Battery at Ambient Temperature // *J. Solid State Electrochem.* 2008. V. 12. № 7–8. P. 861–865.
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0504-8>
 36. *Liu D.Z., Li Z., Li X., Cheng Z.X., Yuan L.X., Huang Y.H.* Recent Advances in Cathode Materials for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *Chemphyschem*. 2019. V. 20. № 23. P. 3164–3176.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201900595>
 37. *Carter R., Oakes L., Douglas A., Muralidharan N., Cohn A.P., Pint C.L.* A Sugar-Derived Room-Temperature Sodium Sulfur Battery with Long Term Cycling Stability // *Nano Lett.* 2017. V. 17. № 3. P. 1863–1869.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05172>
 38. *Hu L., Lu Y., Zhang T.W., Huang T., Zhu Y.C., Qian Y.T.* Ultramicroporous Carbon through an Activation-Free Approach for li-s and na-s Batteries in Carbonate-Based Electrolyte // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. V. 9. № 16. P. 13813–13818.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b01387>
 39. *Wei S., Xu S., Agrawal A., Choudhury S., Lu Y., Tu Z., Ma L., Archer L.A.* A Stable Room-Temperature Sodium-Sulfur Battery // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. P. 11722.
<https://doi.org/10.1038/ncomms11722>
 40. *Du W.Y., Wu Y.K., Yang T.T., Guo B.S., Liu D.Y., Bao S.J., Xu M.W.* Rational Construction of rgo/vo2 Nanoflowers as Sulfur Multifunctional Hosts for Room Temperature na-s Batteries // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 379.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122359>
 41. *Xin S., Gu L., Zhao N.H., Yin Y.X., Zhou L.J., Guo Y.G., Wan L.J.* Smaller Sulfur Molecules Promise better Lithium-Sulfur Batteries // *JACS*. 2012. V. 134. № 45. P. 18510–18513.
<https://doi.org/10.1021/ja308170k>
 42. *Guo Q.B., Sun S., Kim K.I., Zhang H.S., Liu X.J., Yan C.L., Xia H.* A Novel One-Step Reaction Sodium-Sulfur Battery with High Areal Sulfur Loading on Hierarchical Porous Carbon Fiber // *Carbon Energy*. 2021. V. 3. № 3. P. 440–448.
<https://doi.org/10.1002/cey2.86>
 43. *Oakes L., Carter R., Pint C.L.* Nanoscale Defect Engineering of Lithium-Sulfur Battery Composite Cathodes for Improved Performance // *Nanoscale*. 2016. V. 8. № 46. P. 19368–19375.
<https://doi.org/10.1039/c6nr06332b>
 44. *Xiao F.P., Yang X.M., Wang H.K., Xu J., Liu Y.L., Yu D.Y.W., Rogach A.L.* Covalent Encapsulation of Sulfur in a Mof-Derived s, n-Doped Porous Carbon Host Realized via the Vapor-Infiltration Method Results in Enhanced Sodium-Sulfur Battery Perfor-

- mance // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. № 23. <https://doi.org/10.1002/aeam.202000931>
45. *Xin S., Yin Y.X., Guo Y.G., Wan L.J.* A High-Energy Room-Temperature Sodium-Sulfur Battery // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. № 8. P. 1261–1265. <https://doi.org/10.1002/adma.201304126>
 46. *Wei S.Y., Xu S.M., Agrawal A., Choudhury S., Lu Y.Y., Tu Z.Y., Ma L., Archer L.A.* A Stable Room-Temperature Sodium-Sulfur Battery // *Nat. Commun.* 2016. V. 7. 11722. <https://doi.org/10.1038/ncomms11722>
 47. *Wu H.B., Wei S.Y., Zhang L., Xu R., Hng H.H., Lou X.W.* Embedding Sulfur in Mof-Derived Microporous Carbon Polyhedrons for Lithium-Sulfur Batteries // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. № 33. P. 10804–10808. <https://doi.org/10.1002/chem.201301689>
 48. *Chen Y.M., Liang W.F., Li S., Zou F., Bhaway S.M., Qiang Z., Gao M., Vogt B.D., Zhu Y.* A Nitrogen Doped Carbonized Metal-Organic Framework for High Stability Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 32. P. 12471–12478. <https://doi.org/10.1039/c6ta04529d>
 49. *Mou J.R., Liu T., Li Y.J., Zhang W.J., Li M., Xu Y.T., Huang J.L., Liu M.L.* Hierarchical Porous Carbon Sheets for High-Performance Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries: Integration of Nitrogen-Self-Doping and Space Confinement // *J. Mater. Chem. A.* 2020. V. 8. № 46. P. 24590–24597. <https://doi.org/10.1039/d0ta08876e>
 50. *Zhang B.W., Liu Y.D., Wang Y.X., Zhang L., Chen M.Z., Lai W.H., Chou S.L., Liu H.K., Dou S.X.* In situ Grown s Nanosheets on cu Foam: An Ultrahigh Electroactive Cathode for Room-Temperature na-s Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 29. P. 24446–24450. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07615>
 51. *Zhang B.W., Sheng T., Wang Y.X., Chou S.L., Davey K., Dou S.X., Qiao S.Z.* Long-Life Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries by Virtue of Transition-Metal-Nanocluster-Sulfur Interactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. № 5. P. 1484–1488. <https://doi.org/10.1002/anie.201811080>
 52. *Ghosh A., Kumar A., Dos T., Chakraborty S., Kar M., MacFarlane D.R., Mitra S.* Lewis Acid-Base Interactions between Polysulfides and Boehmite Enables Stable Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 50. <https://doi.org/10.1002/adfm.202005669>
 53. *Mou J.R., Li Y.J., Liu T., Zhang W.J., Li M., Xu Y.T., Zhong L., Pan W.H., Yang C.H., Huang J.L., Liu M.L.* Metal-Organic Frameworks-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanocubes with Embedded co Nanoparticles as Efficient Sulfur Immobilizers for Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *Small Methods.* 2021. V. 5. № 8. 2100455. <https://doi.org/10.1002/smt.202100455>
 54. *Yang H.L., Zhou S., Zhang B.W., Chu S.Q., Guo H.P., Gu Q.F., Liu H.W., Lei Y.J., Konstantinov K., Wang Y.X., Chou S.L., Liu H.K., Dou S.X.* Architecting Freestanding Sulfur Cathodes for Superior Room-Temperature na-s Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. № 32. 2102280. <https://doi.org/10.1002/adfm.202102280>
 55. *Zhou J.H., Xu S.M., Yang Y.* Strategies for Polysulfide Immobilization in Sulfur Cathodes for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *Small.* 2021. V. 17. № 32. 2100057. <https://doi.org/10.1002/smll.202100057>
 56. *Ghosh A., Shukla S., Monisha M., Kumar A., Lochab B., Mitra S.* Sulfur Copolymer: A New Cathode Structure for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *ACS Energy Lett.* 2017. V. 2. № 10. P. 2478–2485. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00714>
 57. *Fan L., Ma R.F., Yang Y.H., Chen S.H., Lu B.A.* Covalent Sulfur for Advanced Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *Nano Energy.* 2016. V. 28. P. 304–310. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.056>
 58. *Wang J.L., Yang J., Nuli Y., Holze R.* Room Temperature na/s Batteries with Sulfur Composite Cathode Materials // *Electrochem. Commun.* 2007. V. 9. № 1. P. 31–34. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.08.029>
 59. *Hwang T.H., Jung D.S., Kim J.S., Kim B.G., Choi J.W.* One-Dimensional Carbon-Sulfur Composite Fibers for na-s Rechargeable Batteries Operating at Room Temperature // *Nano Lett.* 2013. V. 13. № 9. P. 4532–4538. <https://doi.org/10.1021/nl402513x>
 60. *Kim I., Kim C.H., Choi S.H., Ahn J.P., Ahn J.H., Kim K.W., Cairns E.J., Ahn H.J.* A Singular Flexible Cathode for Room Temperature Sodium/Sulfur Battery // *J. Power Sources.* 2016. V. 307. P. 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.035>
 61. *Zhu T.C., Dong X.L., Liu Y., Wang Y.G., Wang C.X., Xia Y.Y.* An All-Solid-State Sodium-Sulfur Battery Using a Sulfur/Carbonized Polyacrylonitrile Composite Cathode // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. № 7. P. 5263–5271. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00953>
 62. *Seong M., Kim H., Kim C., Lim H.S., Yoon D.K., Kim T.H., Ahn H.J.* Fabrication and Electrochemical Characterization of Sulfurized-Polyacrylonitrile Nanofiber Electrodes for na/s Batteries Using Various Polyacrylonitrile Solutions // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2020. V. 20. № 11. P. 7092–7095. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.18828>
 63. *Murugan S., Niesen S., Kappler J., Kuster K., Starke U., Buchmeiser M.R.* Ultra-Stable Cycling of High Capacity Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries Based On Sulfurated Poly(acrylonitrile) // *Batteries Supercaps.* <https://doi.org/10.1002/batt.202100125>
 64. *Kim H., Sadan M.K., Kim C., Jo J., Seong M., Cho K.-K., Kim K.-W., Ahn J.-H., Ahn H.-J.* Enhanced Reversible Capacity of Sulfurized Polyacrylonitrile Cathode for Room-Temperature na/s Batteries by Electrochemical Activation // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 426. 130787. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130787>
 65. *Zhang L.L., Zhang W.H., Zhu Z.Y., Huang Q.Q., Liu X.X., Zhang M.C., Pei W.B., Wu J.S.* Multi-Channel Sulfurized Polyacrylonitrile with Hollow Structure as Cathode for Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *J. Solid State Chem.* 2021. V. 301. 122359. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122359>

66. Yu X., Manthiram A. Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries with Liquid-Phase Sodium Polysulfide Catholytes and Binder-Free Multiwall Carbon Nanotube Fabric Electrodes // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. № 40. P. 22952–22959. <https://doi.org/10.1021/jp507655u>
67. Ceylan Cengiz E., Erdol Z., Sakar B., Aslan A., Ata A., Ozturk O., Demir-Cakan R. Investigation of the Effect of Using Al_2O_3 –Nafion Barrier on Room-Temperature Na – S Batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 28. P. 15120–15126. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04711>
68. Kumar A., Ghosh A., Roy A., Panda M.R., Forsyth M., MacFarlane D.R., Mitra S. High-Energy Density Room Temperature Sodium-Sulfur Battery Enabled by Sodium Polysulfide Catholyte and Carbon Cloth Current Collector Decorated with MnO_2 Nanoarrays // *Energy Stor. Mater.* 2019. V. 20. P. 196–202. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.031>
69. Yu X.W., Manthiram A. Na_2S -carbon Nanotube Fabric Electrodes for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. № 11. P. 4233–4237. <https://doi.org/10.1002/chem.201405344>
70. Wang C.L., Wang H., Hu X.F., Matios E., Luo J.M., Zhang Y.W., Lu X., Li W.Y. Frogspawn-Coral-Like Hollow Sodium Sulfide Nanostructured Cathode for High-Rate Performance Sodium-Sulfur Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2019. V. 9. № 5. 1803251. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803251>
71. Lee J., Kim J., Kim S., Jo C. A Review on Recent Approaches for Designing the SEI Layer on Sodium Metal Anodes // *Mater. Adv.* 2020. V. 1. № 9. P. 3143–3166. <https://doi.org/10.1039/d0ma00695e>
72. Eng A.Y.S., Kumar V., Zhang Y.W., Luo J.M., Wang W.Y., Sun Y.M., Li W.Y., Seh Z.W. Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries and Beyond: Realizing Practical High Energy Systems through Anode, Cathode, and Electrolyte Engineering // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. № 14. 2003493. <https://doi.org/10.1002/aenm.202003493>
73. Seh Z.W., Sun J., Sun Y., Cui Y. A Highly Reversible Room-Temperature Sodium Metal Anode // *ACS Cent Sci.* 2015. V. 1. № 8. P. 449–455. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00328>
74. Wei S., Choudhury S., Xu J., Nath P., Tu Z., Archer L.A. Highly Stable Sodium Batteries Enabled by Functional Ionic Polymer Membranes // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 12. 1605512. <https://doi.org/10.1002/adma.201605512>
75. Zhao X., Zhu Q., Xu S., Chen L., Zuo Z., Wang X.-M., Liu S., Zhang D. Fluoroethylene Carbonate as an Additive in a Carbonates-Based Electrolyte for Enhancing the Specific Capacity of Room-Temperature Sodium–Sulfur Cell // *J. Electroanal. Chem.* 2019. V. 832. P. 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.11.021>
76. Zhang B.W., Liu Y.D., Wang Y.X., Zhang L., Chen M.Z., Lai W.H., Chou S.L., Liu H.K., Dou S.X. In situ Grown s Nanosheets on Cu Foam: An Ultrahigh Electroactive Cathode for Room-Temperature Na – S Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 29. P. 24446–24450. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07615>
77. Komaba S., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Ito A., Ohsawa Y. Fluorinated Ethylene Carbonate as Electrolyte Additive for Rechargeable Na Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. № 11. P. 4165–4168. <https://doi.org/10.1021/am200973k>
78. Wu J., Liu J., Lu Z., Lin K., Lyu Y.-Q., Li B., Ciucci F., Kim J.-K. Non-Flammable Electrolyte for Dendrite-Free Sodium-Sulfur Battery // *Energy Stor. Mater.* 2019. V. 23. P. 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.045>
79. Xu X.F., Zhou D., Qin X.Y., Lin K., Kang F.Y., Li B.H., Shanmukaraj D., Rojo T., Armand M., Wang G.X. A Room-Temperature Sodium–Sulfur Battery with High Capacity and Stable Cycling Performance // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. 3870. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06443-3>
80. Zhao Y., Goncharova L.V., Lushington A., Sun Q., Yadedari H., Wang B.Q., Xiao W., Li R.Y., Sun X.L. Superior Stable and Long Life Sodium Metal Anodes Achieved by Atomic Layer Deposition // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 18. 1606663. <https://doi.org/10.1002/adma.201606663>
81. Wei S.Y., Choudhury S., Xu J., Nath P., Tu Z.Y., Archer L.A. Highly Stable Sodium Batteries Enabled by Functional Ionic Polymer Membranes // *Adv. Mater.* 2017. V. 29. № 12. 1605512. <https://doi.org/10.1002/adma.201605512>
82. Zhang J., Zhang G.X., Chen Z.S., Dai H.L., Hu Q.M., Liao S.J., Sun S.H. Emerging Applications of Atomic Layer Deposition for Lithium-Sulfur and Sodium-Sulfur Batteries // *Energy Stor. Mater.* 2020. V. 26. P. 513–533. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.025>
83. Zhao Y., Zhang L., Liu J., Adair K., Zhao F.P., Sun Y.P., Wu T.P., Bi X.X., Amine K., Lu J., Sun X.L. Atomic/Molecular Layer Deposition for Energy Storage and Conversion // *Chem. Soc. Rev.* 2021. V. 50. № 6. P. 3889–3956. <https://doi.org/10.1039/d0cs00156b>
84. Wang L., Wang T., Peng L., Wang Y., Zhang M., Zhou J., Chen M., Cao J., Fei H., Duan X., Zhu J., Duan X. The Promises, Challenges and Pathways to Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *Natl. Sci. Rev.* 2021. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwab050>
85. Zhao Y., Goncharova L.V., Zhang Q., Kaghazchi P., Sun Q., Lushington A., Wang B.Q., Li R.Y., Sun X.L. Inorganic–Organic Coating via Molecular Layer Deposition Enables Long Life Sodium Metal Anode // *Nano Lett.* 2017. V. 17. № 9. P. 5653–5659. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02464>
86. Kim Y.J., Lee H., Noh H., Lee J., Kim S., Ryou M.H., Lee Y.M., Kim H.T. Enhancing the Cycling Stability of Sodium Metal Electrodes by Building an Inorganic–Organic Composite Protective Layer // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. V. 9. № 7. P. 6000–6006. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14437>
87. Zhang D., Li B., Wang S., Yang S.B. Simultaneous Formation of Artificial SEI Film and 3d Host for Stable Metallic Sodium Anodes // *ACS Appl. Mater. In-*

- terfaces. 2017. V. 9. № 46. P. 40265–40272.
<https://doi.org/10.1021/acscami.7b12568>
88. Wang H., Wang C.L., Matios E., Li W.Y. Critical Role of Ultrathin Graphene Films with Tunable Thickness in Enabling Highly Stable Sodium Metal Anodes // *Nano Lett.* 2017. V. 17. № 11. P. 6808–6815.
<https://doi.org/10.1021/acsnanolett.7b03071>
 89. Luo W., Lin C.F., Zhao O., Naked M., Zhang Y., Rubloff G.W., Hu L.B. Ultrathin Surface Coating Enables the Stable Sodium Metal Anode // *Adv. Energy Mater.* 2017. V. 7. № 2. 1601526.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201601526>
 90. Xu Z.X., Yang J., Zhang T., Sun L.M., Nuli Y., Wang J.L., Hirano S. Stable Na Metal Anode Enabled by a Reinforced Multistructural SEI Layer // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. № 27. 1901924.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201901924>
 91. Lee D.-J., Park J.-W., Hasa I., Sun Y.-K., Scrosati B., Hassoun J. Alternative Materials for Sodium Ion–Sulphur Batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. № 17. P. 5256–5261.
<https://doi.org/10.1039/c3ta10241f>
 92. Yue J., Han F.D., Fan X.L., Zhu X.Y., Ma Z.H., Yang J., Wang C.S. High-Performance All-Inorganic Solid-State Sodium–Sulfur Battery // *Acs Nano.* 2017. V. 11. № 5. P. 4885–4891.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01445>
 93. Wang A.X., Hu X.F., Tang H.Q., Zhang C.Y., Liu S., Yang Y.W., Yang Q.H., Luo J.Y. Processable and Moldable Sodium–Metal Anodes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 39. P. 11921–11926.
<https://doi.org/10.1002/anie.201703937>
 94. Fang Y.J., Luan D.Y., Chen Y., Gao S.Y., Lou X.W. Rationally Designed Three-Layered Cu₂S@carbon@MoS₂ Hierarchical Nanoboxes for Efficient Sodium Storage // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 18. P. 7178–7183.
<https://doi.org/10.1002/anie.201915917>
 95. Воронаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Полимерные электролиты для металл-ионных аккумуляторов // *Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 10. С. 1132–1155.
<https://doi.org/10.1070/RCR4956>
 96. Gao J., Lowe M.A., Kiya Y., Abruña H.D. Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. № 50. P. 25132–25137.
<https://doi.org/10.1021/jp207714c>
 97. Yu X., Manthiram A. Performance Enhancement and Mechanistic Studies of Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries with a Carbon-Coated Functional Nafion Separator and a Na₂S/Activated Carbon Nanofiber Cathode // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. № 3. P. 896–905.
<https://doi.org/10.1021/acscemmater.5b04588>
 98. Колосицын В.С., Карасева Е.В., Сынг Д.Ю., Чо М.Д. Влияние природы эфиров на циклирование серного электрода в смешанных электролитах на основе сульфолана // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 12. С. 1452–1456.
 99. Yu X., Manthiram A. A Progress Report on Metal–Sulfur Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 39. 2004084.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202004084>
 100. Yim T., Park M.-S., Yu J.-S., Kim K.J., Im K.Y., Kim J.-H., Jeong G., Jo Y.-N., Woo S.-G., Kang K.-S., Lee I., Kim Y.-J. Effect of Chemical Reactivity of Polysulfide toward Carbonate-Based Electrolyte on the Electrochemical Performance of Li–S Batteries // *Electrochim. Acta.* 2013. V. 107. P. 454–460.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.039>
 101. Hayashi A., Noi K., Sakuda A., Tatsumisago M. Superionic Glass-Ceramic Electrolytes for Room-Temperature Rechargeable Sodium Batteries // *Nat. Commun.* 2012. V. 3. P. 856.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1843>
 102. Nagata H., Chikusa Y. An All-Solid-State Sodium–Sulfur Battery Operating at Room Temperature Using a High-Sulfur-Content Positive Composite Electrode // *Chem. Lett.* 2014. V. 43. № 8. P. 1333–1334.
<https://doi.org/10.1246/cl.140353>
 103. Tanibata N., Deguchi M., Hayashi A., Tatsumisago M. All-Solid-State Na/S Batteries with a Na₃PS₄ Electrolyte Operating at Room Temperature // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. № 12. P. 5232–5238.
<https://doi.org/10.1021/acscemmater.7b01116>
 104. An T., Jia H.H., Peng L.F., Xie J. Material and Interfacial Modification toward a Stable Room-Temperature Solid-State Na–S Battery // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. № 18. P. 20563–20569.
<https://doi.org/10.1021/acscami.0c03899>
 105. Song S.F., Duong H.M., Korsunsky A.M., Hu N., Lu L. A Na⁺ Superionic Conductor for Room-Temperature Sodium Batteries // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. 32330.
<https://doi.org/10.1038/srep32330>
 106. Oh J.A.S., He L.C., Plewa A., Morita M., Zhao Y., Sakamoto T., Song X., Zhai W., Zeng K.Y., Lu L. Composite NASICON (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) Solid-State Electrolyte with Enhanced Na⁺ Ionic Conductivity: Effect of Liquid Phase Sintering // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. V. 11. № 43. P. 40125–40133.
<https://doi.org/10.1021/acscami.9b14986>
 107. Yu X.W., Manthiram A. Sodium–Sulfur Batteries with a Polymer-Coated NASICON-Type Sodium-Ion Solid Electrolyte // *Mater.* 2019. V. 1. № 2. P. 439–451.
<https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.03.008>
 108. Armand M.B. Polymer Electrolytes // *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1986. V. 16. № 1. P. 245–261.
<https://doi.org/10.1146/annurev.ms.16.080186.001333>
 109. Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G., Sherstobitova E.A., Erkabaev A.M., Brezhestovskiy M.S., Bushkova O.V. Solid Polymer Electrolytes in a Poly(butadiene-acrylonitrile)–LiBr System // *Ionics.* 2017. V. 23. № 12. P. 3347–3363.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2149-z>
 110. Zhang Q.Q., Liu K., Ding F., Liu X.J. Recent Advances in Solid Polymer Electrolytes for Lithium Batteries // *Nano Res.* 2017. V. 10. № 12. P. 4139–4174.
<https://doi.org/10.1007/s12274-017-1763-4>
 111. Zhou D., Shanmukaraj D., Tkacheva A., Armand M., Wang G.X. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects // *Chem.* 2019.

- V. 5. № 9. P. 2326–2352.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.009>
112. *Bushkova O.V., Animitsa I.E., Lirova B.I., Zhukovsky V.M.* Lithium Conducting Solid Polymer Electrolytes Based on Polyacrylonitrile Copolymers: Ion Solvation and Transport Properties // *Ionics*. 1997. V. 3. № 5–6. P. 396–404.
<https://doi.org/10.1007/bf02375716>
 113. *Ge Z., Li J., Liu J.* Enhanced Electrochemical Performance of All-Solid-State Sodium-Sulfur Batteries by PEO-NaCF₃SO₃-MIL-53(al) Solid Electrolyte // *Ionics*. 2020. V. 26. № 4. P. 1787–1795.
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03513-9>
 114. *Park C.W., Ahn J.H., Ryu H.S., Kim K.W., Ahn H.J.* Room-Temperature Solid-State Sodium/Sulfur Battery // *Electrochem. Solid State Lett.* 2006. V. 9. № 3. P. A123–A125.
<https://doi.org/10.1149/1.2164607>
 115. *Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Евщик Е.Ю., Черняк А.В., Маринин А.А., Волков В.И., Кулова Т.Л.* Новые сетчатые гель-электролиты состава диакрилат полиэтиленгликоля-LiBF₄-1-бутил-3-метилимидазол-ий тетрафторборат с введением алкиленкарбонатов: механизм ионного транспорта и свойства // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. № 5. С. 489–496.
<https://doi.org/10.7868/S0424857015050199>
 116. *Mauger A., Julien C.M., Paoletta A., Armand M., Zaghbi K.* Building better Batteries in the Solid State: A Review // *Materials*. 2019. V. 12. № 23. 3892.
<https://doi.org/10.3390/ma12233892>
 117. *Kumar D., Kanchan D.K.* Dielectric and Electrochemical Studies on Carbonate Free Na-Ion Conducting Electrolytes for Sodium-Sulfur Batteries // *J. Energy Storage*. 2019. V. 22. P. 44–49.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2019.01.020>
 118. *Qiao L.X., Judez X., Rojo T., Armand M., Zhang H.* Polymer Electrolytes for Sodium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167. № 7. 070534.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7aa0>
 119. *Lonchakova O.V., Semenikhin O.A., Zakharkin M.V., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G., Antipov E.V.* Efficient Gel-Polymer Electrolyte for Sodium-Ion Batteries Based on Poly(acrylonitrile-co-methyl Acrylate) // *Electrochim. Acta*. 2020. V. 334. 135512.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135512>
 120. *Lim D.H., Agostini M., Ahn J.H., Matic A.* An Electrospun Nanofiber Membrane as Gel-Based Electrolyte for Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *Energy Technol.* 2018. V. 6. № 7. P. 1214–1219.
<https://doi.org/10.1002/ente.201800170>
 121. *Kumar D., Suleman M., Hashmi S.A.* Studies on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) Based Gel Electrolyte Nanocomposite for Sodium-Sulfur Batteries // *Solid State Ionics*. 2011. V. 202. № 1. P. 45–53.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.09.001>
 122. *Singh R., Maheshwaran C., Kanchan D.K., Mishra K., Singh P.K., Kumar D.* Ion-Transport Behavior in Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether Incorporated Sodium Ion Conducting Polymer Gel Electrolyte Membranes Intended for Sodium Battery Application // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 336. 116594.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116594>
 123. *Syali M.S., Mishra K., Kanchan D.K., Kumar D.* Studies on a Novel Na⁺ Superionic Conducting Polymer Gel Cocktail Electrolyte Membrane Immobilizing Molecular Liquid Mixture of Carbonates, Tetraglyme and Ionic Liquid // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 341. 116922.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116922>
 124. *Eshetu G.G., Armand M., Scrosati B., Passerini S.* Energy Storage Materials Synthesized from Ionic Liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 49. P. 13342–13359.
<https://doi.org/10.1002/anie.201405910>
 125. *Eshetu G.G., Elia G.A., Armand M., Forsyth M., Komaba S., Rojo T., Passerini S.* Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. № 20. 2000093.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202000093>
 126. *Zhang H., Li C.M., Piszcz M., Coya E., Rojo T., Rodriguez-Martinez L.M., Armand M., Zhou Z.B.* Single Lithium-Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes: Advances and Perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 3. P. 797–815.
<https://doi.org/10.1039/c6cs00491a>
 127. *Di Nato V., Bettiol M., Bassetto F., Boaretto N., Negro E., Lavina S., Bertasi F.* Hybrid Inorganic-Organic Nanocomposite Polymer Electrolytes Based on Nafion and Fluorinated tio₂ for Pemfcs // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. № 7. P. 6169–6181.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.131>
 128. *Lemay N., Mikhaylin S., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* How Demineralization Duration by Electrodialysis under High Frequency Pulsed Electric Field Can be the Same as in Continuous Current Condition and that for better Performances? // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 603. 117878.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.117878>
 129. *Филиппов С.П., Ярославцев А.Б.* Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // *Успехи химии*. 2021. Т. 90. № 6. С. 627–643.
<https://doi.org/10.1070/RCR5014>
 130. *Achoh A.R., Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Sharafan M.V., Yaroslavtsev A.B.* Electrochemical Properties and Selectivity of Bilayer Ion-Exchange Membranes in Ternary Solutions of Strong Electrolytes // *Membr. Technol.* 2021. V. 3. № 1. P. 52–71.
<https://doi.org/10.1134/s2517751621010029>
 131. *Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Lesnichaya V.A., Karelin A.I., Dobrovolsky Y.A.* Study of the Transport of Alkali Metal Ions in a Nonaqueous Polymer Electrolyte Based on Nafion // *Solid State Ionics*. 2017. V. 300. P. 26–31.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.017>
 132. *Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М.* Неводный полимерный электролит на основе Li-Нафiona. Квантово-химическое моделирование // *Журн. неорганической химии*. 2017. Т. 62. № 8. С. 1061–1067.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17080074>
 133. *Pan Q.Y., Li Z., Zhang W.C., Zeng D.L., Sun Y.B., Cheng H.S.* Single Ion Conducting Sodium Ion Batteries Enabled by a Sodium Ion Exchanged Poly(bis(4-carbonyl benzene sulfonyl)imide-co-2,5-diamino benzenesulfonic acid) Polymer Electrolyte // *Sol-*

- id State Ionics. 2017. V. 300. P. 60–66.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.12.001>
134. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Solvation and Sodium Conductivity of Non-aqueous Polymer Electrolytes Based on Nafion-117 Membranes and Polar Aprotic Solvents // *Solid State Ionics*. 2018. V. 324. P. 28–32.
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.06.002>
 135. Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Conductivity of Nafion-117 Membranes Intercalated by Polar Aprotic Solvents // *Ionics*. 2018. V. 24. № 6. P. 1685–1692.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2333-1>
 136. Li Z., Lu W.H., Zhang N., Pan Q.Y., Chen Y.Z., Xu G.D., Zeng D.L., Zhang Y.F., Cai W.W., Yang M., Yang Z.H., Sun Y.B., Ke H.Z., Cheng H.S. Single Ion Conducting Lithium Sulfur Polymer Batteries with Improved Safety and Stability // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. № 29. P. 14330–14338.
<https://doi.org/10.1039/c8ta04619k>
 137. Voropaeva D., Novikova S., Xu T.W., Yaroslavtsev A. Polymer Electrolytes for LIBs Based on Perfluorinated Sulfocationic Nafion-117 Membrane and Aprotic Solvents // *J. Phys. Chem. B*. 2019. V. 123. № 48. P. 10217–10223.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08555>
 138. Зюбина Т.С., Сангинов Е.А., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А., Волохов В.М., Ключарев В.В., Букун Н.Г. Полимерный электролит на основе мембраны нафийон, пластифицированной диметилсульфоксидом, и особенности транспорта в нем ионов щелочных металлов. Квантово-химическое моделирование // *Журн. неорг. химии*. 2020. Т. 65. № 3. С. 360–372.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20030204>
 139. Istomina A.S., Yaroslavtseva T.V., Reznitskikh O.G., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V. Li-Nafion Membrane Plasticised with Ethylene Carbonate/Sulfolane: Influence of Mixing Temperature on the Physicochemical Properties // *Polymers*. 2021. V. 13. № 7.
<https://doi.org/10.3390/polym13071150>
 140. Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R., Istomina A.S., Evshchik E.Y., Reznitskikh O.G., Yaroslavtseva T.V., Melnikova T.I., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V. Lithiated Nafion Plasticised by a Mixture of Ethylene Carbonate and Sulfolane // *Electrochim. Acta*. 2021. V. 373.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137914>
 141. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B. Permselectivity and Ion-Conductivity of Grafted Cation-Exchange Membranes Based on UV-Oxidized Polymethylpenten and Sulfonated Polystyrene // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 207. P. 329–335.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.041>
 142. Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.R., Loza N.V., Shkirskaya S.A., Hegman N., Pungor A. Perfluorinated Nanocomposite Membranes Modified by Polyaniline: Electrotransport Phenomena and Morphology // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. № 8. P. 2342–2352.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.048>
 143. Porozhnyy M., Huguet P., Cretin M., Safronova E., Nikonenko V. Mathematical Modeling of Transport Properties of Proton-Exchange Membranes Containing Immobilized Nanoparticles // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 34. P. 15605–15614.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.057>
 144. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes // *Membranes*. 2021. V. 11. № 3. 198.
<https://doi.org/10.3390/membranes11030198>
 145. Porozhnyy M.V., Shkirskaya S.A., Butylskii D.Y., Dotsenko V.V., Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B., Deabate S., Huguet P., Nikonenko V.V. Physicochemical and Electrochemical Characterization of Nafion-Type Membranes with Embedded Silica Nanoparticles: Effect of Functionalization // *Electrochim. Acta*. 2021. V. 370. 137689.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137689>
 146. Quartarone E., Mustarelli P. Electrolytes for Solid-State Lithium Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. № 5. P. 2525–2540.
<https://doi.org/10.1039/c0cs00081g>
 147. Cheng X.L., Pan J., Zhao Y., Liao M., Peng H.S. Gel Polymer Electrolytes for Electrochemical Energy Storage // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. № 7.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201702184>
 148. Wang Y., Travas-Sejdic J., Steiner R. Polymer Gel Electrolyte Supported with Microporous Polyolefin Membranes for Lithium Ion Polymer Battery // *Solid State Ionics*. 2002. V. 148. № 3–4. P. 443–449.
[https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00085-1](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00085-1)
 149. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A. Selectivity of Transport Processes in Ion-Exchange Membranes: Relationship with the Structure and Methods for Its Improvement // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 15. 5517.
<https://doi.org/10.3390/ijms21155517>
 150. Yu X., Manthiram A. Ambient-Temperature Sodium-Sulfur Batteries with a Sodiated Nafion Membrane and a Carbon Nanofiber-Activated Carbon Composite Electrode // *Adv. Energy Mater.* 2015. V. 5. № 12. 1500350.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201500350>
 151. Bauer I., Kohl M., Althues H., Kaskel S. Shuttle Suppression in Room Temperature Sodium-Sulfur Batteries Using Ion Selective Polymer Membranes // *Chem Commun.* 2014. V. 50. № 24. P. 3208–3210.
<https://doi.org/10.1039/c4cc00161c>
 152. Wenzel S., Leichtweiss T., Weber D.A., Sann J., Zeier W.G., Janek J. Interfacial Reactivity Benchmarking of the Sodium Ion Conductors Na₃PS₄ and Sodium Beta-Alumina for Protected Sodium Metal Anodes and Sodium All-Solid-State Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. № 41. P. 28216–28224.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b10119>
 153. Ren Y.X., Jiang H.R., Zhao T.S., Zeng L., Xiong C. Remedies of Capacity Fading in Room-Temperature Sodium-Sulfur Batteries // *J. Power Sources*. 2018. V. 396. P. 304–313.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.056>

УДК 666.3:542.06:546.01'05'41

СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФАЗ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ БИОКЕРАМИКИ

© 2022 г. И. И. Преображенский¹, *, В. И. Путияев¹¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: preo.ilya@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021 г.

После доработки 09.01.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2022 г.

В работе исследованы фазовые превращения двойных фосфатов магния-натрия $Mg_4Na(PO_4)_3$ и $MgNa(PO_4)_3$ системы $Mg_4NaPO_4-Mg_3(PO_4)_2$ с использованием термического анализа и РФА. Оптимальными условиями для получения однофазного $MgNa(PO_4)_3$ являются твердофазный метод с термообработкой при 900°C и дополнительный обжиг при 600°C, что связано с полиморфными превращениями фазы при температурах 893 и 727°C. Уточнен полиморфизм Mg_4NaPO_4 , отмечены полиморфное превращение при 1025°C и инконгруэнтное разложение при 1141°C. Синтезированные соединения могут служить основой для дальнейшего получения биокерамических материалов для остеопластики.

Ключевые слова: фосфаты магния, ортофосфат магния, остеопластика, биокерамика**DOI:** 10.31857/S0002337X22030125

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к созданию новых биоматериалов обусловлен тем, что миллионы людей сталкиваются с дефектами костей [1]. В последнее время применение искусственного костного имплантата на основе биоматериалов становится привлекательным подходом для лечения дефектов костей [2]. Для изготовления таких имплантатов возможно применение широкого спектра материалов: от композитов [3–5] до биокерамики и биоцементов [6, 7]. Из-за химического сходства с минеральной фазой кости предпочтение отдается синтетическим материалам на основе фосфатов кальция [8, 9]. Фосфаты магния могут рассматриваться как аналоги фосфатов кальция в биомедицинской области, в частности в ортопедии [10]. Это может быть обусловлено важной ролью магния в функционировании организма [11], поскольку ион магния оказывает влияние на регуляцию кальциевых и натриевых ионных каналов, на стимулирование роста и пролиферацию клеток [12].

В данной работе в качестве перспективных исходных фаз для дальнейшего получения биокерамики использовали фосфаты магния. Идея применения именно фосфатов магния для создания разлагаемых в биологической среде имплантатов по сравнению с фосфатами кальция связана с рядом преимуществ:

– большей резорбируемостью фосфатов магния по сравнению с фосфатами кальция, которая обусловлена большим энтальпийным вкладом в гидратацию катиона;

– магний может легко заменить кальций в минералах организма из-за их химического сходства, нехватка магния в организме негативно влияет на рост костной ткани [13];

– фосфаты магния обладают большей энергией кристаллической решетки, в результате чего возможно получения керамических материалов с большей прочностью [14];

– присутствие ионов Mg^{2+} в минералах костей и жидкости организма может влиять на минеральный обмен костей, смещая равновесие в сторону образования нативной костной ткани, в то время как большое количество ионов кальция, высвобождающихся при деградации, может негативно влиять на организм [15].

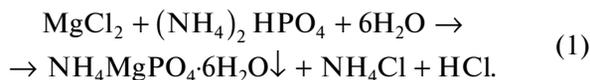
Таким образом, включение магния в биокерамику и биокомпозиты может играть важную роль во взаимодействии костной ткани и кости, приводя к развитию тканей *de novo*. Несмотря на большой интерес к легированию биокерамики на основе фосфатов кальция магнием [16], в литературе этой проблеме удалено мало внимания [17, 18], что делает актуальным изучение и разработку новых биоматериалов на основе фосфатов магния. Исследование фазовых превращений в ука-

занный системе позволит установить температуры полиморфных переходов, которые могут вести к положительному изменению объема и к растрескиванию керамики.

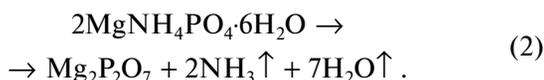
Целью данной работы явились поиск оптимальных условий получения двойных фосфатов магния-натрия (исходные компоненты, температура и продолжительность обжига) и исследование фазовых превращений в соединениях двойной системы $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$ в качестве перспективных материалов для изготовления биокерамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Для получения пирофосфата магния $Mg_2P_2O_7$ (М2Р) готовили струвит (гексагидрат двойного фосфата магния-аммония $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$) путем осаждения из водных растворов солей [19]. В синтезе использовали $(NH_4)_2HPO_4$ (“х. ч.”) и $MgCl_2$ (“х. ч.”). Синтез струвита проводили по реакции



Полученный осадок сушили на воздухе в течение нескольких дней. Пирофосфат магния получали термическим разложением струвита при $1100^\circ C$ в течение 6 ч по реакции



Для синтеза ортофосфата магния $Mg_3(PO_4)_2$ (М3Р) использовали MgO и $Mg_2P_2O_7$ (полученный согласно предыдущему пункту). MgO получали при обжиге карбоната магния $MgCO_3$ (“х. ч.”) при $600^\circ C$ в течение 3 ч. Рассчитанные навески исходных порошков помещали в барабан из стабилизированного диоксида циркония и проводили гомогенизацию и механическую активацию смеси в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 мин со скоростью 500 об./мин. Для помола использовали шары из диоксида циркония с диаметром 1 мм, соотношение материал : шары составляло 1 : 10. В качестве жидкой среды использовали ацетон $((CH_3)_2CO$ “х. ч.”) для увеличения эффективности помола и гомогенизации. После сушки на воздухе продукт подвергали обжигу при температуре $1100^\circ C$ в течение 12 ч. Синтез проводили по реакции

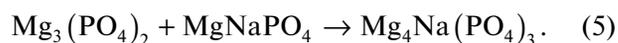


В качестве исходных реагентов для получения двойного фосфата магния-натрия $MgNaPO_4$ (МNa) использовали ранее синтезированный пирофосфат магния и Na_2CO_3 (“х. ч.”). Синтез осуществляли твердофазным методом по реакции



Полученный порошок сушили на воздухе, а затем проводили серию обжигов в муфельной печи Nabertherm (Германия) в интервале температур от 500 до $1000^\circ C$ с различными временами выдержки для поиска оптимальных условий синтеза фазы МNa.

Для получения двойного ортофосфата магния-натрия $Mg_4Na(PO_4)_3$ (М4Na) твердофазным методом использовали полученные $MgNaPO_4$ и $Mg_3(PO_4)_2$. Синтез проводили по реакции



После сушки полученного порошка на воздухе проводили обжиги в интервале температур от 900 до $1100^\circ C$ в течение 10 ч.

Методы исследования образцов. Для изучения фазового состава полученных порошков фосфатов магния использовали рентгеновский дифрактометр Rigaku D/Max2500 с вращающимся анодом (Япония) (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $2\theta = 2^\circ - 70^\circ$, шаг 0.02°). Съемку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPow (база данных ICDD PDF-2).

Для исследования микроструктуры полученных порошков фосфатов магния использовали растровый электронный микроскоп (РЭМ) с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Образцы наклеивали на медную подложку при помощи проводящего углеродного скотча. В процессе съемки проводили напыление образцов слоем хрома (10–15 нм) для предотвращения их зарядки (напылительная установка Quorum Technologies QT-150T ES, Великобритания). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 2–21 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до $50000\times$ при использовании детектора типа SE2.

Для оценки поведения материалов при нагревании и исследования фазовых равновесий в исследуемой системе проводили термический анализ с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) в интервале температур от 25 до $1400^\circ C$ со скоростью нагрева $5^\circ C/\text{мин}$ на воздухе. Для измерения использовали алундовые тигли. Для этого готовили таблетки из исследуемых составов и обжигали при $800^\circ C$ в течение 48 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первой стадией синтеза пирофосфата магния является получение растворным методом струвита $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ из смеси хлорида магния и гидрофосфата аммония. Согласно фазовому анализу, в результате синтеза был получен однофазный образец (карта ICDD 15-762). После прокаливании струвита при $1100^\circ C$ в течение 6 ч происходит образование фазы пирофосфата маг-

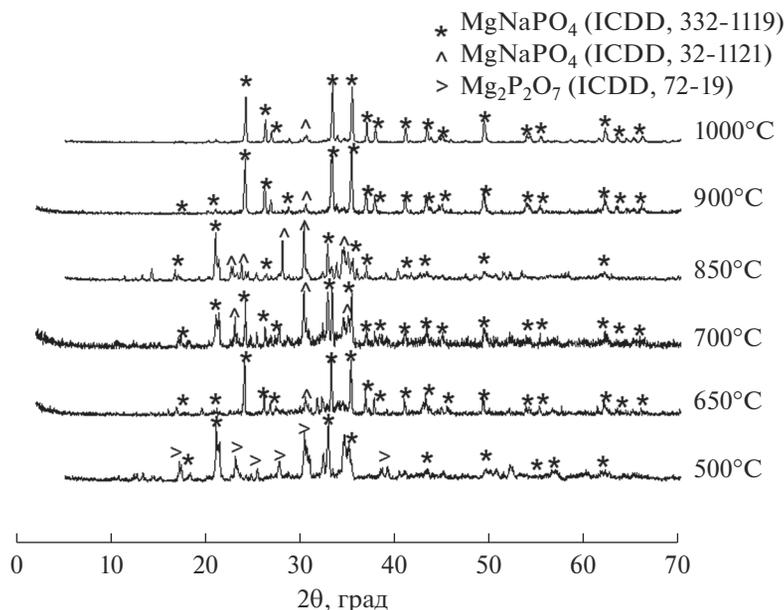


Рис. 1. Дифрактограммы порошков смеси $Mg_2P_2O_7$ и Na_2CO_3 , обожженных при различных температурах в течение 10 ч.

ния, которая тоже характеризуется отсутствием примесей (карта ICDD 72-19). Образование пирофосфата магния проходит через три стадии разложения струвита, включающие дегидратацию, удаление ионов аммония и поликонденсацию ньюберита $MgHPO_4$ [20]:



Для синтеза ортофосфата магния использовали смеси на основе синтезированных пирофосфата магния и оксида магния (карта ICDD 45-946). После термообработки гомогенизированной смеси при $1100^\circ C$ в течение 12 ч образуется однофазный образец ортофосфата магния (карта ICDD 35-134). Описанные методы получения пирофосфата и ортофосфата магния были выбраны в связи с отсутствием побочных продуктов и простотой осуществления.

В качестве промежуточной фазы для получения двойного ортофосфата магния-натрия $M4Na$ является двойной ортофосфат магния-натрия MNa . В работе исследовался синтез двойного фосфата магния-натрия из Na_2CO_3 и $M2P$, причем данное соединение ранее не удавалось получить однофазным [21].

Возможными причинами неудачи могли являться слишком высокие температуры проведения твердофазного синтеза ($1000^\circ C$). В случае синтезов из раствора получаются крупные кристаллогидраты двойного фосфата магния-натрия [22], однако в растворе также присутствовали примеси и не удавалось осадить однофазный образец, что не позволяет использовать его в каче-

стве прекурсора для изготовления соответствующей керамики.

Гомогенная смесь исходных реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении, полученная в планетарной мельнице, обжигалась в муфельной печи в диапазоне температур от 500 до $1000^\circ C$ в течение 10 ч (рис. 1).

Согласно полученным данным рентгенофазового анализа, оптимальной температурой обжига является $900^\circ C$. В случае обжига при $500^\circ C$ наблюдаются пики пирофосфата магния, что свидетельствует о неполноте протекания реакции. Также отмечены пики, отнесенные к примеси MNa , находящейся в другой полиморфной модификации (карта ICDD 32-1121), причем ее количество увеличивается при повышении температуры обжига, что может быть связано с термической неустойчивостью соединения и его полиморфным переходом при температурах выше $900^\circ C$.

С целью уменьшения количества примеси, связанной с другой полиморфной модификацией MNa , проводилось изучение разных режимов обжига при $900^\circ C$ с последующим дополнительным обжигом и закалкой нужной полиморфной модификации (рис. 2).

Наименьшее количество примеси наблюдается в случае дополнительного обжига при $600^\circ C$ в течение 10 ч. Увеличение времени второго обжига при $650^\circ C$ до 48 ч не ведет к значительным изменениям в фазовом составе. При повышении температуры второго обжига до 700 и $750^\circ C$ наблюдается увеличение количества примесной фазы, особенно при $700^\circ C$, что может быть связано с близостью температуры с полиморфным переходом.

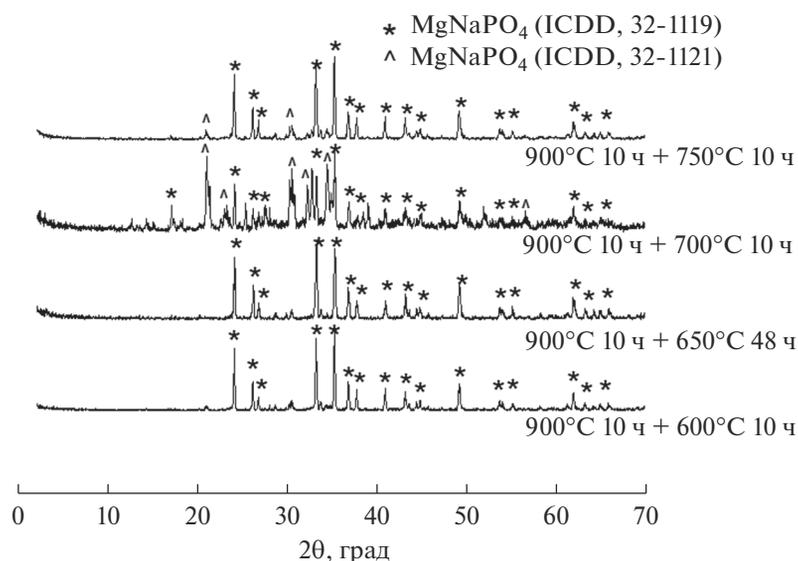


Рис. 2. Дифрактограммы порошков смеси $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и Na_2CO_3 , обожженных при температуре 900°C с дополнительным обжигом.

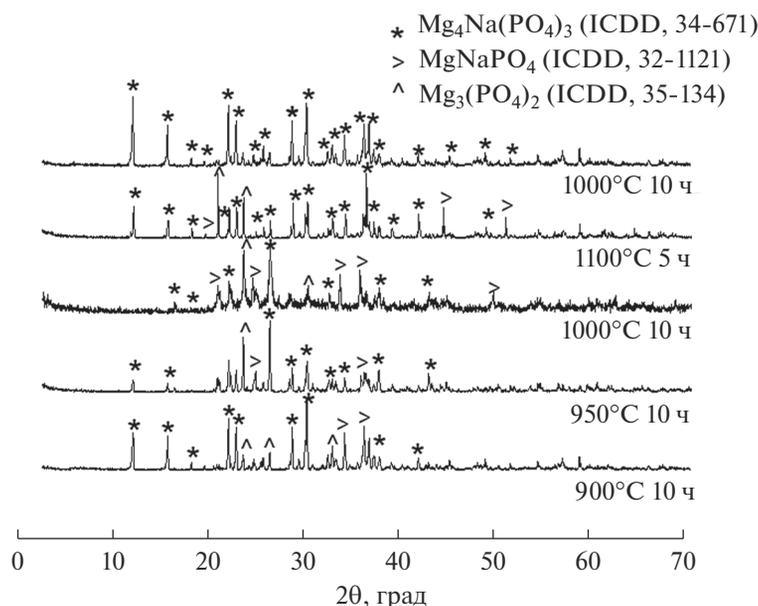


Рис. 3. Дифрактограммы порошков смеси MgNaPO_4 и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, обожженных при различных температурах.

В процессе работы были изучены условия синтеза фазы M_4Na из смеси MNa и M_3P , взятых в стехиометрическом соотношении. Показано, что оптимальной температурой термообработки является 1100°C с выдержкой 10 ч, при которой получается однофазный образец (рис. 3). При меньшем времени выдержки наблюдается наличие пиков исходных веществ – MNa и $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, что связано с неполным прохождением твердофазной реакции.

Для изучения полиморфизма MNa и M_4Na проводился термический анализ (рис. 4). По результатам термического анализа, для MNa наблюдаются два эндотермических эффекта при охлаждении: при 727 и при 893°C. Данные эффекты можно связать с полиморфными переходами исследуемого соединения, которые можно условно обозначить как α и β соответственно. Переход соединения в другие полиморфные модификации можно объяснить невозможностью синтеза чистой фазы при температурах выше 900°C и появ-

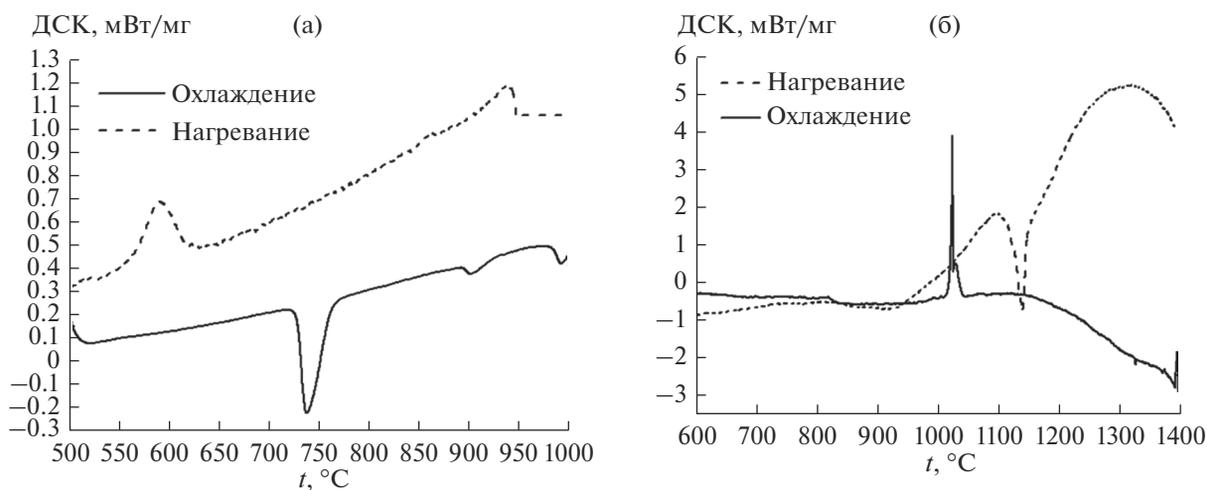


Рис. 4. Результаты термического анализа для $MgNaPO_4$ (а) и $Mg_4Na(PO_4)_3$ (б).

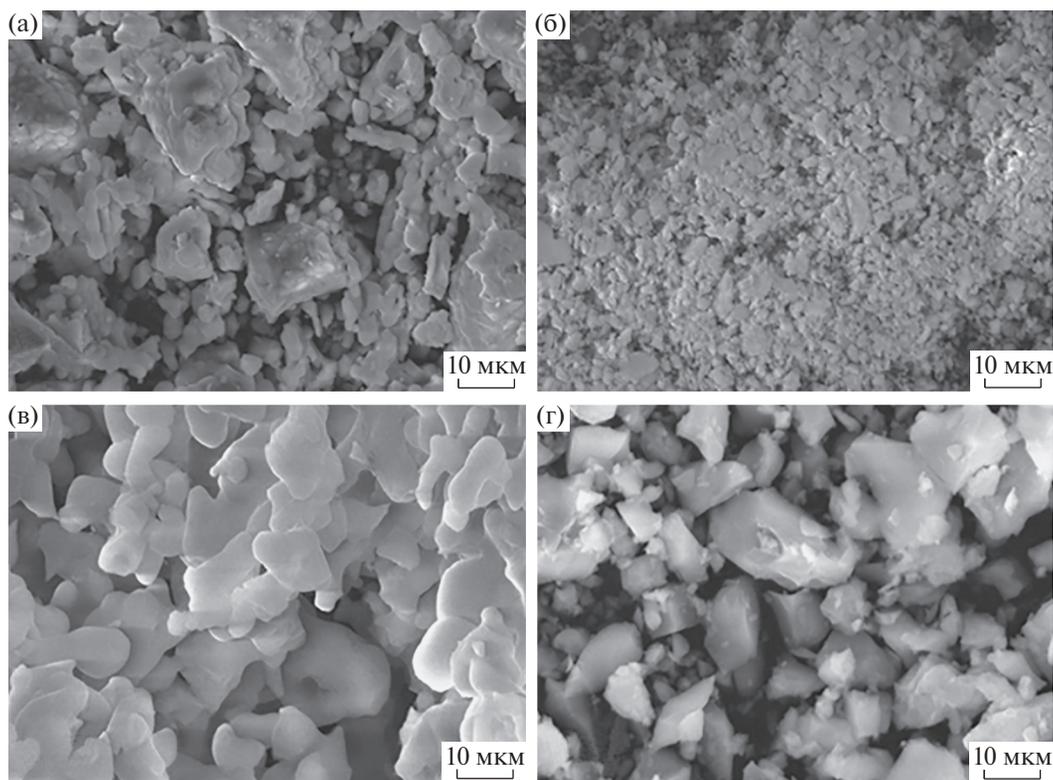


Рис. 5. Микроструктура синтезированных порошков на основе $Mg_2P_2O_7$ (а), $Mg_3(PO_4)_2$ (б), $MgNaPO_4$ (в), $Mg_4Na(PO_4)_3$ (г).

лением полиморфной модификации при дополнительном обжиге (при 700 °C). По значительному переохлаждению первого эффекта при 727 °C можно предположить, что этот переход является заторможенным реконструктивным переходом, что вызовет увеличение объема и возможное растрескивание материала при изготовлении керамики. Второй эффект (при 893 °C) характеризуется малыми величинами переохлаждения, что может свидетельствовать о переходе типа упорядочения.

В литературе практически нет данных касательно полиморфизма $Mg_4Na(PO_4)_3$. Согласно работе [23], двойной ортофосфат магния-натрия плавится инконгруэнтно при температуре 1165 °C с образованием $Mg_3(PO_4)_2$ и жидкости, при этом наблюдается полиморфный переход при 1005 °C. Для M4Na характерно наличие экзоэффекта при $t = 1025$ °C при охлаждении и эндоэффекта при $t = 1141$ °C в случае нагревания (рис. 4б), что можно связать с ин-

Таблица 1. Средний размер частиц порошков фосфатов магния по данным РЭМ

Шифр	d_{cp} , мкм
M2P	15 ± 2
M3P	12 ± 1
MNa	20 ± 3
M4Na	18 ± 1

конгруэнтным плавлением полученной фазы. Согласно данным термического анализа, полиморфный переход M4Na претерпевает при 1025°C.

Для исследования морфологии частиц синтезированные порошки фосфатов магния исследованы на РЭМ (рис. 5).

Микроструктура порошка пирофосфата магния характеризуется частицами неправильной формы, что можно связать с процессами его получения из струвита, включающими обезвоживание и удаление ионов аммония. Частицы MNa имеют слоистую морфологию, в то время как для фазы M4Na характерно образование частиц неправильной формы. По данным РЭМ была проведена оценка среднего размера частиц (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия синтеза двойного фосфата магния-натрия и двойного ортофосфата магния-натрия, которые, согласно литературе, не удавалось получить однофазными. Оптимальным для $MgNaPO_4$ с минимальным количеством примеси является синтез при 900°C в течение 10 ч с последующим дополнительным обжигом при 600°C, что связано с образованием примесной фазы другой полиморфной модификации α , наиболее интенсивные пики которой наблюдаются при 700°C. Для синтеза $Mg_4Na(PO_4)_3$ оптимальными условиями обжига являются температура 1100°C и продолжительность 10 ч, поскольку при более низких температурах и меньшем времени обжига наблюдаются рефлексы исходных реагентов.

Изучен полиморфизм двойных фосфатов магния-натрия. $MgNaPO_4$ претерпевает два полиморфных превращения – при 727 и 893°C, что объясняет невозможность получения однофазного соединения в процессе обжига при указанных температурах. Переход при 727°C является реконструктивным, что может привести к растрескиванию керамики. По результатам ДСК, фаза $Mg_4Na(PO_4)_3$ обладает полиморфным переходом при 1025°C и инконгруэнтно разлагается при 1141°C.

Полученные порошки на основе двойного ортофосфата магния-натрия могут быть перспективны для дальнейшего изготовления биокерамики для регенерации поврежденных участков костной ткани.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mailoo V.J., Srinivas V., Turner J., Fraser W.D.* Beware of Bone Pain with Bisphosphonates // *BMJ Case Rep. CP.* 2019. V. 12. № 3. P. e225385. <https://doi.org/10.1136/bcr-2018-225385>
2. *Benwood C., Chrenek J., Kirsch R.L., Masri N.Z., Richards H., Teetzen K., Willerth S.M.* Natural Biomaterials and Their Use as Bioinks for Printing Tissues // *Bioengineering.* 2021. V. 8. № 2. P. 27. <https://doi.org/10.3390/bioengineering8020027>
3. *Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И.* Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брушитом и октакальциевым фосфатом // *Изв. АН. Сер. хим.* 2020. № 8. С. 1601–1603. <https://elibrary.ru/item.asp?id=43862779>
4. *Debons N., Matsumoto K., Hirota N., Coradin T., Aimé C.* Magnetic Field Alignment, a Perspective in the Engineering of Collagen-Silica Composite Biomaterials // *Biomolecules.* 2021. V. 11. № 5. P. 749. <https://doi.org/10.3390/biom11050749>
5. *Преобразженский И.И., Тихонов А.А., Евдокимов П.В., Шibaev A.V., Путляев В.И.* DLP Printing of Hydrogel/Calcium Phosphate Composites for the Treatment of Bone Defects // *Open Ceram.* 2021. V. 6. P. 100115. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100115>
6. *Lu F., Wu R., Shen M., Xie L., Liu M., Li Y. et al.* Rational Design of Bioceramic Scaffolds with Tuning Pore Geometry by Stereolithography: Microstructure Evaluation and Mechanical Evolution // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2021. V. 41. № 2. P. 1672–1682. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.002>
7. *Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Преобразженский И.И., Мамин Г.В., Davidova G.A., Agafonova N.V. et al.* Improved Cytocompatibility and Antibacterial Properties of Zinc-Substituted Brushite Bone Cement Based on β -Tricalcium Phosphate // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2021. V. 32. № 9. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06575-x>
8. *Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А.* Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070052>
9. *Es-saddik M., Laasri S., Taha M., Laghzizil A., Guidara A., Chaari K. et al.* Effect of the Surface Chemistry on the Stability and Mechanical Properties of the Zirconia-Hydroxyapatite Bioceramic // *Surf. Interface.* 2021. V. 23. P. 100980. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2021.100980>
10. *Yazdimamaghani M., Razavi M., Vashae D., Tayebi L.* Development and Degradation Behavior of Magnesium Scaffolds Coated with Polycaprolactone for Bone Tissue Engineering // *Mater. Lett.* 2014. V. 132. P. 106–110. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.06.036>
11. *Wolf F.I., Cittadini A.* Chemistry and Biochemistry of Magnesium // *Mol. Aspects Med.* 2003. V. 24. № 1. P. 3–9. [https://doi.org/10.1016/s0098-2997\(02\)00087-0](https://doi.org/10.1016/s0098-2997(02)00087-0)

12. *Jahnen-Dechent W., Ketteler M.* Magnesium Basics // Clin. Kidney J. 2012. V. 5. P. i3–i14.
<https://doi.org/10.1093/ndtplus/sfr163>
13. *Rude R.K., Gruber H.E., Wei L.Y., Frausto A., Mills B.G.* Magnesium Deficiency: Effect on Bone and Mineral Metabolism in the Mouse // Calcif. Tissue Int. 2003. V. 72. № 1. P. 32–41.
<https://doi.org/10.1007/s00223-001-1091-1>
14. *Xue W., Dahlquist K., Banerjee A., Bandyopadhyay A., Bose S.* Synthesis and Characterization of Tricalcium Phosphate with Zn and Mg Based Dopants // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2008. V. 19. № 7. P. 2669–2677.
<https://doi.org/10.1007/s10856-008-3395-4>
15. *Morelli M.B., Santulli G., Gambardella J.* Calcium Supplements: Good for the Bone, Bad for the Heart? A Systematic Updated Appraisal // Atherosclerosis. 2020. V. 296. P. 68–73.
<https://doi.org/10.1016/j.atherosclerosis.2020.01.008>
16. *Massit A., El Yacoubi A., Kholtei A., El Idrissi B.C.* XRD and FTIR Analysis of Magnesium Substituted Tricalcium Calcium Phosphate Using a Wet Precipitation Method // Biointerface. Res. Appl. Chem. 2021. V. 11. P. 8034–8042.
<https://doi.org/10.33263/BRIAC111.80348042>
17. *Zhang S., Li L., Lv X.* Synthesis and Characterization of a Novel $Mg_3(PO_4)_2$ Ceramic with Low Dielectric Constant // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. № 2. P. 1620–1623.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5703-y>
18. *Klammert U., Ignatius A., Wolfram U., Reuther T., Gburcek U.* In vivo Degradation of Low Temperature Calcium and Magnesium Phosphate Ceramics in a Heterotopic Model // Acta Biomater. 2011. V. 7. № 9. P. 3469–3475.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.05.022>
19. *Abbona F., Madsen H.L., Boistelle R.* Crystallization of Two Magnesium Phosphates, Struvite and Newberyite: Effect of pH and Concentration // J. Cryst. Growth. 1982. V. 57. № 1. P. 6–14.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90242-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90242-1)
20. *Sronsri C., Sittipol W., Kongpop U.* Optimization of Biodiesel Production Using Magnesium Pyrophosphate // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 226. P. 115884.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115884>
21. *Alkemper J., Fuess H.* The Crystal Structures of $NaMgPO_4$, $Na_2CaMg(PO_4)_2$ and $Na_{18}Ca_{13}Mg_5(PO_4)_{18}$: New Examples for Glaserite Related Structures // Z. Kristallogr.-Cryst. Mater. 1998. V. 213. № 5. P. 282–287.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.5.282>
22. *Kaprálik I., Potančok M.* Calcium Oxide-Magnesium Oxide-Sodium Phosphite System at Subsolidus Temperatures // Chem. Papers. 1971. V. 25. № 4. P. 272–279.
23. *Majling J., Hanic F.* Phase Coexistence in the System $Mg_3(PO_4)_2-Ca_3(PO_4)_2-Na_3PO_4$ // Chem. Zvesti. 1976. V. 30. № 2. P. 145–152.

УДК 546.66

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ОРТОФОСФАТОВ $A_2R_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ ($A = K, Rb; R = Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$) СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ЛАНГБЕЙНИТА

© 2022 г. А. К. Корытцева^{1, *}, А. И. Орлова¹, С. В. Нагорнова¹, Н. А. Седова¹, А. И. Бескровный²¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, 603022 Россия²Лаборатория им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

*e-mail: koak@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2021 г.

После доработки 13.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Новые ортофосфаты состава $A_2R_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ ($A = K, Rb; R = Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$) получены путем твердофазного взаимодействия, охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции. Установлено, что они кристаллизуются в структуре минерала лангбейнита (пр. гр. $P2_13$), параметр кубической элементарной ячейки возрастает с ростом ионного радиуса лантаноида. Методом порошковой дифракции нейтронов выполнено уточнение структуры $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$: катионы калия и диспрозия разупорядочены по каркасным позициям структуры. Полученные соединения представляют интерес в качестве кристаллических однофазных минералоподобных матриц для долговременной изоляции от биосферы опасных радионуклидов.

Ключевые слова: лангбейнит, галлий, тантал, лантаноиды, фосфаты, твердофазный синтез, рентгеновская дифракция, нейтронография, ИК-спектроскопия, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0002337X22040066

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты со структурой природного минерала лангбейнита (природный аналог $K_2Mg_2(SO_4)_3$, кубическая сингония, пр. гр. $P2_13$) образуют большое семейство природных аналогов [1, 2]. Эта структура обладает октаэдро-тетраэдрическим каркасом и объемными полостями в соответствии с кристаллохимической формулой $(M1)^{(9)}(M2)^{(6-12)}[L_2^{(6)}(PO_4)_3]$, где L и M – каркасные и некаркасные позиции соответственно, в которых могут размещаться катионы с к. ч. в соответствующих кислородных полиэдрах, равными 6 и 9 или 12 [3]. Система ортофосфатов такого строения характеризуется широким изоморфизмом катионов и анионов, благодаря которому возможно включение в состав этих соединений разных по природе катионов в степенях окисления от 1+ до 5+ с образованием твердых растворов. Интерес к таким фосфатам определяется их оптическими [4, 5], магнитными свойствами [6], высокой термической и химической стабильностью, способностью к иммобилизации опасных радионуклидов [7–9].

Информация об известных фосфатах, относящихся к структурному типу лангбейнита, представлена нами ранее в обзорах [10, 11]. Из нее следует, что такие изоструктурные фосфаты могут содержать катионы: Na, Rb, Cs, Tl; Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Mn, Co, Ni, Cu, Zn; Al, Ti(III), V, Cr, Ga, Y, Rh, In, La, Ln = Ce–Lu; Ti(IV), Zr, Hf, Nb, Ta [11]. Обращает на себя внимание тот факт, что в литературе мало сведений о фосфатах пентавалентных элементов. В частности, синтезированы и исследованы соединения вида $K_2R_{0.5}C_{1.5}(PO_4)_3$, где $R = Al, Cr, Fe, Y, In; C = Nb, Ta$ [12, 13], а также твердые растворы $K_2Tb_{1.5-x}Ta_{0.5}(PO_4)_3:xEu^{3+}$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10$) [14] и $K_2Dy_{1.5-x}Eu_xTa_{0.5}(PO_4)_3$ ($x = 0–1.5$) [15]. Кроме научного интереса к структурно-химическим исследованиям фосфатов пентавалентных элементов, в частности тантала, имеется ряд практических задач, где результаты таких работ могут быть полезными. В связи с тем, что тантал используется в ядерно-энергетических системах в качестве материалов теплообменников, а оксид тантала используется в атомной технике для варки стекла, поглощающего γ -излучение, возникают проблемы их утилизации – пере-

работки совместно с другими опасными компонентами отходов в устойчивые химические формы. Такие отходы содержат, как правило, также и лантаноиды (продукты деления, поглотители нейтронов). Как показано в [10], роль кристаллических (керамических) матриц, пригодных для долговременного хранения и захоронения подобных отходов ядерных технологий, могут выполнять материалы со структурой лангбейнита.

Целью данной работы является изучение возможности получения и строения фосфатов вида $A_2R_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ ($A = K, Rb, Cs$; $R = Ga, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали KCl (“Вектон”, 99.5%), $RbCl$ (“Вектон”, 99.5%), $CsCl$ (“Вектон”, 99.5%), $NH_4H_2PO_4$ (“Вектон”, 99.8%), Ta_2O_5 (“Вектон”, 99.9%), Sm_2O_3 (“Ланхит”, 99.99%), Eu_2O_3 (“Ланхит”, 99.99%), Gd_2O_3 (“Ланхит”, 99.99%), $Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Merck, 99.9%), $Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Merck, 99.9%), Er_2O_3 (“Ланхит”, 99.99%), Yb_2O_3 (“Ланхит”, 99.99%), Lu_2O_3 (Merck, 99.9%). Фосфаты получали твердофазным методом. Стехиометрические смеси исходных реагентов тщательно диспергировали и выдерживали при температуре $450^\circ C$ в течение 3 ч. Полученные продукты повторно диспергировали в агатовой ступке и далее ступенчато отжигали при 600, 800, 880, $900^\circ C$ в течение суток и при $970^\circ C$ в течение 12 ч. В промежутках между стадиями диспергирование повторяли.

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в CuK_α -фильтрованном излучении ($\lambda = 1.54048 \text{ \AA}$) при комнатной температуре в диапазоне углов отражения 2θ от 10° до 50° , со скоростью записи 1 град/мин. Систематические ошибки за счет геометрических факторов были устранены внесением поправки. Фазовый состав идентифицировали с использованием базы данных PDF-2 [16].

ИК-спектры полученных соединений регистрировали на спектрофотометре SPECORD 751R в диапазоне волновых чисел $1400\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Образцы для съемки представляли собой тонкодисперсные пленки, которые готовили путем нанесения суспензии образца в изопропиловом спирте на подложку KBr с последующим высушиванием.

Нейтронogramмы порошков, помещенных в цилиндрические контейнеры диаметром 10 мм, регистрировали на времяпролетном дифрактометре ДРВ, установленном на импульсном реак-

торе ИБР-2 (Дубна, РФ) [17]. Съемку выполняли при комнатной температуре. Уточнение структуры методом Ритвельда проводили с использованием программы Mria [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные соединения представляли собой поликристаллические порошки белого цвета для соединений галлия, гадолиния, диспрозия, иттербия; желтого цвета для соединений гольмия, розового цвета для соединений эрбия.

Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о принадлежности полученных соединений к классу ортофосфатов. На спектрах соединений (рис. 1) присутствуют все полосы поглощения, которые могут быть представлены в соответствии с теорией групп для фосфорного тетраэдра в кристаллической решетке с пр. гр. $P2_13$ ($800\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связи PO , $450\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания связи PO).

Данные РФА показали образование однофазных продуктов $A_2R_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$, где $A = K, Rb$; $R = Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$. На рис. 2 в качестве примера представлены рентгенограммы некоторых синтезированных фосфатов. Для всех полученных продуктов положение и относительная интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах были идентичны.

По результатам выполненного аналитического индирования с использованием аналога $K_2GdZr(PO_4)_3$ [19] все продукты характеризовались кубической сингонией и относились к структурному типу лангбейнита (пр. гр. $P2_13$). Кристаллографические параметры представлены в табл. 1. Видно, что параметр кубической элементарной ячейки возрастает с увеличением ионного радиуса лантаноида (к. ч. = 6), взятого по системе радиусов Шеннона [20]. Это согласуется с данными [8] по цирконийсодержащим фосфатам со структурой лангбейнита $K_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln = Ce\text{--}Yb, Y$). При этом параметр a для танталсодержащих фосфатов $K_2Ln_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ выше (табл. 1), чем для их циркониевых аналогов $K_2LnZr(PO_4)_3$ для всех производных калия (рис. 3), т. к. у первых доля более крупного катиона лантаноида в расчете на одну формульную единицу выше, чем у вторых. Если сравнивать Ln-содержащие фосфаты структурного типа лангбейнита с Ln-содержащими фосфатами структурных типов монацита и ксенотима [21], то у всех элементарная ячейка увеличивается с ростом радиуса лантаноида. Рассматривая эти каркасные структуры как построенные из полиэдров, связанных по вершинам (лангбейни-

ты) и ребрам (монациты), можно заметить, что они достаточно легко расширяются при заселении LnO_x -полиэдров с к. ч. = 6 и к. ч. = 9 более крупными катионами.

Установленная температура синтеза однофазных продуктов составила 800°C для производных калия и 900°C для производных рубидия (табл. 1). Недавно описанный в [15] порошкообразный фосфат $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ был получен твердофазной реакцией при 950°C . Мы полагаем, что использование нами низкотемпературной орторомбической модификации оксида тантала повлияло на кинетику твердофазного взаимодействия и привело к снижению температуры синтеза вещества на 150°C .

В образцах с Sm, Eu и Lu для $A = \text{K}, \text{Rb}$ присутствовали фазы соответствующих простых фосфатов самария, европия и лютеция в соизмеримых с целевыми фазами количествах, причем фазовая картина сохранялась и при температуре 970°C . Cs-содержащие кристаллические соединения $\text{Cs}_2\text{Sm}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ получить не удалось. Вероятно, это связано с тем, что цезий улетучивался при температуре реакции, приводя к нарушению стехиометрии и невозможности образования соединения заданного состава. Таким образом, в состав полученных соединений входят только лантаноиды иттриевой группы, поскольку обладают меньшими ионными радиусами по сравнению с представителями цериевой группы [20]. При этом содержание лантаноидов в расчете на формульную единицу составляет 34–35 мас. % в случае производных калия и 30–32 мас. % для производных рубидия.

С применением метода Ритвельда по данным порошковой нейтронографии было выполнено (табл. 2) уточнение структуры фосфата $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$. На рис. 4 представлена нейтронограмма указанного фосфата. Рассчитанные позиционные и тепловые параметры для фосфата $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ приведены в табл. 3, а значения межатомных расстояний и валентных углов фосфата $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ – в табл. 4. В качестве стартовой модели для уточнения структурных характеристик $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ были использованы данные для $\text{K}_2\text{PrZr}(\text{PO}_4)_3$ [8]. При обработке спектра допускалась возможность перемешивания атомов Dy и Ta по двум M-позициям каркаса с учетом того, что сумма заселенностей каждого из них равна единице. Фрагмент структуры представлен на рис. 5.

Согласно полученным данным, Dy и Ta занимают позиции каркаса, обозначенные в табл. 4 как (Dy/Ta)1 и (Dy/Ta)2. Они координируются

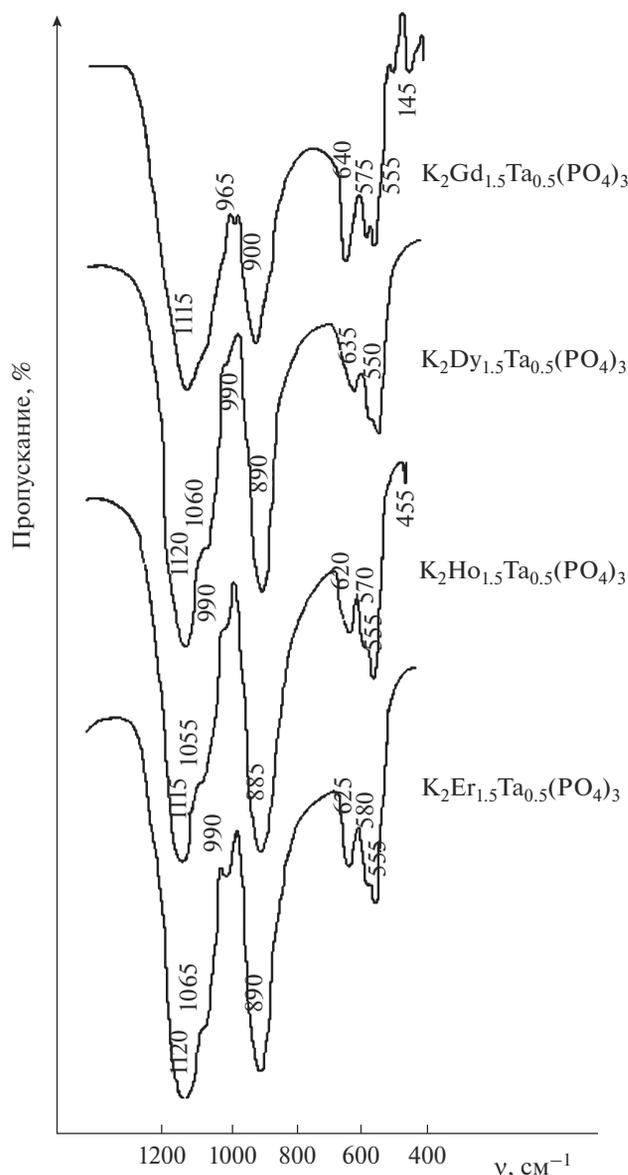


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных соединений.

шестью атомами кислорода с образованием октаэдров $(\text{Dy/Ta})\text{O}_6$. Подобное разупорядоченное распределение по катионным позициям наблюдается в $\text{K}_2\text{Tb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ [14]. В соединении $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$, полученном ранее в работе [15], подобная структурная особенность не обнаружена. Это может быть связано с тем, что в [15] структуру уточняли по данным рентгеновской дифракции, где указанные катионы Dy и Ta трудно различимы по рассеянию. Применение в данной работе для соединения $\text{K}_2\text{Dy}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ метода дифракции нейтронов имеет преимущество перед рентгеновской дифракцией, поскольку амплитуды

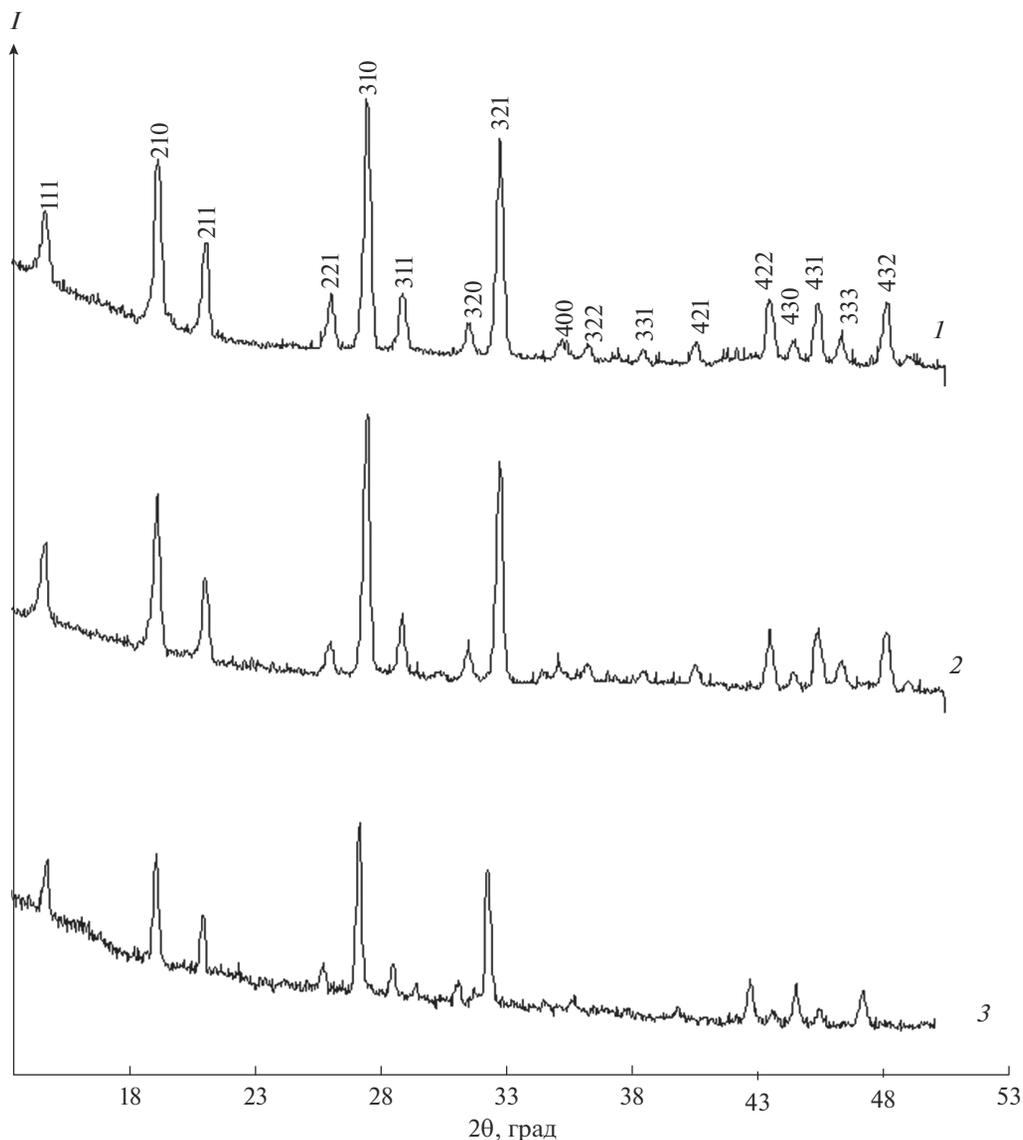


Рис. 2. Рентгенограммы порошков синтезированных соединений: $K_2Er_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (1), $K_2Ho_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (2), $K_2Gd_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (3).

Таблица 1. Условия синтеза и кристаллографические параметры фосфатов $A_2R_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ ($A = K, Rb$; $R = Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb$)

Формула	Содержание лантаноида в фосфате, мас. %	Температура синтеза, °С	Параметры элементарной ячейки		Формула	Содержание лантаноида в фосфате, мас. %	Температура синтеза, °С	Параметры элементарной ячейки	
			$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$				$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
К-содержащие производные				Rb-содержащие производные					
$K_2Ga_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$		800	9.825(3)	948.4(1)					
$K_2Gd_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	34.2	800	10.430(7)	1134.6(3)	$Rb_2Gd_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	30.2	880	10.44(4)	1139(2)
$K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	35.0	800	10.345(2)	1107.1(1)	$Rb_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	30.9	900	10.44(8)	1140(5)
$K_2Ho_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	35.3	800	10.325(3)	1100.7(1)	$Rb_2Ho_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	31.2	900	10.43(7)	1136(9)
$K_2Er_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	35.6	800	10.317(3)	1098.1(5)	$Rb_2Er_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	31.5	900	10.36(9)	1114(8)
					$Rb_2Yb_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$	32.2	900	10.36(3)	1112(9)

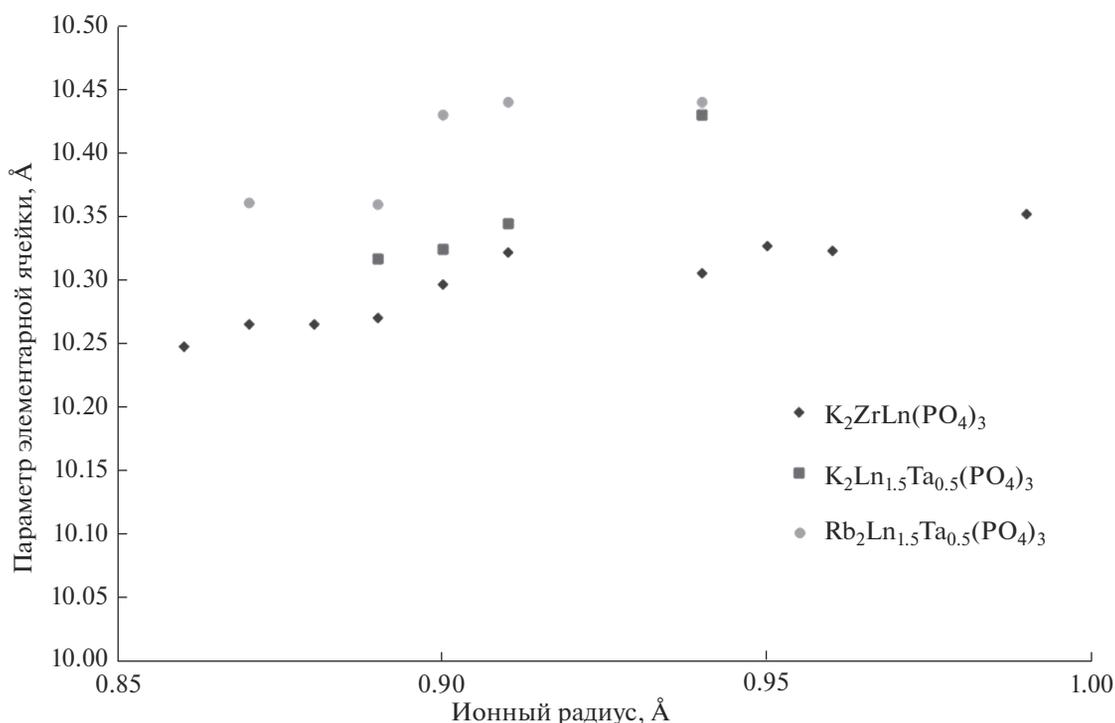


Рис. 3. Зависимость параметров элементарной ячейки от радиуса лантаноида.

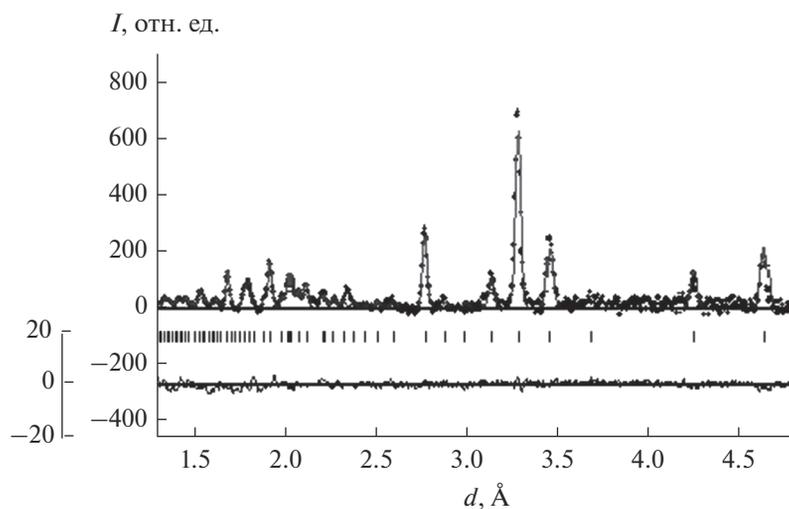


Рис. 4. Нейтронограмма фосфата $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$: теоретический и экспериментальный спектры, расчетное положение рефлексов.

когерентного рассеяния нейтронов для Dy и Ta существенно различаются между собой [22].

Несмотря на сложность вхождения в однотипные позиции каркаса катионов Dy и Ta, значительно различающихся по ионным радиусам (0.912 Å для Dy с к. ч. = 6 и 0.64 Å для Ta с к. ч. = 6) и электронному строению, факт существования со-

единения $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ подчеркивает гибкость лангбейнитового каркаса в отношении включения (адаптации в структуре) различных по природе катионов. Октаэдры (Dy/Ta)O₆ значительно деформированы: длина связей (Dy/Ta)–O варьируется от 2.12 до 2.47 Å и в среднем равна 2.36 Å. Это несколько больше длин связей

Таблица 2. Экспериментальные параметры и результаты уточнения кристаллической структуры $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$

Сингония	Кубическая
Пр. гр.	$P2_13$ (№ 198)
a , Å	10.3142(1)
V , Å ³	1097.3(2)
Z	4
Цвет	Белый
d , Å	0.97–4.76
Число рефлексов	164
R_{exp}	4.02
R_{wp}	2.59
R_p	3.78
χ^2	2.56
Число уточняемых параметров	39

(Dy/Ta)–O (2.18 Å) в $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ [15] и (Tb/Ta)–O (2.161 Å) в $K_2Tb_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ [14], но находится в соответствии с длинами связей Ta–O (от 1.87 до 2.45 Å) и Dy–O (от 2.34 до 2.45 Å) в сложном оксиде $DyTa_7O_{19}$ [23].

PO_4 -тетраэдры изолированы друг от друга, но посредством общих атомов кислорода они соединены с (Dy/Ta)-октаэдрами в соотношении 3 : 2 в расчете на одну формульную единицу, образуя димер. Соединение полиэдров за счет только общих кислородных вершин (но не ребер и/или граней) делает каркас очень гибким: с одной стороны, допускает значительную деформацию обоих полиэдров, а с другой – позволяет сохранять октаэдро-тетраэдрический димер как характерный фрагмент лангбейнитового каркаса. Эти димеры сочленяются и образуют трехмерную вязь, содержащую крупные межкаркасные эллипсоидально-

Таблица 3. Заселенности позиций (w), координаты и тепловые факторы $B_{\text{изо}}$ катионов в структуре $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$

Атом	Позиция	w	x	y	z	$B_{\text{изо}}$
K(1)	$4a$	1	0.0507	0.0507	0.0507	4
K(2)	$4a$	1	0.3138	0.3138	0.3138	0.3
Dy/Ta(1)	$4a$	0.75/0.25	0.5795	0.5795	0.5795	0.3
Dy/Ta(2)	$4a$	0.75/0.25	0.8554	0.8854	0.8554	0.38
P	$12b$	3	0.6051	0.4552	0.2442	0.24
O1	$12b$	4	0.6518	0.4996	0.3701	0.44
O2	$12b$	4	0.7124	0.4239	0.1696	0.17
O3	$12b$	4	0.5423	0.3013	0.2748	0.18
O4	$12b$	4	0.5887	0.6042	0.1659	0.15

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) и валентные углы в структуре $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$

КО ₉ -полиэдры				РО ₄ -тетраэдры			
K1–O2	2.8×3	K2–O1	2.41×3			O1–P–O2	104.3
K1–O3	2.85×3	K2–O2	2.42×3	P–O1	1.4	O2–P–O3	107.7
K1–O4	3.24×3	K2–O4	3.8×3	P–O2	1.47	O1–P–O4	99.7
$\langle K-O \rangle$	2.96°	$\langle K-O \rangle$	2.88°	P–O3	1.76	O2–P–O3	100.7
				P–O4	1.76	O2–P–O4	148.2
				$\langle P-O \rangle$	1.60°	O3–P–O4	91.47
(Dy/Ta)1–O1	2.45×3	(Dy/Ta)2–O3	2.47×3			$\langle O-P-O \rangle$	108.7°
(Dy/Ta)1–O2	2.36×3	(Dy/Ta)2–O4	2.12×3				
$\langle\langle Dy/Ta \rangle\rangle$ 1–O	2.41°	$\langle\langle Dy/Ta \rangle\rangle$ 2–O	2.30°				

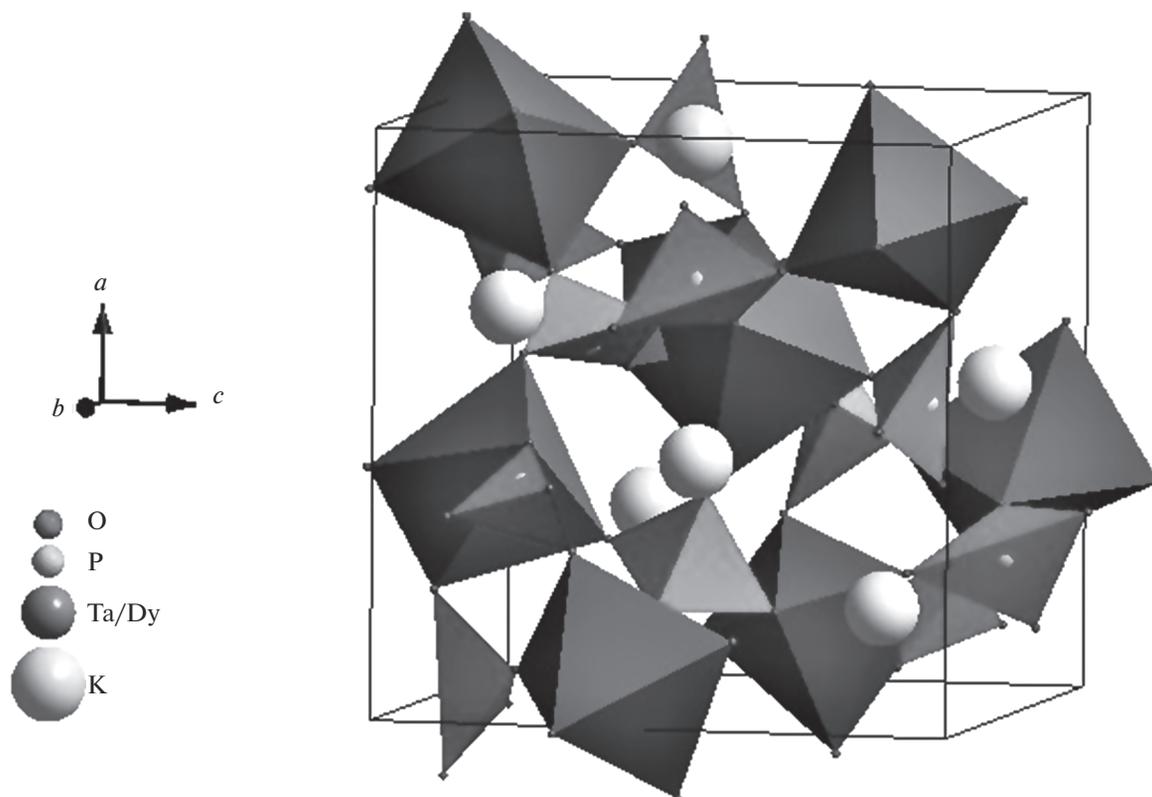


Рис. 5. Фрагмент структуры $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$.

го вида полости, полностью заселенные катионами К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазной реакции при 800 и 900°C получены новые соединения тантала, лантаноидов иттриевой группы и галлия состава $A_2R_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ (A = K, Rb; R = Ga, Gd, Dy, Ho, Er, Yb). Использование низкотемпературной модификации оксида тантала позволило снизить температуру синтеза $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ на 150°C по сравнению с данными [15].

Уточнение структуры $K_2Dy_{1.5}Ta_{0.5}(PO_4)_3$ по данным порошковой дифракции нейтронов показало разупорядоченный характер распределения Dy и Ta по позициям каркаса.

Данные фосфаты могут рассматриваться как перспективные однофазные минералоподобные матрицы-кандидаты, способные включать в свой состав компоненты, образующиеся при переработке отходов ядерных технологий, в частности фракции редкоземельных элементов, для изоляции их от биосферы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (номер проекта 21-13-00308).

Авторы благодарят В.С. Куражковскую за снятие ИК-спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Benmoussa A., Borel M.M., Grandin A., Leclaire A., Raveau B. Langbeinite, a Host Lattice for "V₃O" Clusters: The Trivalent Vanadium Phosphate $K_{11}V_{15}P_{18}O_{73}$ // J. Solid State Chem. 1992. V. 97. № 2. P. 314–318. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90039-X)
2. Kasthuri Rangan K., Gopalakrishnan J. New Titanium-Vanadium Phosphates of Nasicon and Langbeinite Structures, and Differences between the Two Structures toward Deintercalation of Alkali Metal // J. Solid State Chem. 1994. V. 109. № 1. P. 116–121. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1080>
3. Сизова П.Г., Блинов В.А., Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Уточненная структура $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ и ее место в ряду смешанных каркасов с общей формулой $M_2(TO_4)_3$ // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 2. С. 293–300.
4. Carvajal J.J., Aznar A., Solé R., Gavalda Jna., Massons J., Solans X., Aguiló M., Díaz F. Growth and Structural Char-

- acterization of $Rb_2Ti_{1.01}Er_{0.99}(PO_4)_3$ // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 1. P. 204–211.
<https://doi.org/10.1021/cm020806t>
- Jiao M., Lv W., Lü W., Zhao Q., Shao B., You H. Optical Properties and Energy Transfer of a Novel $KSrSc_2(PO_4)_3: Ce^{3+}/Eu^{2+}/Tb^{3+}$ Phosphor for White Light Emitting Diodes // Dalton Trans. 2015. V. 44. P. 4080–4087.
 - Lajmi B., Hidouri M., Wattiaux A., Fournés L., Darriet J., Ben Amara M. Crystal Structure, Mössbauer Spectroscopy, and Magnetic Properties of a New Potassium Iron Oxyphosphate $K_{11}Fe_{15}(PO_4)_{18}O$ Related to the Langbeinite-Like Compounds // J. Alloys Compd. 2003. V. 361. № 1–2. P. 77–83.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00412-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00412-2)
 - Orlova A.I., Trubach I.G., Kurazhkovskaya V.S., Pertier P., Salvadó M.A., García-Granda S., Khainakov S.A., Garcia J.R. Synthesis, Characterization, and Structural Study of $K_2FeZrP_3O_{12}$ with the Langbeinite Structure // J. Solid State Chem. 2003. V. 173. № 2. P. 314–318.
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00101-4](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00101-4)
 - Трубач И.Г., Бескровный А.И., Орлова А.И., Орлова В.А., Куражковская В.С. Синтез и исследование новых фосфатов вида $K_2LnZr(PO_4)_3$ ($Ln = Ce–Yb, Y$) со структурой лангбейнита // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 4. С. 692–696.
 - Орлова А.И., Орлова В.А., Бучирин А.В., Бескровный А.И. Цезий и его аналоги рубидий, калий в ромбоэдрических [тип $NaZr_2(PO_4)_3$] и кубических [тип лангбейнита] фосфатах. 1. Кристаллохимические исследования // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 3. С. 203–212.
 - Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. V. 12. P. 2638–2683.
<https://doi.org/10.3390/ma12162638>
 - Орлова А.И., Корытцева А.К., Логинова Е.Е. Семейство фосфатов со структурой лангбейнита. Кристаллохимический аспект иммобилизации радиоактивных отходов // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 1. С. 48–57.
 - Орлова А.И., Корытцева А.К., Борцова Е.В., Нагорнова С.В., Казанцев Г.Н., Самойлов С.Г., Банкрашков А.В., Куражковская В.С. Фосфаты тантала и ниобия каркасного строения. Кристаллохимическое моделирование, синтез и исследование новых соединений // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 3. С. 391–399.
 - Затовский И.В., Слободяник Н.С., Ущипивская Т.Н., Огородник И.В., Бабарик А.А. Синтез сложных фосфатов со структурой лангбейнита из растворов в расплавах // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 1. С. 12–17.
 - Xue Y.-L., Zhao D., Zhang S.-R., Li Y.-N., Fan Y.-P. A New Disordered Langbeinite-Type Compound, $K_2Tb_{1.5}Ta_{0.5}P_3O_{12}$, and Eu^{3+} -Doped Multicolour Light-Emitting Properties // Acta Crystallogr. 2019. V. 75. P. 213–220.
 - Zhang S., Zhao D., Dai Sh., Lou H., Zhang R. Energy Transfer, Superior Thermal Stability and Multi-Color Emitting Properties of Langbeinite-Type Solid-Solution Phosphor $K_2Dy_{1.5-x}Eu_xTa_{0.5}(PO_4)_3$ // J. Rare Earths. 2021. V. 39. № 8. P. 921–929.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.07.003>
 - DIFFRAC.EVA. Release 2011. Copyright Bruker AXS 2010, 2011. Version 2.0. www.bruker-axs.com
 - Балагуров А.М., Бескровный А.И., Журавлев В.В., Миронова Г.М., Бобриков И.А., Неов Д., Шеверёв С.Г. Дифрактометр для исследований переходных процессов в реальном времени на импульсном источнике нейтронов ИБР-2 // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. V. 10. № 5. С. 3–16.
 - Zloказов V.B., Chernyshev V.I. MRJA – a Program for a Full Profile Analysis of Powder Multiphase Neutron-Diffraction Time-of-Flight (Direct and Fourier) Spectra // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. № 3. P. 447–451.
<https://doi.org/10.1107/S0021889891013122>
 - Wulff H., Guth U., Loescher B. The Crystal Structure of $K_2REZr(PO_4)_3$ ($RE = Y, Gd$) Isotypic with Langbeinite // Powder Diffr. 1992. V. 7. P. 103–106.
 - Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sec. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
 - Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N. Crystal Chemistry of the Monazite and Xenotime Structures // Am. Mineral. 1995. V. 80. P. 21–26.
 - Sears V.F. Neutron Scattering Lengths and Cross Sections // Neutron News. 1992. V. 3. № 3. P. 26–27.
<https://doi.org/10.1080/10448639208218770>
 - Guo G.-C., Zhuang J.-N., Wang Y.-G., Chen J.-T., Zhuang H.-H., Huang J.-S., Zhan Q.-E. Dysprosium Tantalum Oxide, $DyTa_7O_{19}$ // Acta Crystallogr. 1996. V. 52. P. 5–7.

УДК 546.831546.882

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НИТРИДИЗАЦИИ СПЛАВОВ Zr–Nb

© 2022 г. И. А. Ковалев^{1, *}, С. В. Канныкин^{1, 2}, А. А. Коновалов¹, Г. П. Кочанов¹, А. И. Огарков¹, Б. А. Тарасов³, Д. П. Шорников^{1, 3}, С. С. Стрельникова¹, А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: vankovalskij@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 18.01.2022 г.

Нитридизацией проката твердого раствора Zr–Nb при температурах 1700, 1900 и 2400°C синтезирована нитридная керамика Zr–Nb–N. Охарактеризованы фазовый состав исходного проката, состав формирующихся гетероструктур и компактного нитрида. Установлено, что взаимодействие твердого раствора ниобия в цирконии (0.1–10 мас. % Nb) с азотом при температурах ниже и выше температуры перитектической реакции происходит в две стадии. На первой стадии твердый раствор распадается с образованием нитрида циркония и формированием в его объеме фазы металлического ниобия: $Zr(Nb) + N_2 \rightarrow ZrN_{1-x} + \beta-Nb$. На второй стадии металлический ниобий реагирует с азотом: $ZrN_{1-x}/\beta-Nb + N_2 \rightarrow (Zr,Nb)N$. Нитрид ниобия растворяется в ZrN и параметр кристаллической решетки нитрида циркония уменьшается.

Ключевые слова: нитрид циркония, нитрид ниобия, нитридизация, твердый раствор Zr–Nb

DOI: 10.31857/S0002337X22040078

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе твердого раствора ниобия в цирконии вследствие жаропрочности, биосовместимости, высокой прочности и химической стойкости широко используются в качестве конструкционных материалов в атомной энергетике, машиностроении и медицине [1]. Перспективным материалом для изготовления элементов реакторов и биоимплантов является прокат, получаемый пластической деформацией заготовок из бинарных сплавов [2, 3]. В литературе показано, что прокатка сплавов Zr, содержащих 2.5 и выше мас. % Nb, вследствие неустойчивости исходной структуры сопровождается резкой локализацией деформации вблизи границ и их стыков, что приводит к образованию мощных дислокационных скоплений, результатом эволюции мультипольных конфигураций которых является наноструктурированное состояние. При многопроходной прокатке бинарных сплавов Zr–Nb формируется ультрамелкозернистая структура, состоящая из зерен α -Zr с диспергированными в них зернами β -Nb, со средним размером структурных элементов ~0.2 мкм, что придает прокату высокий уровень механических свойств [4, 5].

Прокат на основе твердого раствора ниобия в цирконии может быть использован в качестве исходного материала для синтеза твердой, химически инертной и стойкой к окислению нитридной керамики. В работах [6, 7] насыщение поверхности сплава Zr–Nb азотом рассматривается как способ его упрочнения. В литературе работы, посвященные полной нитридизации цирконий-ниобиевых сплавов, практически не представлены.

Керамику на основе нитридов создают компактированием порошков, а также полной нитридизацией металлического проката в атмосфере азота с сохранением геометрии исходной заготовки [8, 9]. Высокотемпературное насыщение азотом металла происходит через стадию образования композитных гетероструктур. При температуре $T > 1/3T_{SL}$ в исходном металле протекает процесс рекристаллизации и образование нитрида происходит уже в пределах более крупных зерен α -твердого раствора азота в металле, что способствует формированию крупнозернистой структуры. Формирующаяся текстура слоя нитрида хорошо согласуется с текстурой исходных образцов металла и является следствием процесса эндотаксии нитрида относительно α -твердого раствора азота в металле [10–15].

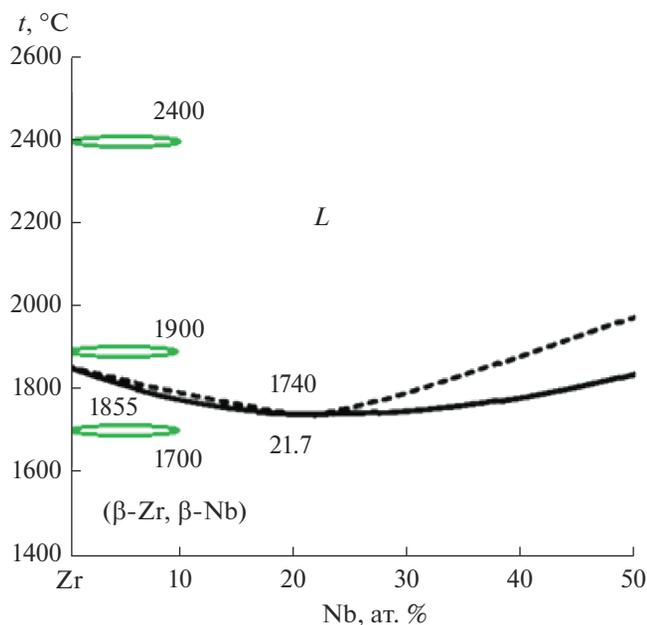


Рис. 1. Фрагмент диаграммы состояния двойной системы Zr–Nb [17].

Процесс высокотемпературного насыщения азотом бинарных сплавов Zr–Nb в литературе практически не отображен. Исследование химического поведения твердых растворов циркония с разным содержанием ниобия и образования нитридной керамики на их основе при температурах ниже и выше температуры перитектики представляет значительный научный интерес.

Цель работы – получение нитридной керамики на основе твердого раствора Zr–Nb и установление фазовых превращений, протекающих при нитридации сплавов Zr–Nb с разным содержанием ниобия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс нитридации изучали на образцах в виде лент длиной 60 мм, сечением 3.0×0.3 мм, изготовленных из проката твердого раствора ниобия в цирконии (0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb). Шихту, состоящую из смеси ниобия Nb-1 (ГОСТ 16099-80) и иодидного циркония (ТУ 95.46-97) в заданных соотношениях переплавляли в дуговой печи МИФИ 9.3 (Россия, НИЯУ “МИФИ”) в слиток с равномерным составом. Удаление оксидной пленки проводили травлением слитка в смеси азотной и плавиковой кислот (объемное отношение 1 : 1), затем его отжигали в вакуумной печи сопротивления при температуре 1000°C в течение 1 ч, запекавали в медную тонкостенную трубу для предотвращения окисления, нагревали в индукторе до температуры $800\text{--}900^\circ\text{C}$ и проковывали в пластину толщиной около 3 мм. После

ковки образец прокатывали в несколько этапов с 3 до 0.3 мм. После каждого этапа прокатываемый материал нагревали в вакуумной печи сопротивления до температуры 900°C (выше температуры фазового перехода в цирконии).

Нитридизацию проводили резистивным нагревом в атмосфере азота особой чистоты марки “6.0” (ГОСТ 10157-79) в течение 180 мин. Керамику получали при температуре ниже температуры плавления (1700°C), вблизи линии ликвидуса (1900°C) и выше температуры перитектической реакции (2400°C) [16]. Изотермичность процесса контролировали пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO. Выбор температурных режимов обусловлен диаграммой состояния двойной системы Zr–Nb (рис. 1). Для глубокого понимания процессов, протекающих при азотировании, была проведена нитридизация проката иодидного циркония и ниобия марки Nb-1Пл (ГОСТ 16099-80).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре XRD-6000, Shimadzu, а также на дифрактометре ARL X'TRA, Thermo Fisher Scientific в геометрии Брэгга–Брентанно. В качестве источника использовали рентгеновскую трубку с медным анодом (CuK_α -излучение). Приборы откалиброваны стандартом корунда NIST SRM-1976a, средняя погрешность положения рефлексов по оси 2θ относительно эталона не превышала 0.005° . Параметры кристаллической решетки уточняли по методу Паули [18] с применением программы HighScore Plus 3.0 [19]. Кристаллические фазы идентифицировали по банку данных [20].

Морфологию поперечных шлифов нитридной керамики исследовали на оптическом инвертированном микроскопе Axio Observer 3, Carl Zeiss в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрастах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактограммы исходных сплавов Zr–Nb. Показано, что при содержании $\text{Nb} \leq 2.5\%$ сплавы однофазные и представляют собой α -твердый раствор $\text{Zr}(\text{Nb})$ (ГПУ, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$ (194)). При содержании $\text{Nb} \geq 5.0\%$ сплавы двухфазные, являются смесью α - и β -фаз твердых растворов (ОЦК, пр. гр. $Im\bar{3}m$ (229)), причем с увеличением содержания ниобия доля β -фазы увеличивается, что следует из роста относительной интенсивности соответствующих рефлексов. Наблюдаемое на дифрактограммах уширение рефлексов обеих фаз свидетельствует о микронапряжениях в исходных сплавах, полученных в результате проката. Анализ зависимости параметров кристаллической решетки от содержания ниобия в сплаве выявил следующую закономерность: в α -фазе с увеличением содержания Nb па-

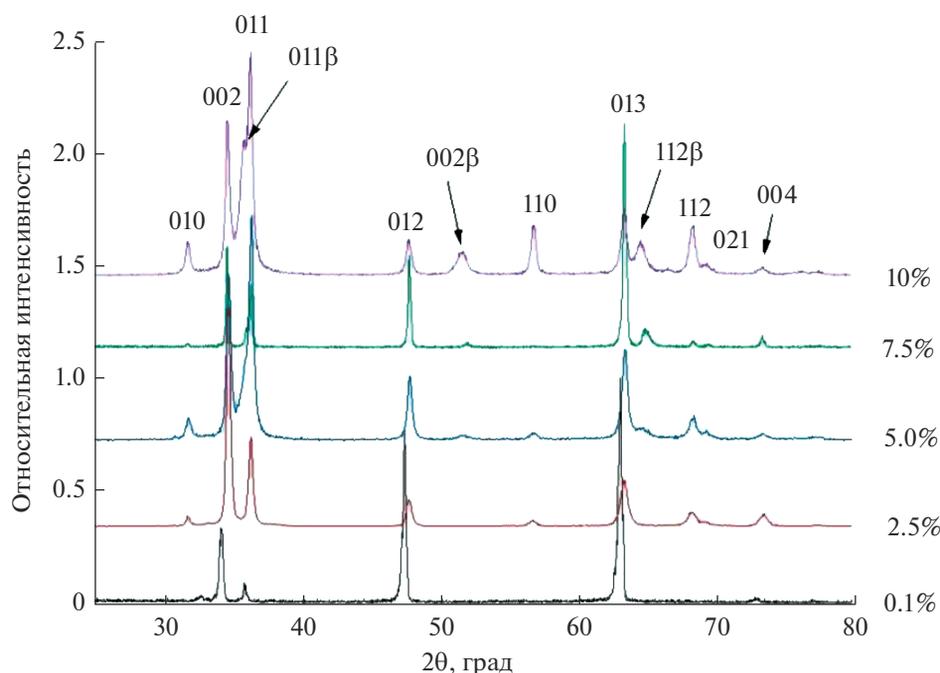


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы исходных сплавов Zr–Nb (0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb).

раметр a уменьшается, параметр c увеличивается; в β -фазе параметр a увеличивается (табл. 1).

На рис. 3 приведены рентгеновские диффрактограммы керамики (1900°C, 180 мин). Нитризация йодидного циркония и ниобия Nb-1 приводит к формированию ZrN (ГЦК, пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $a = 4.5783 \text{ \AA}$) и NbN (ГЦК, пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $a = 4.3758 \text{ \AA}$) соответственно.

На рис. 4–6 приведены рентгеновские диффрактограммы керамики на основе твердого раствора Zr–Nb (0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb), полученной в течение 180 мин, при 1700, 1900 и 2400°C соответственно. Следует отметить, что в некоторых образцах выявляется фаза твердого раствора кислорода в цирконии с составом, близким к Zr_3O . Природа ее образования – неполное удаление кислорода из объема при прокатке исходного сплава.

Установлено, что нитризация сплавов Zr–Nb (0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb) в течение 180 мин при температурах 1700, 1900 и 2400°C приводит к формированию компактного нитрида, преобладающей фазой которого является

нитрид циркония (например, нитридованный сплав Zr–5 мас. % Nb имеет ГЦК-структуру, пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $a = 4.5731 \text{ \AA}$). Кроме того, в сплавах с содержанием ниобия ≥ 7.5 мас. % при температурах 1700 и 1900°C помимо фазы ZrN также в малом количестве идентифицируется фаза металлического ниобия (рис. 4, 5). Для образцов керамики, полученной при температуре 2400°C, на диффрактограмме идентифицируется лишь фаза нитрида циркония (рис. 6).

Установлено, что увеличение содержания ниобия в исходном сплаве приводит к уменьшению параметра кристаллической решетки образующегося твердого раствора в сравнении с параметром стехиометрического нитрида циркония, что свидетельствует о растворимости нитрида ниобия в нитриде циркония (табл. 2).

На рис. 7 приведены РЭМ-изображения, характеризующие морфологию поверхности скола керамики, полученной при температуре 1700°C. Видно, что в объеме керамики отсутствует металлическая фаза, что указывает на завершение нитризации твердого раствора. Для керамики с

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки исходных сплавов Zr–Nb

Содержание Nb, мас. %	0.1	2.5	5.0	7.5	10
a , \AA	3.243(5)	3.243(5)	3.240(4)	3.240(4)	3.240(4)
c , \AA	5.154(6)	5.154(6)	5.155(9)	5.1575	5.157(5)

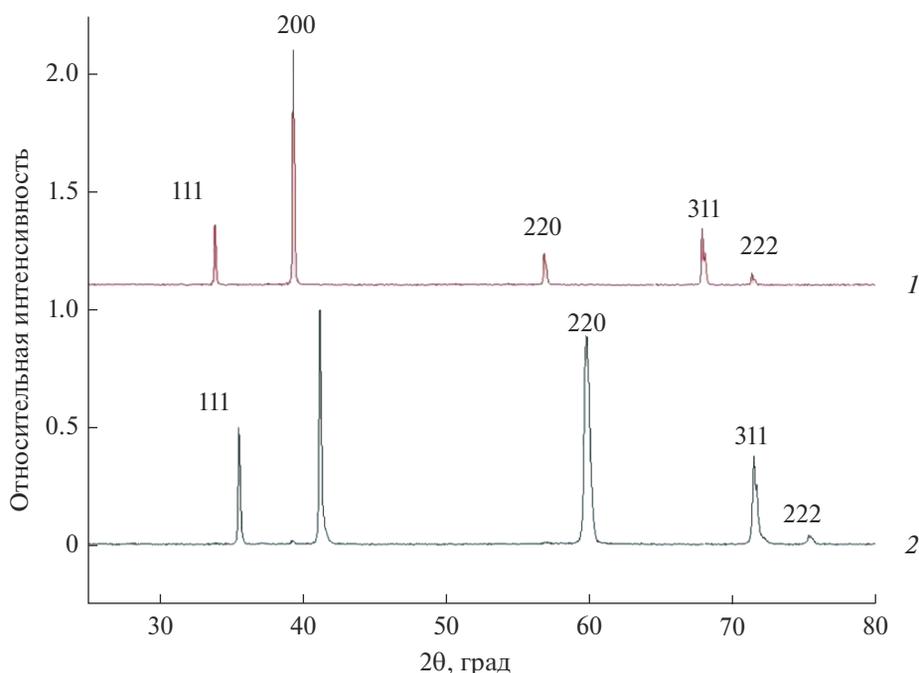


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы керамики на основе нитрида циркония (1), нитрида ниобия (2) (1900°C, 180 мин).

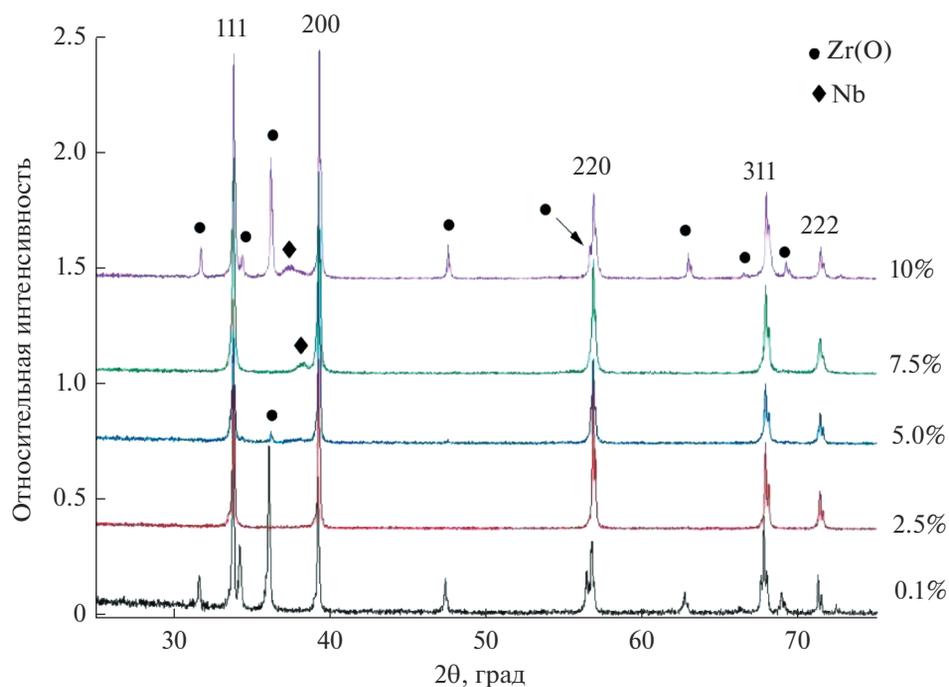


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы керамики на основе твердого раствора Zr–Nb, содержащей 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb, полученной при 1700°C (180 мин).

0.1 мас. % Nb (рис. 7а) характерна двухслойная структура с четкой межфазной границей. Для сплавов, содержащих 10 мас. % Nb (рис. 7б), количество твердого раствора на основе β-ниобия в пространстве между кристаллитами основной

фазы увеличивается, равномерно распределяясь в объеме керамики за исключением внешнего слоя ~30 мкм.

Аналогично работе [10], описывающей нитридизацию циркония, можно предположить, что

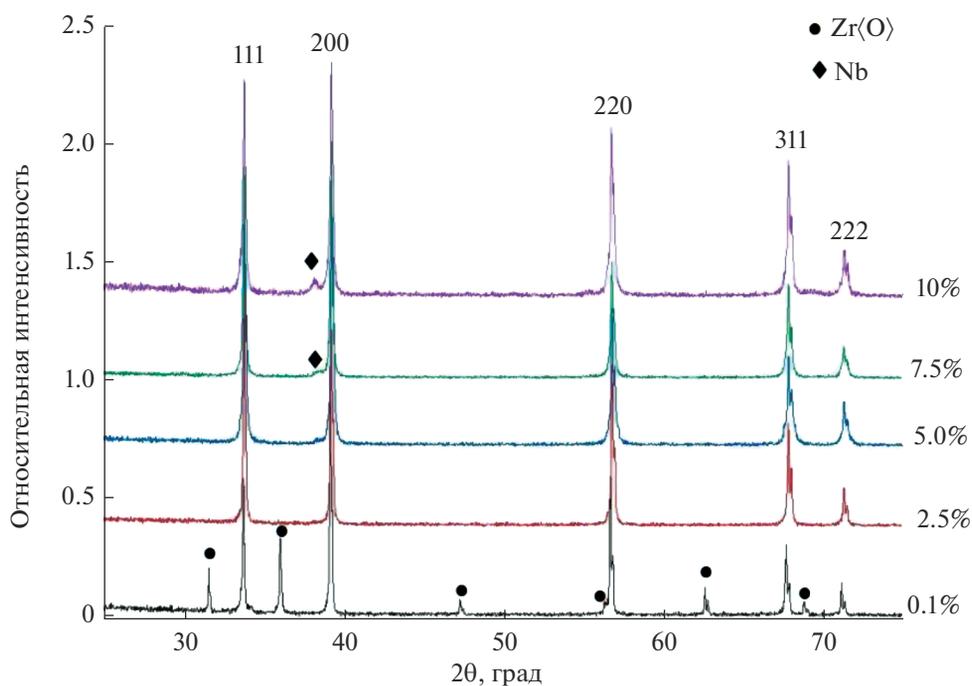


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы керамики на основе твердого раствора Zr–Nb, содержащей 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb, полученной при 1900°C (180 мин).

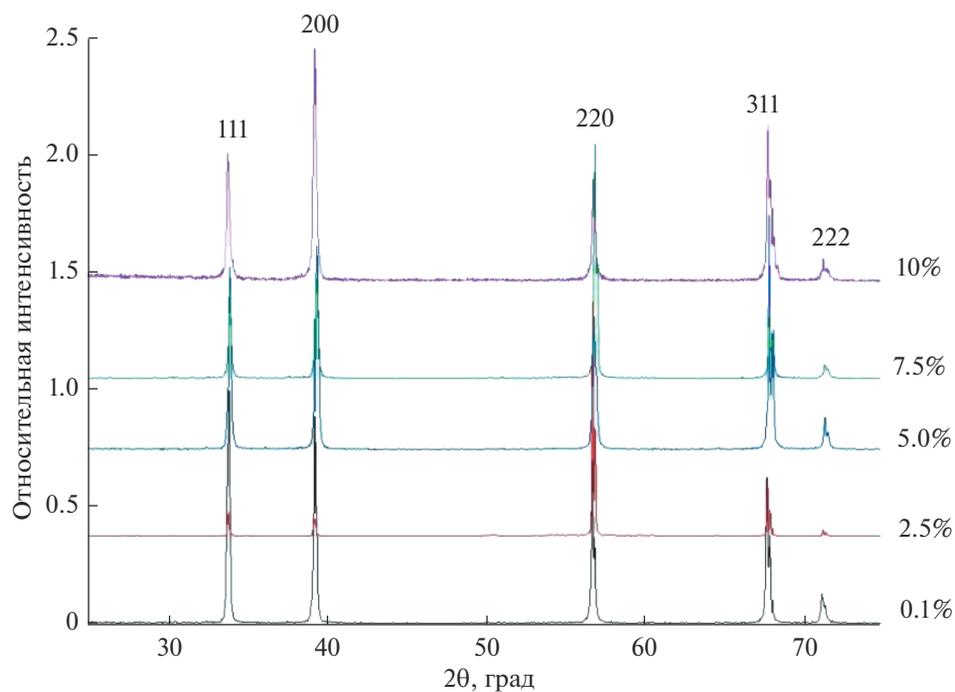


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы керамики на основе твердого раствора Zr–Nb, содержащей 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb, полученной при 2400°C (180 мин).

при нитридации сплава Zr–Nb, состоящего из зерен α -Zr с распределенными в их пределах субмикронными включениями β -Nb [4], рост нитрида

происходит по хемосэпитаксиальному механизму в пределах зерна металлической фазы. Кристаллическая решетка двухкомпонентного нитрида форми-

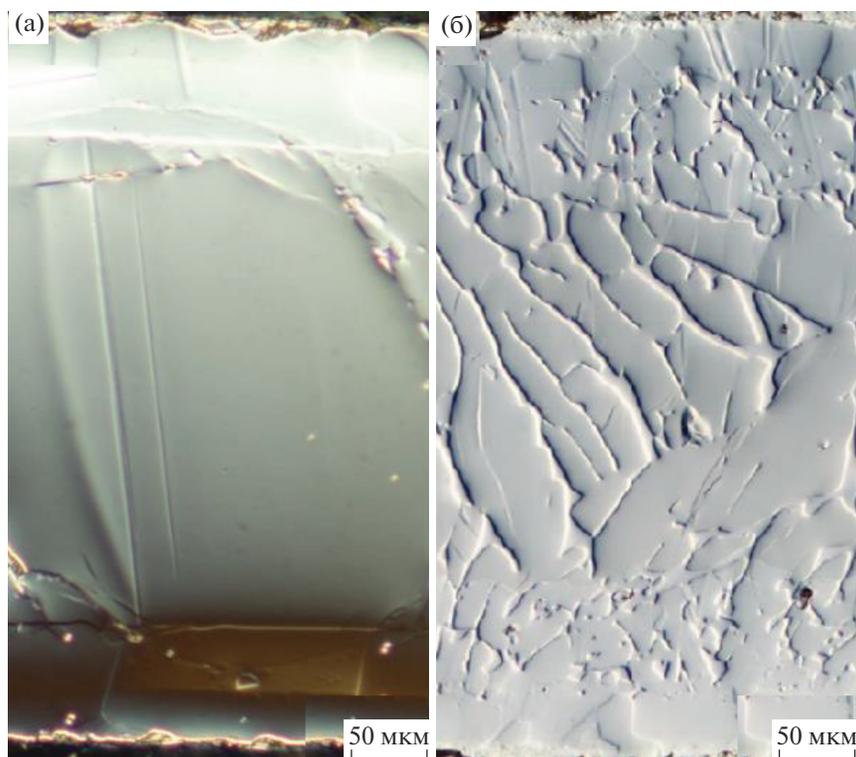


Рис. 7. Характеристические изображения структуры нитридной керамики, полученной при температуре 1700°C; содержание ниобия в исходном сплаве 0.1 (а), 10 мас. % (б).

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки керамики на основе твердого раствора Zr–Nb, содержащей 0.1, 2.5, 5.0, 7.5 и 10.0 мас. % Nb, полученной в течение 180 мин при 1700, 1900 и 2400°C

Содержание Nb, мас. %	a, Å		
	1700°C	1900°C	2400°C
0.1	4.5813	4.5809	4.5789
2.5	4.5742	4.5729	4.5719
5	4.5744	4.5731	4.5720
7.5	4.5741	4.5727	4.5709
10	4.5731	4.5711	4.5698

руется в процессе последовательной нитридации циркония и ниобия с растворимостью нитрида ниобия в нитриде циркония по типу замещения. На начальном этапе вследствие большего сродства циркония к азоту образуется преимущественно нитрид циркония, а ниобий “вытесняется” из зоны реакции. Ниобий распределяется в нитриде циркония по всему объему образца за исключением области приповерхностного слоя (см. рис. 7). При температуре выше температуры плавления сплава в объеме образуется жидкая фаза, и по мере химического превращения циркония в тугоплавкий нитрид содержание ниобия в объеме металлической фазы постоянно увеличивается вплоть до

появления твердых растворов с высоким содержанием Nb, присутствие которого подтверждено рентгенофазовым анализом. По завершении формирования керамики следов фазы нитрида ниобия не обнаружено. Образующийся нитрид ниобия состава NbN полностью растворяется в нитриде циркония ZrN [21, 22], что подтверждено параметрами кристаллической решетки синтезированного компактного двухкомпонентного нитрида. С ростом количества нитрида ниобия, характеризующегося меньшим параметром кристаллической решетки, параметр решетки в бикомпонентной керамике также уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Охарактеризован фазовый состав исходного проката, формирующийся в процессе высокотемпературной нитридации гетероструктур и компактного нитрида. Показано, что взаимодействие твердого раствора ниобия в цирконии (0.1–10 мас. % Nb) с азотом при температурах ниже и выше температуры перитектической реакции происходит в две стадии. На первой стадии твердый раствор распадается с образованием нитрида циркония ZrN и формированием в его объеме фазы металлического ниобия: $Zr(Nb) + N_2 \rightarrow ZrN_{1-x} + \beta-Nb$. На второй стадии металлический ниобий реагирует с азотом $ZrN_{1-x}/\beta-Nb +$

+ N₂ → (Zr,Nb)N, образуя нитрид ниобия NbN, который не выделяется в виде отдельной фазы, а растворяется в нитриде циркония, и параметр кристаллической решетки последнего уменьшается. При увеличении количества ниобия в исходном твердом растворе параметр кристаллической решетки в керамике также уменьшается.

Экспериментально установлена возможность одностадийного синтеза плотной нитридной керамики на основе твердого раствора Zr–Nb.

Представлена последовательность фазовых превращений с увеличением температуры нитридизации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кононов А.Г., Кукареко В.А., Белый А.В., Шаркеев Ю.П. Ионно-модифицированные субмикроструктурные титановые и циркониевые сплавы для медицины и техники // *Механика машин, механизмов и материалов*. 2013. Т. 1. № 22. С. 47–53.
2. Yongxing Zhao, Hao Lib, Yuanchun Huang. The Structure, Mechanical, Electronic and Thermodynamic Properties of bcc Zr–Nb Alloy: A First Principles Study // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 862. P. 158029.
3. Daniel Ch.S., Honniball P.D., Bradley L., Preuss M., Fonseca J.Q. Texture Development during Rolling of $\alpha + \beta$ Dual-Phase ZrNb Alloys // *Zirconium in The Nuclear Industry: 18th Int. Symp.* STP 1597. 2018. <https://doi.org/10.1520/STP159720160070>
4. Соколенко В.И., Мац А.В., Мац В.А. Механические характеристики наноструктурированных циркония и цирконий-ниобиевых сплавов // *Физика и техника высоких давлений*. 2013. Т. 23 № 2. С. 97–102.
5. Смирнова Д.Е., Стариков С.В., Гордеев И.С. Исследование фазовых переходов и механизмов деформации в цирконии и сплавах цирконий-ниобий: Атомистическое моделирование // *Сб. матер. VII Междунар. конф. “Деформация и разрушение материалов и наноматериалов”*. М.: ИМЕТ РАН, 2017. 951 с.
6. Белый А.В., Кононов А.Г., Кукареко В.А. Влияние ионно-лучевого азотирования на структурнофазовое состояние и триботехнические характеристики поверхностных слоев сплава Zr–2.5% Nb // *Тр. БГТУ*. 2016. № 2. С. 87–99.
7. Liua Ya., Yanga Yu., Donga D., Wanga J., Zhoua L. Improving Wear Resistance of Zr-2.5Nb Alloy by Formation of Microtextured Nitride Layer Produced via Laser Surface Texturing/Plasma Nitriding Technology // *Surf. Interfac.* 2020. V. 20. P. 100638.
8. Chernyavskii A.S. Synthesis of Ceramics Based on Titanium, Zirconium, and Hafnium Nitrides // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 13. P. 1303–1327. <https://doi.org/10.1134/S0020168519130016>
9. Solntsev K.A., Shustorovich E.M., Buslaev Yu.A. Oxidative construction of thin-walled ceramics (OCTC) // *Dokl. Chem.* 2001. V. 378. № 4–6. P. 143–149. <https://doi.org/10.1023/A:1019278526800>
10. Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Kovalev I.A., Kuznetsov K.B., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. The Nature of Structural Inhomogeneity in Ceramics Produced by Zirconium Nitridation // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 6. P. 600–603. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060133>
11. Kuznetsov K.B., Kovalev I.A., Zufman V.Yu., Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Kinetics of Zirconium Saturation with Nitrogen during High-Temperature Nitridation // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 6. P. 558–560. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060078>
12. Kuznetsov K.B., Shashkeev K.A., Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Tretyakov N.N., Saprina M.P., Kostyuchenko A.V., Chernyavskii A.S., Ievlev V.M., Solntsev K.A. Structure and Hardness of Ceramics Produced through High-Temperature Nitridation of Zirconium Foil // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 8. P. 820–827. <https://doi.org/10.1134/S0020168515080129>
13. Shevtsov S.V., Kovalev I.A., Ogarkov A.I., Kannykin S.V., Prosvirnin D.V., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Structure and Hardness of Ceramics Produced through High-Temperature Nitridation of Titanium Foil // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 3. P. 295–300. <https://doi.org/10.1134/S0020168518030135>
14. Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Kovalev I.A., Kuznetsov K.B., Prosvirnin D.V., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Structural and Phase Transformations and Hardness of Ceramics Produced by High-Temperature Zirconium Nitriding // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 61. № 12. P. 1573–1577. <https://doi.org/10.1134/S0036023616120160>
15. Kuznetsov K.B., Kovalev I.A., Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Kannykin S.V., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Structure of Ceramics Produced through High-Temperature Nitridation of Hafnium Foil // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 4. P. 424–428. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040100>
16. Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q.-J., Walle A. Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium // *Mater.* 2019. V. 12. № 17. P. 2728. <https://doi.org/10.3390/ma12172728>
17. Abriata J.P., Bolcich J.C. The Nb–Zr (Niobium–Zirconium) System // *J. Phase Equilib.* 1982. № 3(1). P. 34–44.
18. Pawley G.S. Unit-Cell Refinement from Powder Diffraction Scans // *J. Appl. Crystallogr.* 1981. V. 14. P. 357–361.
19. Degen T., Sadki M., Bron E., König U., Nénert G. The HighScore Suite // *Powder Diffraction*. 2014. V. 29. S2. P. 13–18.
20. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. Pennsylvania: ICPDS, 1997.
21. Duwez P., Odell F. Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zr, Nb, Nb and V // *J. Electrochem. Soc.* 1950. V. 97. № 10. P. 299–304.
22. Toth L.E., Yen C.M., Rosner L.G., Anderson D.E. Superconducting Critical Fields, Currents and Temperatures in the Nb–Zr–N Ternary system // *J. Phys. Chem. Solids*. 1966. V. 27. № 11–12. P. 1815–1819.

УДК 546.776

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРА $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ С ШЕЕЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 2022 г. Н. М. Кожевникова*

*Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия***e-mail: nicas@binm.ru*

Поступила в редакцию 23.06.2021 г.

После доработки 31.10.2021 г.

Принята к публикации 21.12.2021 г.

Изучены фазовые отношения в субсолидусной области системы $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ по разрезам методами рентгенографического и дифференциального термического анализа, проведена триангуляция системы. Синтезирован тройной молибдат $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре (пр. гр. $P2_1/n$). Легированием $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ионами $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ получен ап-конверсионный люминофор, обладающий антистоксовой люминесценцией в области 400–700 нм при возбуждении ИК-излучением ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм). Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии, изучены его спектрально-люминесцентные характеристики.

Ключевые слова: система, фазовые равновесия, тройной молибдат, люминофор $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, ап-конверсионная люминесценция, ионы эрбия и иттербия

DOI: 10.31857/S0002337X2204008X

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы, структуры которых производны от шеелита, обладая низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, находят широкое применение в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, люминофоры, лазерные устройства, ап-конверсионные материалы, преобразующие излучение с низкой энергией в излучение с более высокой энергией [1–4].

Поиск перспективных соединений и создание на их основе полифункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ-облучении и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении, является актуальной задачей для материаловедения. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является легирование их ионами Er^{3+} , Yb^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [5–18].

Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелочноземельных элементов катионами различной

природы, которые заселяют кристаллографические позиции каркаса структуры и ее полости. Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре шеелита вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, возникновению локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать оптические свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов определяют перспективы их использования в качестве люминесцентных и лазерных материалов, химических сенсоров, ап-конверсионных материалов, что обуславливает интересные теоретические и экспериментальные исследования этой группы неорганических соединений [1–4, 14–16].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, стронциевых соединений $\text{MM}'\text{Ln}(\text{MoO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{M}' = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$) [6, 15]. Возможность других комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в субсолидусной области системы $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ с шеелито-

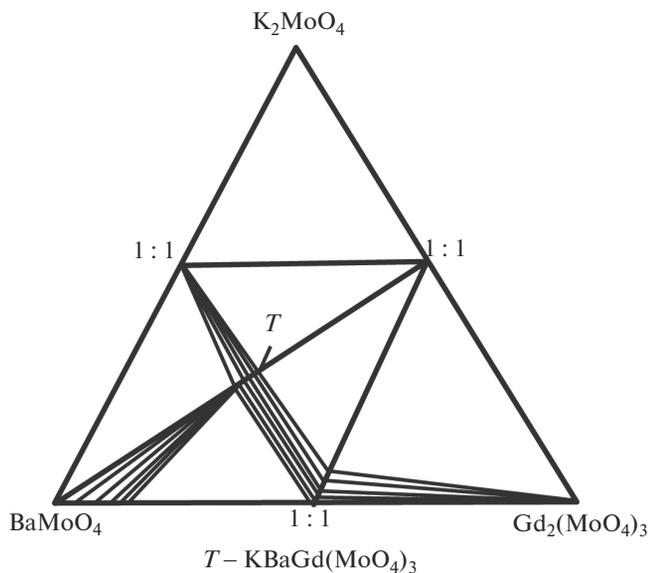


Рис. 1. Фазовые отношения в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ при $800^\circ C$.

подобной структурой и изучение его люминесцентных и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом K_2MoO_4 , $BaMoO_4$ и $Gd_2(MoO_4)_3$ из K_2CO_3 , $BaCO_3$, Gd_2O_3 и MoO_3 в интервале температур 400 – $700^\circ C$ с многократной промежуточной гомогенизацией через каждые 20 – 30 ч. Время прокаливании при каждой температуре составляло 100 – 120 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно, равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигах.

Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK_α -излучение). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программ “Рентген”. Колебательные спектры поликристаллических образцов $KBaGd(MoO_4)_3$ зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Spexord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области 1.06 мкм (геометрия обратного рассеяния, разрешение 3 – 5 см $^{-1}$). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с KBr. Для приготовления изотопозамещенных по молибдену образцов использовали оксиды $^{92}MoO_3$ и

$^{100}MoO_3$ с содержанием основного изотопа не менее 95% . Дифференциальный термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ, скорость подъема температуры составляла $10^\circ C/мин$, навеска 0.3 – 0.4 г.

Для введения различных концентраций иона-активатора оксид гадолиния в $KBaGd(MoO_4)_3$ эквивалентно заменяли на оксиды эрбия и иттербия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1 – 6 мол. % Er_2O_3 и 1 – 9 мол. % Yb_2O_3 . Спектры люминесценции образцов люминофора с различной концентрацией ионов эрбия и иттербия – $KBaGd_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO_4)_3$, $KBaGd_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO_4)_3$, $KBaGd_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO_4)_3$ – измеряли на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали лазерный диод InGaAs ($\lambda_{возб} = 977$ нм). Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции измерен в видимом диапазоне спектра с помощью интегрирующей сферы. Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL 237 с диапазоном чувствительности 300 – 1100 нм. Интенсивность возбуждающего пучка измерялась с помощью сферы. Энергетический выход люминофора определялся как отношение излученной мощности к поглощенной (P_{em}/P_{abs}). Поглощенную мощность рассчитывали как разницу между рассеянием от стандартного образца, не содержащего легирующих ионов, и от исследуемого образца. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} определены в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.37\%$ при переходах между уровнями $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (зеленая область спектра) и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (красная область спектра) с использованием интегрирующей сферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ изучено методом перекрещивающихся разрезов в области температур 450 – $800^\circ C$. Исследование системы K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$ проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающих двойных системах. На второй стадии изучали выявленные квазибинарные до $800^\circ C$ разрезы, что позволило провести триангуляцию системы.

На рис. 1 представлены фазовые отношения в системе K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Gd_2(MoO_4)_3$.

В ограничивающей двойной системе K_2MoO_4 – $Gd_2(MoO_4)_3$ установлено образование молибдатов состава $1:1$, $5:1$, кристаллизующихся в различных структурных типах [1, 6, 14]. При взаимодействии K_2MoO_4 с $BaMoO_4$ зафиксировано об-

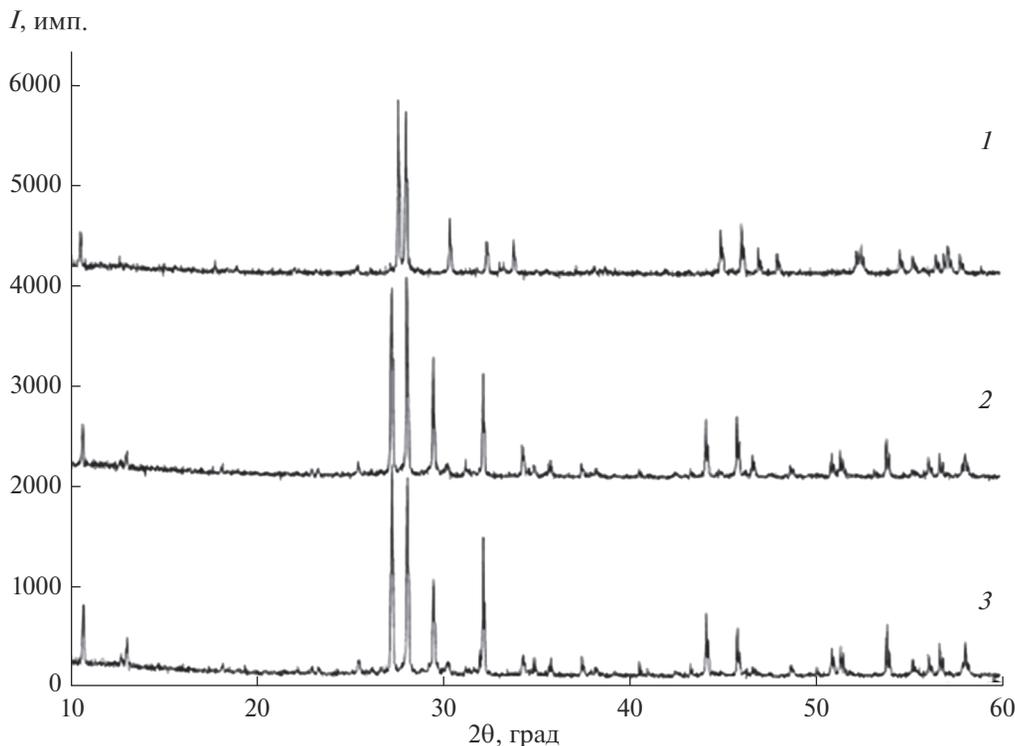


Рис. 2. Рентгенограммы $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ (1), $\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$ (2), $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ (3).

разование двойного молибдата $\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$, обладающего структурой пальмиерита. В системе $\text{BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ синтезирован молибдат $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$, принадлежащий к слоистой шеелитоподобной структуре с моноклинным искажением (пр. гр. $C2/c$) [2].

Наиболее подробно (через 1–2 мол. %) изучено взаимодействие на разрезе $\text{BaMoO}_4\text{--KGd}(\text{MoO}_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ при 650–750°C. Для достижения равновесия необходимо прокаливать реакционные смеси в течение 150–170 ч с промежуточной гомогенизацией.

Для системы $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ квазибинарными разрезами являются $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2\text{--KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2\text{--KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2\text{--KGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{BaMoO}_4\text{--KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--KGd}(\text{MoO}_4)_2$. Методом РФА установлено, что в тройном молибдате $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ растворяется 3.5 мол. % BaMoO_4 , растворимость тройного молибдата в BaMoO_4 составляет 12 мол. %. Фазовые отношения в системах $\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2\text{--KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4\text{--KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ характеризуются двухфазными областями, системы эвтектические с областью гомогенности тройной фазы до 3 мол. %. Растворимость $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$ в $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ составляет 3.0 мол. %, в $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$

растворяется не более 1.5 мол. % $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$. Разрез $\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2\text{--K}_5\text{Gd}(\text{MoO}_4)_4$ не является квазибинарным, так как при температуре 800°C он нестабилен из-за термической неустойчивости фазы $\text{K}_5\text{Gd}(\text{MoO}_4)_4$, которая плавится incongruently при 775°C. Разрез $\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2\text{--KGd}(\text{MoO}_4)_2$ является простым эвтектическим без заметной растворимости компонентов.

Рентгенографическое исследование показало, что тройной молибдат $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ имеет шеелитоподобную структуру с моноклинным искажением и проявляет большое сходство в расположении наиболее интенсивных линий на рентгенограмме с $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$, что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 2 приведены рентгенограммы $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$. Рентгенограммы $\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ проиндексированы в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 9$). Соединения изоструктурны между собой, а также двойному молибдату $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ и принадлежат к структурному типу моноклинно искаженного шеелита.

Структуру $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ можно рассматривать как продукт гетеровалентного замещения щелочноземельного элемента в структуре шеелита по схеме: $2\text{Ba} = \text{K}^+ + \text{Gd}^{3+}$. Параметры кристал-

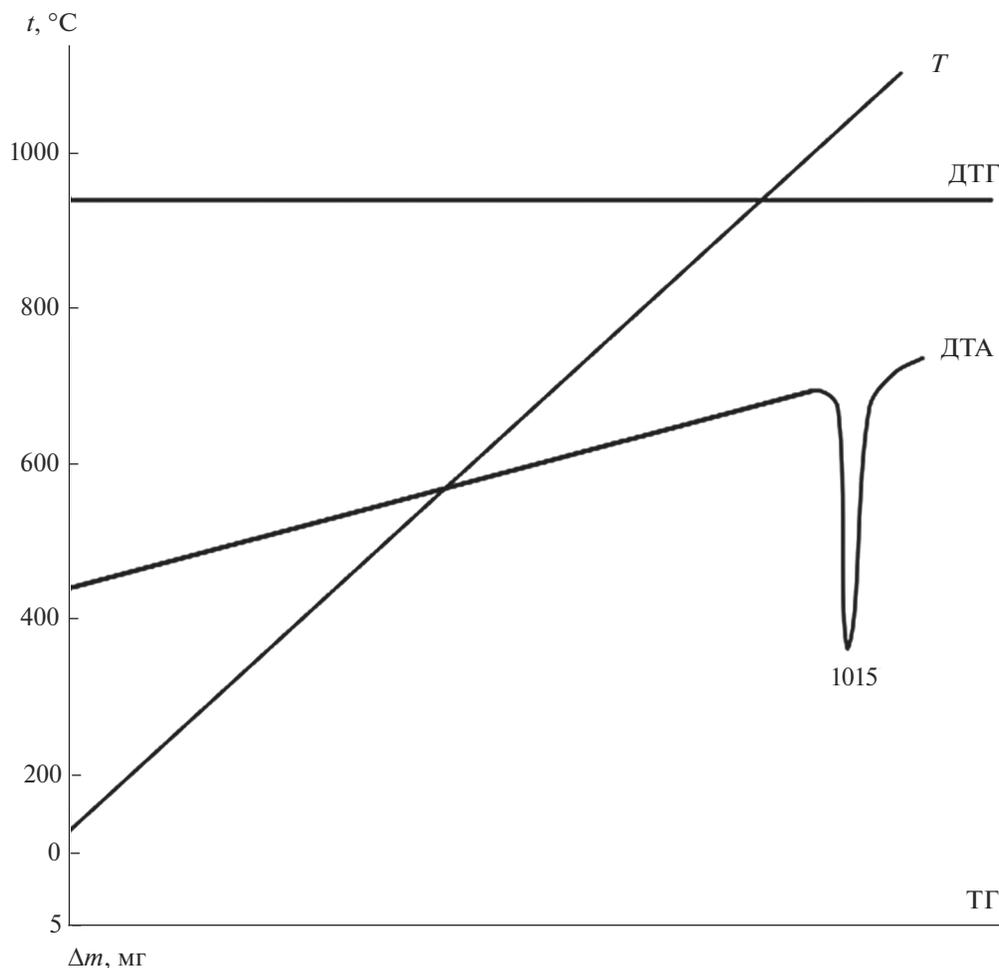


Рис. 3. Результаты термического анализа $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$.

лической решетки $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ равны: $a = 12.172(3) \text{ \AA}$, $b = 11.806(2) \text{ \AA}$, $c = 16.907(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.00(3)^\circ$, $V = 2420.4 \text{ \AA}^3$. Плавится $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ инконгруэнтно при 1015°C , не претерпевая полиморфных превращений (рис. 3).

Измеренные значения колебательных частот ИК- и КР-спектров $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$, $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ приведены в табл. 1. Здесь же даны частоты колебаний BaMoO_4 и их отнесение к внутренним колебаниям групп MoO_4 и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям MoO_4 -групп (R) и трансляционным колебаниям различных подрешеток кристалла (T)) [6, 19].

Представленные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров BaMoO_4 и $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$, $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$, что позволяет дать удовлетворительную интерпретацию. Имеющиеся различия объяснимы изменениями в межатомных расстояниях и, как следствие, в энергиях связей Mo-O при гетеро-валентном изоморфном замещении в катионных

позициях. Так, границы области частот валентных колебаний групп MoO_4 заметно расширяются как в высокочастотную, так и в низкочастотную стороны, а число измеренных в этой области частот втрое больше, чем в спектре BaMoO_4 . Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп MoO_4 , полным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп MoO_4 .

В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний MoO_4 -групп, активных в ИК-спектрах. Их частоты практически не меняются по ряду исследованных соединений и близки соответствующим частотам BaMoO_4 . Число наблюдаемых полос трансляционных колебаний отвечает предполагаемому теорией. Соответствующие частоты в ряде случаев претерпевают закономерные изменения в ходе замещения катионов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в трансляционных колебаниях $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$, $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ в равной степени

Таблица 1. Частоты колебаний в КР- и ИК-спектрах $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$, $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$, BaMoO_4

ν, cm^{-1}								Отнесение
$\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$		$\text{KBaSm}(\text{MoO}_4)_3$		$\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$		BaMoO_4		
КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
933	934	934		944	925	891		ν_1
918	916	919	915	929				
894		895		888				
866	855	867		869	845			
837		838	840	840		838	830	ν_3
814		815		815				
802	800		801	803		792		
772	758	774	760	795	795			
747		746		767				
		737		746	760			
	680		682		682			
	474				455			
			417		417			
	385		386		386	360	371	
386	353	385	352	383	352	346		ν_2
362		364		332				
	326		327		327			ν_4
	316		300		300	325	324	
320	284	322	286	320				ν_2
			210		210			R
227		229			187			
						189		T
				176			154	
				154	157			R
				100	139	143		R
					125	136		R
						107		
						76	105	T
						79		

участвуют все катионы (рис. 4). Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита определяется искажениями молибден-кислородных тетраэдров.

Образцы люминофоров $\text{KBaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KBaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{KBaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}$

$\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$ обладают способностью преобразовывать возбуждающее ИК-излучение в видимый свет (рис. 5). Ап-конверсионной люминесценцией принято называть люминесценцию, которая приводит к образованию кванта света с большей энергией, чем энергия кванта возбуждения [11]. Ап-конверсионная люминесценция в редкозе-

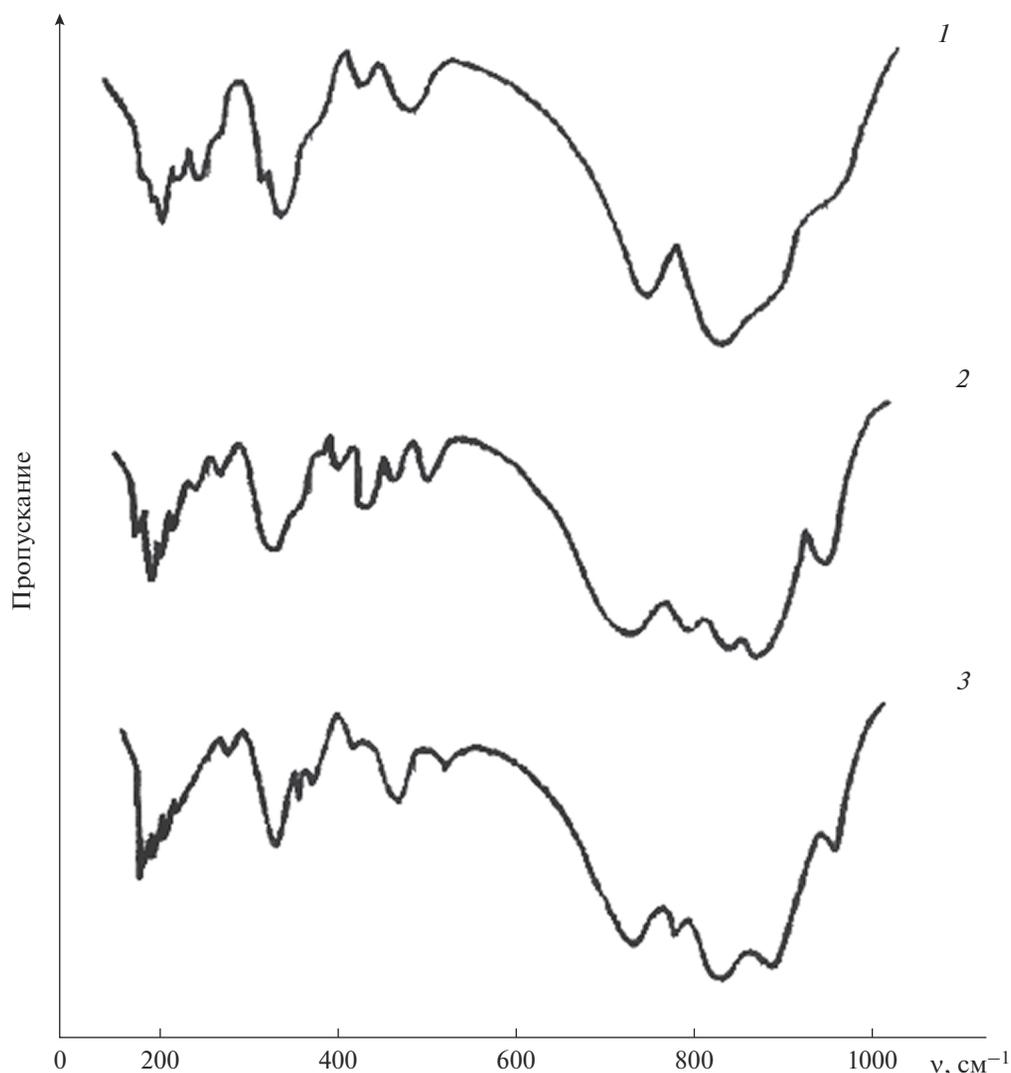


Рис. 4. ИК-спектры α -KSm(MoO₄)₂ (1), KBaSm(MoO₄)₃ (2), KBaGd(MoO₄)₃ (3).

мельных ионах возникает как в результате процессов, протекающих внутри одного иона, так и благодаря кооперативным межйонным взаимодействиям с суммированием энергии.

Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния иона эрбия акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции KBaGd(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ [7–13, 17, 18]. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм) в спектрах ап-конверсионной люминесценции может быть объяснено следующим образом.

После двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er³⁺ до уровня $^4F_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 400–700 нм [7–13]. Спектр люминесценции обладает сильной полосой излучения при 525 нм, полосой средней интенсивности при 550 нм в зеленой области и двумя слабыми полосами излучения при 655 нм в красной области спектра. Полосы излучения при 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах Er³⁺, а излучение при 655 нм в красной области спектра связано с переходом $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Полоса при 490 нм соответствует переходу $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Полоса излучения при 410 нм обусловлена переходом $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

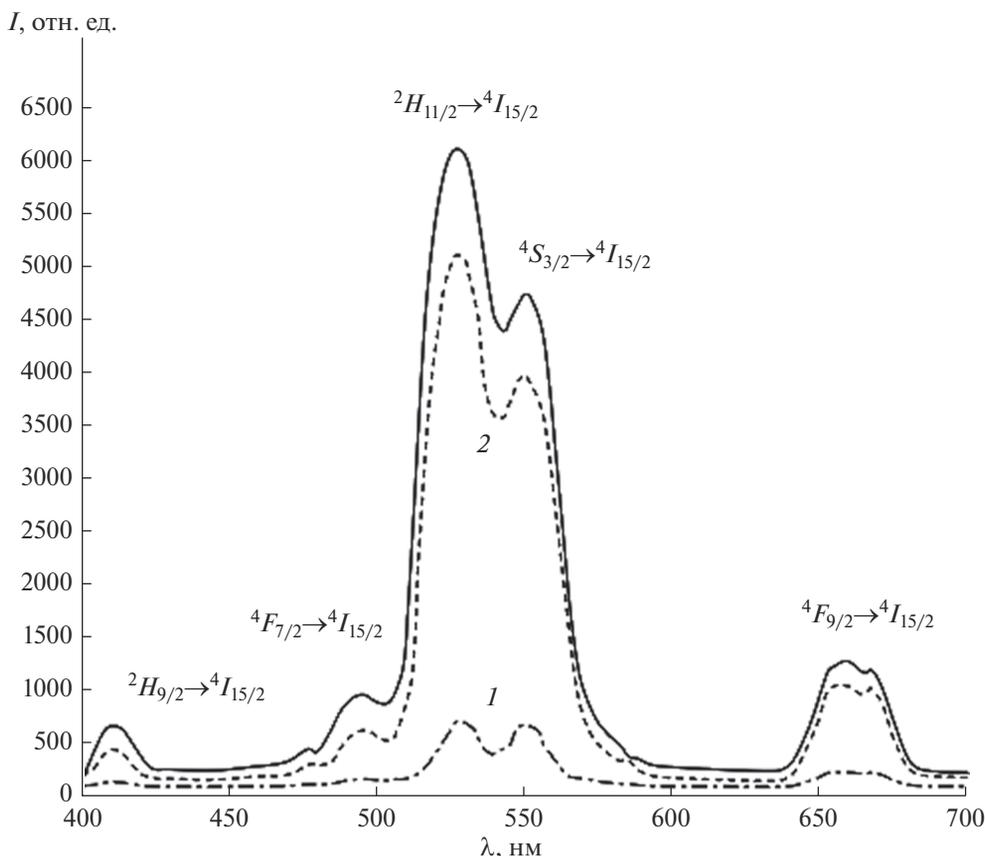


Рис. 5. Спектры люминесценции образцов люминофора $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ с разной концентрацией ионов активаторов: $\text{KBaGd}_{0,97}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,02}(\text{MoO}_4)_3$ (1), $\text{KBaGd}_{0,95}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,04}(\text{MoO}_4)_3$ (2), $\text{KBaGd}_{0,90}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,09}(\text{MoO}_4)_3$ (3) ($\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$).

Ионы-активаторы Er^{3+} являются центрами люминесценции люминофора, а сенсбилизирующее действие ионов Yb^{3+} увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb^{3+} к Er^{3+} и более высокому коэффициенту поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Механизмом возбуждения $^2H_{9/2}$ -уровня может быть перенос энергии от возбужденного состояния Yb^{3+} на уровень $^4F_{9/2}$ иона Er^{3+} , поскольку разность энергий между уровнями $^4F_{9/2}$ и $^2H_{9/2}$ близка к энергии возбужденного иона иттербия [8–11]. Вследствие низкой заселенности уровня $^4F_{9/2}$ наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного $^4S_{3/2}$ -уровня через перенос энергии от иона Yb^{3+} с последующим превращением этих высоко лежащих уровней в $^2H_{9/2}$ [8–13]. При переходе с высоко лежащих уровней может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, равным 9:1 (рис. 5, спектр 3), другие соотношения концентраций ионов иттербия и эр-

бия являются неоптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствуют повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Характер спектров связан с влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней ионов-активаторов. Экспериментальные значения для энергетического выхода (B_{en}) составляют: для $\text{KBaGd}_{0,97}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,02}(\text{MoO}_4)_3$ – 0.14%, $\text{KBaGd}_{0,95}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,04}(\text{MoO}_4)_3$ – 0.19%, $\text{KBaGd}_{0,90}\text{Er}_{0,01}\text{Yb}_{0,09}(\text{MoO}_4)_3$ – 0.37%. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов Er^{3+} в люминофоре с максимальным значением $B_{en} = 0.37\%$ при переходах $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (зеленая область спектра) и $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (красная область спектра) составили 46 ± 5 и 18 ± 3 мкс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ по разрезам в интервале температур 450–800°C.

Синтезирован тройной молибдат $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3$, кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 9$). Проведена триангуляция системы при 800°C . Получен ап-конверсионный люминофор на основе тройного молибдата, активированного ионами эрбия и иттербия $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ при различном соотношении концентраций ионов активаторов.

Оптимизировано соотношение концентраций ионов эрбия и иттербия, высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов $\text{Yb}^{3+} : \text{Er}^{3+}$, равным 9 : 1, другие соотношения являются неоптимальными. Люминофор $\text{KBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-излучения в видимое, в цветных дисплеях, в биомедицинской диагностике, в оптической связи.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
2. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V. et al. $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$: a Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. <https://doi.org/10.1021/ic300221m>
3. Раскина М.В., Морозов В.А., Павленко А.В. и др. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_3$ // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 89–97. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010122>
4. Золотова Е.С., Рахманова М.И., Соколов В.В., Усков Е.М. Влияние висмута и кальция на интенсивность люминесценции люминофора $\text{NaY}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 11. С. 1368–1371.
5. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.
6. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
7. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучений в области 0.8–1.3 мкм // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
8. Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
9. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V. et al. Up-conversion Quantum Yields of $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ Sub-micron Particles Prepared by Precipitation in Water Solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598–604.
10. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
11. Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
12. Lyapin A.A., Ermakov A.S., Kuznetsov S.V. et al. Upconversion Luminescence of $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--ErF}_3$ Single Crystals upon 1.5 μm Laser Excitation // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. 012086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086>
13. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.
14. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
15. Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V. Luminescence Materials Based on Re Molybdates // J. Rare Earth. 1991. V. 2. P. 845–849.
16. Jiang Y., Liu Y., Liu G., Dong X., Wang J., Yu W., Dong Q. Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Octahedral Structured $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ and Tunable Photoluminescent Properties // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1865–1870. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.043>
17. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартту К., Беналлул П. Инфракрасная люминесценция соединений $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
18. Грузинцев А.Н. Антистоксовая люминесценция $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
19. Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичев В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.

УДК 546+54-31

ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОДЕФЕКТНЫХ ФЛЮОРИТПРОИЗВОДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ R_2TiO_5 ($R = Yb, Lu$)

© 2022 г. Л. П. Ляшенко¹*, Л. Г. Щербакова², И. В. Колбанев², И. И. Тартаковский³,
А. А. Максимов³, Р. Д. Светогоров⁴, Я. В. Зубавичус⁵

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

³Институт физики твердого тела Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 2,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

⁴Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

⁵Институт катализа им. Г.К. Борескова СО Российской академии наук,
пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: lyash@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.12.2021 г.

После доработки 20.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Методами дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния изучены структурные преобразования порядок–беспорядок в твердых растворах $xR_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$ ($R = Yb, Lu$; $x = 0.5-0.6$) с высокодефектной флюоритпроизводной структурой при 1600°C. Установлено образование в процессе синтеза двух кубических фаз одинакового состава: разупорядоченной флюоритоподобной (F) ($Fm\bar{3}m$) и сопряженной с ней упорядоченной пирохлороподобной (P) ($Fd\bar{3}m$), состоящей из наномасштабных (размер частиц $<100 \text{ \AA}$) и нанокристаллических доменов, и определены параметры их кристаллических решеток. В изученных системах установлены границы существования твердых растворов: $0.5 \leq x \leq 0.55$. Показано, что в образцах изученных систем при содержании $0.55Yb_2O_3$ и $0.5Lu_2O_3$ P -фаза образуется в наномасштабном виде. В Raman-спектрах твердых растворов на основе Yb_2TiO_5 (Lu_2TiO_5) присутствуют широкие полосы в низко- и высокочастотных областях с максимумами при 101, 175, 290, 346, 384 и 727 (115, 176, 320 и 745) cm^{-1} , характеризующие P - и F -фазы соответственно. Образование во флюоритной матрице с различной степенью упорядочения пирохлороподобных фаз обусловлено присутствием в структуре внутренних напряжений, возникающих из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках. Полученные материалы обладают высокой удельной поверхностью и могут использоваться в качестве катализаторов и их носителей.

Ключевые слова: синхротронная рентгеновская дифракция, КР-спектры, флюоритпроизводные твердые растворы на основе $Yb(Lu)_2TiO_5$, локальная структура

DOI: 10.31857/S0002337X22040108

ВВЕДЕНИЕ

Титанаты редкоземельных металлов (РЗМ), иттрия и скандия благодаря хорошей термостойкости, химической инертности, образованию широкого ряда твердых растворов (ТР) и другим физико-химическим свойствам находят широкое применение при создании оксидных материалов различного назначения: проводников с кислородно-ионной [1–3] и смешанной ион–электронной проводимостью [4], диэлектриков [5], термических покрытий [6], сенсоров [7], катализаторов и их

носителей [8], поглотителей нейтронов [9, 10], контейнеров для утилизации радиоактивных отходов [11–15].

В плавленных и поликристаллических высокодефектных ТР на основе R_2TiO_5 ($R = Er, Tm, Y$ и Sc) впервые наблюдали образование двух кубических фаз одинакового состава с дефектной структурой, производной от структуры флюорита (CaF_2): разупорядоченной флюоритоподобной ($Fm\bar{3}m$) и упорядоченной пирохлороподобной ($Fd\bar{3}m$), состоящей из нанокристаллических доменов (10–

1000 нм), что хорошо фиксируется на электронно-микроскопических фотографиях (SEM), синхротронных рентгенограммах и в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света [16–23]. Образование нанодоменов, когерентных с матрицей флюоритоподобных фаз, объясняется особенностью их структуры: присутствием в структуре внутренних напряжений, возникающих из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках.

Появление слабых сверхструктурных рефлексов на порошковых нейтронограммах образцов Yb_2TiO_5 и $\text{Yb}_{1.4}\text{Sm}_{0.6}\text{TiO}_5$ авторы [24] объясняют упорядочением в ближнем порядке в нанодоменах размером 2–6 нм с пирохлорной структурой (пирохлорная фаза) и разупорядочением в дальнем порядке (флюоритная фаза). Присутствие на дифрактограммах Ho_2TiO_5 и Yb_2TiO_5 широких сверхструктурных пиков, а также нанодоменов на высокоразрешающих электронных изображениях авторы [25, 26] объясняют образованием в нанодоменах напряженной пирохлорной структуры, возникающей в результате структурных искажений.

Изучение локальной структуры наноструктурированных и нанокристаллических металлоксидных материалов представляет большой научный интерес, так как они обладают высокой удельной поверхностью и повышенной электропроводностью по сравнению с материалами, имеющими микронные зерна, и могут быть привлекательными для использования в качестве катализаторов и их носителей, твердооксидных топливных элементов и других целей.

Цель настоящей работы – изучение структурных преобразований порядок–беспорядок в высокодефектных твердых растворах на основе Yb_2TiO_5 и Lu_2TiO_5 методами дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и спектроскопии КР.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы $x\text{Yb}(\text{Lu})_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($x = 0.5, 0.55, 0.6$) синтезировали, используя механическую активацию исходных оксидных смесей и обычную керамическую технологию. Механическую активацию смесей оксидов осуществляли в высокоэнергетической эксцентриковой вибромельнице конструкции Аронова. Доза механической активации составляла 15 кДж/моль. Механически активированные и механические смеси оксидов прессовали в виде таблеток диаметром 0.7, высотой 0.5–1 см под давлением 15 МПа и отжигали при 1600°C в течение 3 ч на воздухе.

Идентификацию фаз проводили методом порошковой дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения (Si-мо-

нохроматор). Исследования выполнены на экспериментальной станции “Рентгеноструктурного анализа” Курчатовского источника синхротронного излучения с использованием монохроматического излучения (с длиной волны $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$), сфокусированного на образце до размера 400 мкм [27]. Измерения выполнены при 20°C в интегральном режиме в геометрии пропускания с вращением образца вокруг горизонтальной оси для усреднения рентгенограмм по ориентациям в нем кристаллитов. Время экспозиции составляло 5 мин. Регистрацию дифракционных картин осуществляли двумерным позиционно-чувствительным детектором Rayonix SX165, располагавшимся на расстоянии 150 мм от образца под углом $2\theta = 29.5^\circ$ к оси прямого пучка. Двумерные рентгенограммы интегрировали к одномерному виду $I = f(2\theta)$ с использованием программы Dionis [28]. Калибровка угловой шкалы детектора и определение аппаратного уширения дифракционных рефлексов осуществлялись за счет измерения поликристаллического стандарта LaB_6 (NIST SRM 660a).

Использование высокоинтенсивного монохроматического синхротронного излучения в сочетании с двухкоординатным детектором и Si-мохроматором значительно повышает интенсивность дифракционных пиков и улучшает разрешающую способность измерений по сравнению с обычной рентгеновской дифракцией.

Съемка Raman-спектров выполнена на спектрометре Dilor XY-500 на отражение при комнатной температуре. Источником возбуждения служили Ar-лазер с $\lambda_{1, \text{возб}} = 488 \text{ нм}$ и He-Ne-лазер с $\lambda_{2, \text{возб}} = 632.8 \text{ нм}$. Спектры получены в диапазоне частот 80–2500 см^{-1} при комнатной температуре. Точность определения частоты пика составляла $\sim 1 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные исследования. На синхротронных рентгенограммах изученных поликристаллических $\text{TP} x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.55$) присутствуют рефлексы основной разупорядоченной флюоритоподобной фазы (*F*) (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $Z = 1$) с параметром элементарной ячейки 5.083–5.106 Å и сопряженной с ней нано/микро размерной упорядоченной пирохлороподобной фазы (*P*) (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227), $Z = 8$) с параметром 10.164 Å (5.082 Å во флюоритной установке) для состава Yb_2TiO_5 ($x = 0.5$), что хорошо видно на рентгенограмме с увеличенными интенсивностями (рис. 1б, рентгенограмма *I*). Параметр элементарной ячейки нанокристаллической *P*-фазы определен по наиболее интенсивным сверхструктурным рефлексам и практически не отличается от параметра *F*-фазы (рис. 1б, рентгенограмма *I*). Хорошо выраженная кристаллизация *P*-фазы происходит

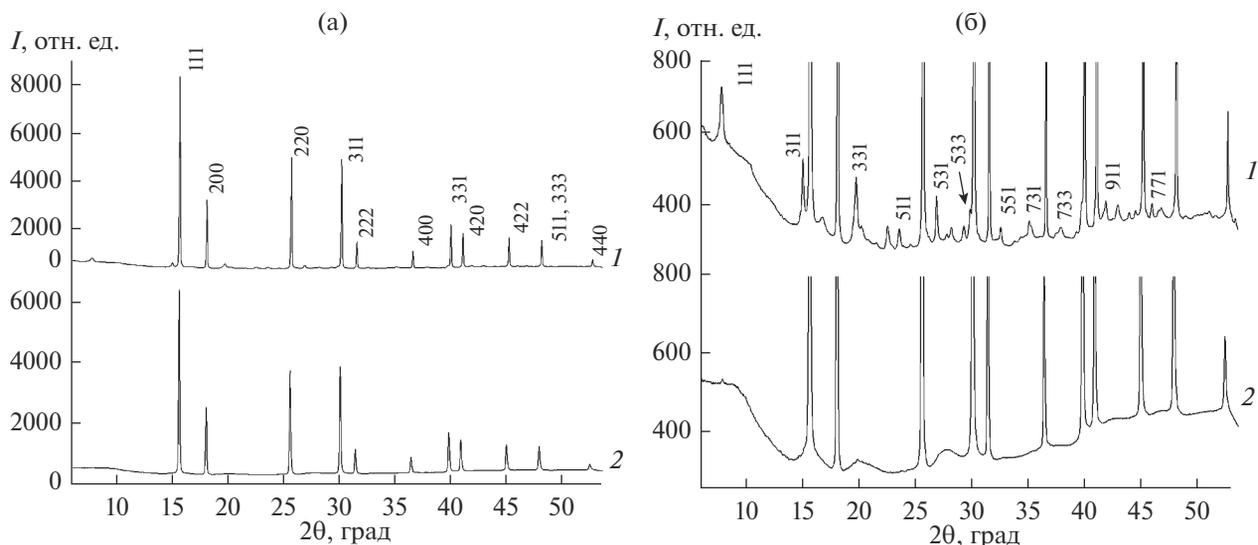


Рис. 1. Синхротронные рентгенограммы $\text{TR } x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$: а – общий вид, б – увеличенный по оси ординат вид; $x = 0.5$ (1) ($F + P$), 0.55 (2) ($F + P$); показаны hkl -индексы для флюоритоподобной (а) и сверхструктурных рефлексов пирохлороподобной (б) фаз ($\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$).

в образцах состава Yb_2TiO_5 , однако наблюдаемое повышение фона на дальних углах дифракции ($2\theta \approx 37^\circ\text{--}53^\circ$) указывает на присутствие в образце упорядоченной P -фазы как в кристаллическом, так и в наноразмерном (рентгеноаморфном) состоянии с размером частиц $< 10 \text{ нм}$ (рис. 1б, рентгенограмма 1). Параметры элементарных ячеек F - и P -фаз в Yb_2TiO_5 во флюоритной установке имеют близкие значения: 5.083 и 5.082 \AA соответственно, что указывает на идентичность их составов.

С увеличением содержания Yb_2O_3 до 55 мол. % ($\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.67}$) в изученных ТР параметр кристаллической решетки F -фазы увеличивается от 5.083 до 5.106 \AA , а сверхструктурные рефлексы P -фазы имеют вид сильно расширенных горбов, что соответствует уменьшению размеров ее частиц до наноразмерных величин ($< 10 \text{ нм}$) (рис. 1б, рентгенограмма 2). В образцах $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.67}$ P -фаза образуется в рентгеноаморфном виде и не влияет на положение дифракционных отражений F -фазы. В Yb_2TiO_5 основные дифракционные отражения F - и P -фаз имеют близкие углы дифракции, поэтому не разрешаются в изученном диапазоне углов $2\theta = 6^\circ\text{--}53.2^\circ$ (рис. 2). Параметр кристаллической решетки F -фазы Yb_2TiO_5 , равный 5.083 \AA , определенный нами по дифракционным отражениям 422, 511, 440 в области углов $2\theta = 45^\circ\text{--}53^\circ$, немного отличается от параметра 5.0940 \AA , полученного на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в [29]. Параметр кристаллической решетки пирохлороподобной фазы $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ меньше, чем параметр P -фазы, образующейся в исследуемых ТР ($a_{\text{Yb}_2\text{TiO}_5(P)} = 10.164 \text{ \AA}$), и равен 10.030 \AA [29].

Полученные на монохроматическом синхротронном излучении рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобных фаз Yb_2TiO_5 и $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.67}$ приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Картина структурных преобразований порядок–беспорядок в ТР $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.55$) показана на рис. 3. На синхротронных рентгенограммах Lu_2TiO_5 ($x = 0.5$) присутствует основная неупорядоченная флюоритоподобная фаза (F) (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $Z = 1$) с параметром элементарной ячейки 5.074 \AA (рис. 3а и 3б, рентгенограммы 1). Однако на синхротронной рентгенограмме с увеличенными интенсивностями в области расположения сверхструктурных рефлексов упорядоченной пирохлороподобной фазы наблюдаются широкие горбы, указывающие на присутствие в образце наноразмерной (рентгеноаморфной) P -фазы (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227), $Z = 8$) с размером частиц менее 10 нм (рис. 3б, рентгенограмма 1). Параметр кристаллической решетки F -фазы Lu_2TiO_5 определен с хорошей точностью, т. к. наноразмерная (рентгеноаморфная) P -фаза практически не влияет на положение дифракционных отражений F -фазы (рис. 4, дифракционные отражения 1). Полученный на синхротронном излучении параметр кристаллической решетки F -фазы ($a_{\text{Lu}_2\text{TiO}_5(F)} = 5.074 \text{ \AA}$) отличается от параметра 5.081 \AA , полученного на $\text{CuK}\alpha$ -излучении в [30]. Рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобного Lu_2TiO_5 , полученные на синхротронном излучении, приведены в табл. 3.

На синхротронной рентгенограмме изученного ТР на основе Lu_2TiO_5 с $x = 0.55$ ($\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$)

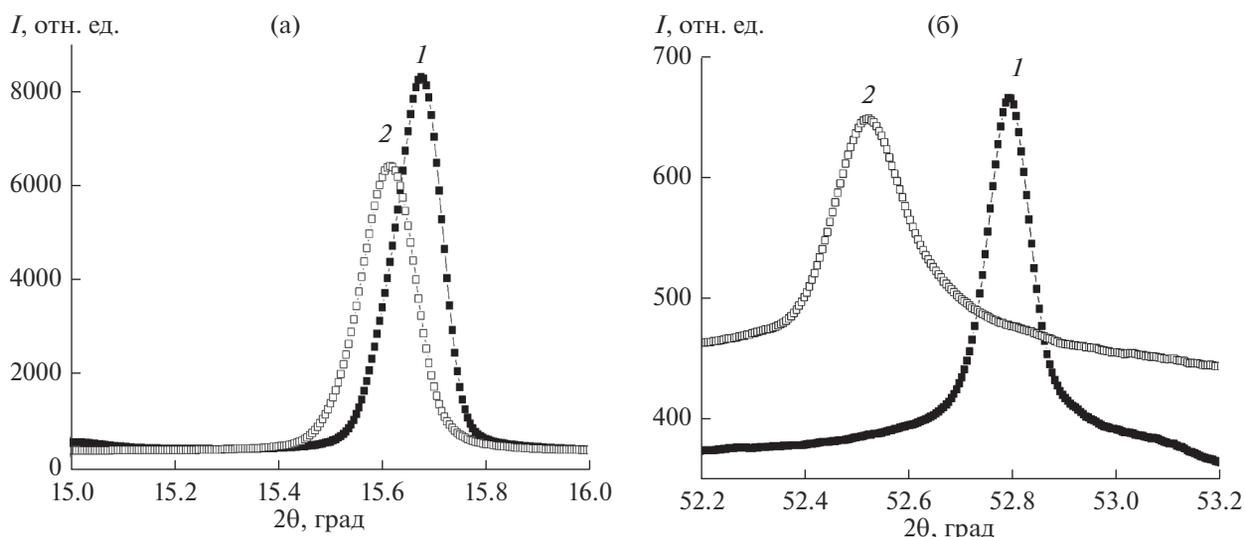


Рис. 2. Изменение формы и положения дифракционных отражений 111 (а) и 440 (б) на ближних и дальних углах дифракции ТР $x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ с $x = 0.5$ (1), 0.55 (2) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$).

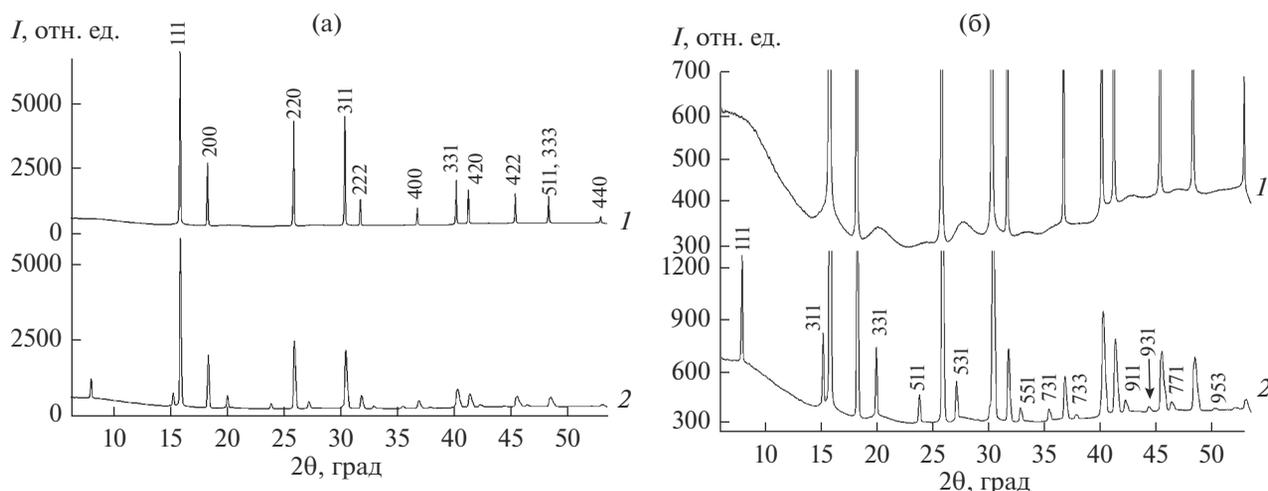


Рис. 3. Синхротронные рентгенограммы ТР $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$: а – общий вид, б – увеличенный по оси ординат вид; $x = 0.5$ (1) ($F + P$), 0.55 (2) ($F + P$); показаны hkl -индексы для флюоритоподобной (а) и сверхструктурных рефлексов пирохлорподобной (б) фаз ($\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$).

присутствуют разупорядоченная F -фаза (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225), $Z = 1$) с параметром элементарной ячейки 5.054 \AA и в значительном количестве сопряженная с ней упорядоченная P -фаза (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227), $Z = 8$) с параметром 10.087 \AA (5.044 \AA во флюоритной установке), определенным по сверхструктурным рефлексам (рис. 3, рентгенограммы 2). Основные дифракционные отражения F -фазы в $\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$ в интервале ближних углов дифракции $2\theta \approx 19^\circ\text{--}37^\circ$ не разрешаются, а при $2\theta = 40^\circ\text{--}50^\circ$ происходит их расщепление (рис. 4, дифракционные отражения 2). Поэтому расчет параметров кристаллических решеток F - и P -фаз выполнен в области $2\theta \approx 19^\circ\text{--}37^\circ$. В лутециевой

системе, в отличие от иттербиевой, при увеличении в ТР содержания Lu_2O_3 наблюдается сжатие кристаллической решетки как F -, так и P -фаз: $a_{\text{Lu}_2\text{TiO}_5(F)} = 5.074 \text{ \AA}$, $a_{\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}(F)} = 5.054 \text{ \AA}$, $a_{\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}(P)} = 5.044 \text{ \AA}$. Наблюдаемое сжатие кристаллической решетки $\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$ обусловлено уменьшением ионного радиуса Lu^{3+} в соответствии с его координацией и усилением электростатических связей между Lu^{3+} и O^{2-} при увеличении их содержания в элементарной ячейке.

В изученных системах параметры элементарных ячеек F - и P -фаз во флюоритной установке имеют близкие значения, поэтому их кристалли-

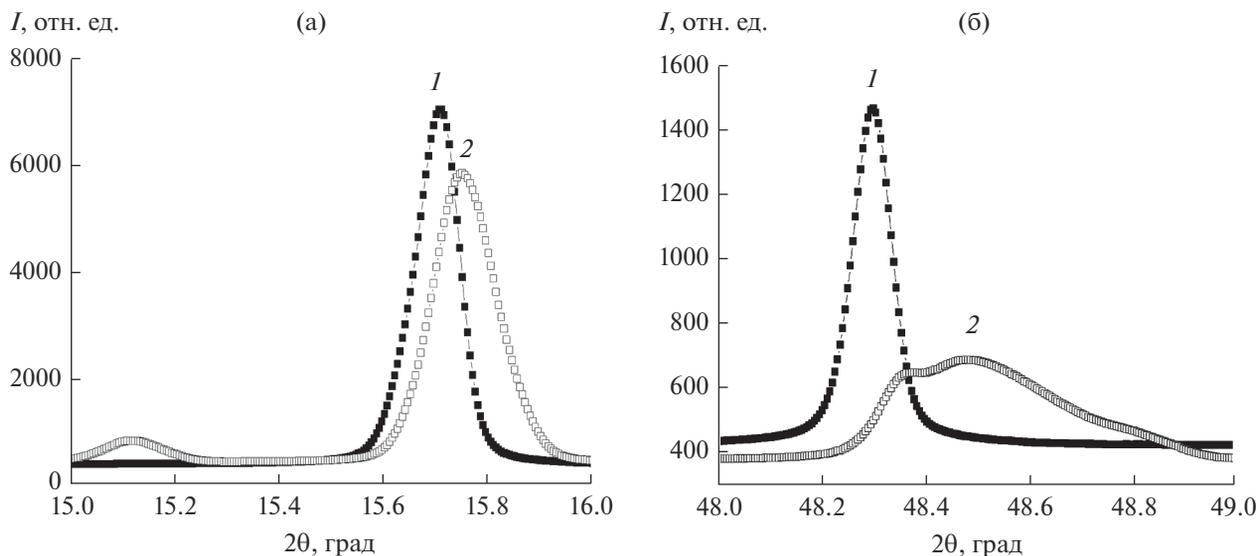


Рис. 4. Изменение формы и положения дифракционных отражений 111 (а) и 333, 511 (б) на ближних и дальних углах дифракции для ТР $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ с $x = 0.5$ (1), 0.55 (2) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$).

ческие решетки могут соединяться через слои сопряжения, создаваемые дислокациями, дефектами упаковки, микродвойниками и другими структурными дефектами.

На одну элементарную гранецентрированную кубическую ячейку флюорита (CaF_2) приходится четыре формульные единицы (общий вид M_4X_8). В случае гетеровалентных катионов соотношение катионов и анионов в элементарной ячейке флюоритпроизводных соединений изменяется в соответствии с требованием сохранения электронейтральности в системе. Поэтому количество структурных дефектов в элементарной ячейке изученных ТР на границах их существования Yb_2TiO_5 (Lu_2TiO_5) и $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$ ($\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$) уменьшается от 1 катионной и 3 анионных до 0.66 катионных и 2.34 анионных вакансий. В соответствии с этим изменяются внутренние микронапряжения, энергия кристаллической решетки и морфология нанодоменов частично упорядоченной пироклороподобной фазы.

Пироклорная структура, наблюдаемая в локальных нанобластях изученных ТР, может быть описана как флюоритная сверхструктура, возникающая при частичном упорядочении под действием внутренних микронапряжений, возникающих в высокодефектных элементарных ячейках.

КР-спектроскопические исследования. КР-спектроскопия чувствительна к локальной структуре флюоритпроизводных фаз: структурным преобразованиям типа порядок–беспорядок [16, 22, 23, 31–37].

На рис. 5 показаны закономерности изменения КР-спектров образцов $x\text{Yb}_2\text{O}_3(\text{Lu}_2\text{O}_3) \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.6$) при изменении их состава.

В КР-спектрах ТР системы $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ при $x = 0.5$ наблюдаются две интенсивные широкие полосы при $\sim 70\text{--}200$ и $\sim 250\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ с четкими максимумами при 101, 175 и 290, 346, 384 см^{-1} и одна наиболее интенсивная дублетная плохо разрешенная полоса при $\sim 727, 767 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5а, спектр 1). При увеличении в ТР содержания Yb_2O_3 до $x = 0.55$ количество структурных дефектов в элементарной ячейке $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$ уменьша-

Таблица 1. Рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобного Yb_2TiO_5 ($Fm\bar{3}m$) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$, Si-монохроматор, $a = 5.083 \text{ \AA}$)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$, \AA	$d_{\text{эксп}}$, \AA	I , отн. ед.	hkl
15.6796	0.018606	2.9346	2.9288	100	111
18.1194	0.024795	2.5415	2.5371	36	200
25.7192	0.049534	1.7971	1.7950	58	220
30.2437	0.068055	1.5325	1.5314	57	311
31.6197	0.074227	1.4673	1.4664	14	222
36.6640	0.098925	1.2707	1.2702	9	400
40.0840	0.117449	1.1661	1.1657	23	331
41.1690	0.123614	1.1365	1.1363	18	420
45.2990	0.148297	1.0375	1.0374	15	422
48.2100	0.166799	0.97822	0.97819	14	333, 511
52.7940	0.197659	0.89856	0.89859	4	440

Таблица 2. Рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобного $\text{Yb}_{2.44}\text{TiO}_{5.67}$ ($Fm3m$) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$, Si-монокроматор, $a = 5.106 \text{ \AA}$)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$, \AA	$d_{\text{эксп}}$, \AA	I , отн. ед.	hkl
15.6196	0.018465	2.9479	2.9400	100	111
18.0470	0.024599	2.5530	2.5472	36	200
25.6041	0.049099	1.8052	1.8030	57	220
30.1047	0.067445	1.5395	1.5383	58	311
31.4749	0.073566	1.4739	1.4729	13	222
36.4878	0.098008	1.2765	1.2761	9	400
39.8868	0.116344	1.1713	1.1713	22	331
40.9647	0.122443	1.1417	1.1417	17	420
45.0740	0.146904	1.0423	1.0423	14	422
47.9685	0.165231	0.98265	0.98282	13	333, 511
52.5242	0.195786	0.90262	0.90454	3	440

Таблица 3. Рентгеновские дифракционные данные для флюоритоподобного Lu_2TiO_5 ($Fm3m$) (синхротронное излучение, $\lambda = 0.799005 \text{ \AA}$, Si-монокроматор, $a = 5.074 \text{ \AA}$)

$2\theta_{\text{эксп}}$, град	$\sin^2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$, \AA	$d_{\text{эксп}}$, \AA	I , отн. ед.	hkl
15.7112	0.018681	2.9294	2.9230	100	111
18.1569	0.024897	2.5370	2.5319	36	200
25.7603	0.049713	1.7939	1.7922	61	220
30.2992	0.068299	1.5298	1.5287	63	311
31.6785	0.074496	1.4647	1.4637	15	222
36.7293	0.099265	1.2685	1.2680	10	400
40.1539	0.117842	1.1640	1.1638	26	331
41.2420	0.124034	1.1345	1.1344	20	420
45.3794	0.148796	1.0357	1.0357	17	422
48.2987	0.167376	0.97650	0.97650	16	333, 511
52.8899	0.198326	0.89697	0.89708	4	440

ется, при этом низкочастотные полосы приобретают вид двух размытых горбов с максимумами при ~ 100 и 344 см^{-1} , а высокочастотная линия имеет один максимум при 749 см^{-1} (рис. 5а, спектр 2).

Стандартный теоретико-групповой анализ симметрии колебаний, активных в КР-спектрах первого порядка, показывает, что для кубической структуры пироклора $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fd3m$ (O_h^7)) должно наблюдаться шесть активных мод, а структура флюорита ($Fm3m$ (O_h^5)) имеет только одну активную моду [33–37]:

$$\Gamma(Fd3m) = E_g + A_g + 4T_{2g},$$

$$\Gamma(Fm3m) = T_{2g}.$$

В КР-спектрах флюоритная фаза часто проявляется как один широкий пик в высокочастотной области при $\sim 600\text{--}800 \text{ см}^{-1}$ из-за присутствия нанокристаллических доменов с различной ориентацией [16, 31–36].

Для пироклороподобных титанатов $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y, Sm} - \text{Lu}$) интенсивные КР-пики расположены в областях частот $307.22\text{--}312.83 \text{ см}^{-1}$ (T_{2g}) и $521.65\text{--}526.76 \text{ см}^{-1}$ (A_{1g}) [37]. Поэтому не вызывает сомнения, что низкочастотные полосы при ~ 100 ,

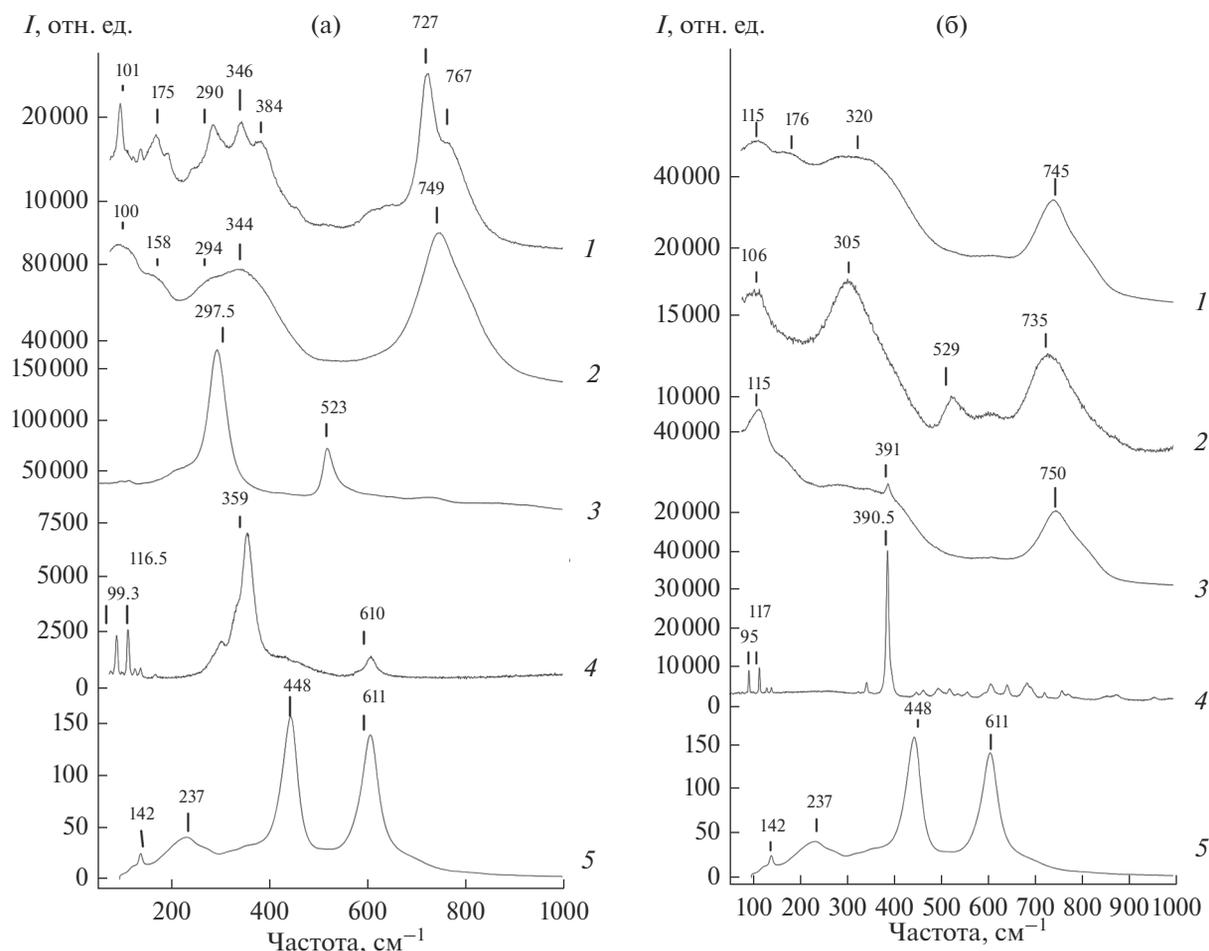


Рис. 5. КР-спектры ТР $x\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ (а) и $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ (б) в диапазоне $70\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{1, \text{возб}} = 488\text{ нм}$): а – $x = 0.5$ (1), 0.55 (2), $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3), Yb_2O_3 (4), TiO_2 (5); б – $x = 0.5$ (1), 0.55 (2), 0.6 (3), Lu_2O_3 (4), TiO_2 (5) (для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и Lu_2O_3 $\lambda_{2, \text{возб}} = 632.8\text{ нм}$).

175 и $\sim 290, 346, 384\text{ см}^{-1}$ в спектрах ТР на основе Yb_2TiO_5 принадлежат колебаниям упорядоченной пирохлороподобной решетки ($Fd3m$).

Сравнение полученных КР-спектров ТР на основе Yb_2TiO_5 с литературными данными показывает, что высокочастотная полоса при 727 см^{-1} относится к колебанию T_{2g} флюоритоподобной кристаллической решетки ($Fm3m$) [16, 31–36]. Наличие расщепления флюоритной линии на две с максимумами при 727 и 767 см^{-1} вызвано существованием внутренних напряжений в кристаллической решетке (рис. 5а, спектры 1, 2).

Так как КР-спектры являются спектрами молекулярного рассеяния света, размер кристаллов не влияет на ширину КР-линий. Поэтому значительное расширение полос в КР-спектрах может возникать из-за образования ряда наномасштабных ($<10\text{ нм}$) и нанокристаллических, с различной степенью упорядочения, пирохлороподобных ($\sim 100, 175$ и $\sim 290, 346, 384\text{ см}^{-1}$) и модулиро-

ванных флюоритоподобных ($727, 767\text{ см}^{-1}$) фаз. Модулированные структуры возникают в результате смещения ионов под действием внутренних напряжений. Переход дублетной линии F -фазы в моноклинию при $x = 0.55$ обусловлен уменьшением структурных дефектов и, соответственно, внутренних напряжений в элементарной ячейке.

Из сравнения рентгенографических и КР-данных следует, что четкие полосы на фоне горбов пирохлорной структуры соответствуют кристаллическим доменам с определенной степенью порядка в массе наномасштабных частиц размером $<10\text{ нм}$ (рис. 5а, спектр 1).

В КР-спектрах Yb_2O_3 (кубический, порошкообразный) и TiO_2 (рутил, тетрагональный, монокристаллический) наиболее интенсивные линии находятся при 359 и $448, 611\text{ см}^{-1}$ соответственно (рис. 5а, спектры 4, 5).

КР-спектры образцов $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ ($0.5 \leq x \leq 0.6$) приведены на рис. 5б. В КР-спектре

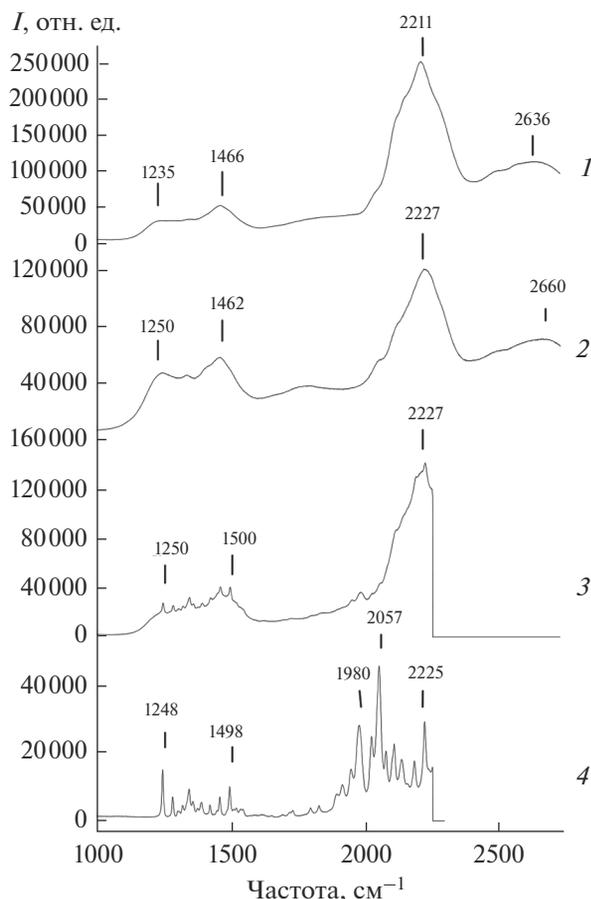


Рис. 6. Фрагменты КР-спектров твердых растворов $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ в диапазоне $1000\text{--}2530\text{ см}^{-1}$ ($\lambda_{1, \text{возб}} = 488\text{ нм}$): $x = 0.5$ (1), 0.55 (2), 0.6 (3), Lu_2O_3 (4).

Lu_2TiO_5 присутствуют две широкие полосы при $\sim 70\text{--}200$ и $\sim 250\text{--}450\text{ см}^{-1}$ в форме горбов с вершинами при 115 , 176 и 320 см^{-1} , характеризующие P -фазу, и четкая полоса при 745 см^{-1} , принадлежащая F -фазе (рис. 5б, спектр 1).

При увеличении содержания Lu_2O_3 в ТР до $x = 0.55$ ($\text{Lu}_{2.44}\text{TiO}_{5.66}$) пироклорная фаза приобретает вид двух высоких горбов с вершинами при 106 и 305 см^{-1} , а линия F -фазы расположена при 735 см^{-1} (рис. 5б, спектр 2).

При $x = 0.6$ в КР-спектре на фоне сглаженного горба в области $250\text{--}450\text{ см}^{-1}$ появляется четкая линия при 391 см^{-1} , принадлежащая Lu_2O_3 , что соответствует образованию в составе образца двух фаз различного состава: флюоритпроизводного ТР на основе Lu_2TiO_5 и Lu_2O_3 (рис. 5б, спектр 3). В КР-спектре поликристалла Lu_2O_3 , спеченного при 1500°C в течение 7 ч, наиболее интенсивная линия расположена при 390.5 см^{-1} (рис. 5б, спектр 4).

Пироклороподобные фазы $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в изученных системах не образуются, так как они имеют по две интенсивные КР-линии при 297.4 , 522.67 см^{-1} и 312.83 , 526.76 см^{-1} соответственно [37].

Интересно отметить, что в ТР $x\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{TiO}_2$ наблюдается интенсивная люминесценция при 2211 ($x = 0.5$), 2227 ($x = 0.55$), 2227 ($x = 0.6$) см^{-1} ($\lambda_{1, \text{возб}} = 488\text{ нм}$) (рис. 6). В иттербиевой системе в области $1000\text{--}2250\text{ см}^{-1}$ люминесценция незначительна.

В отличие от рентгенофазового анализа, где интенсивные пики F - и P -фаз практически не разрешаются, в Раман-спектрах интенсивные полосы F - и P -фаз находятся в различных частотных областях, что позволило достоверно установить присутствие этих фаз в образцах иттербиевой и лутециевой систем в кристаллическом и наномасштабном ($< 10\text{ нм}$) состояниях.

Образование нанокристаллических доменов происходит в процессе синтеза образцов, т. к. рентгенограммы и КР-спектры плавленных и медленно охлажденных поликристаллических образцов практически идентичны [17–23].

Образование в процессе синтеза нанодоменов с различной степенью упорядочения пироклороподобных структур в матрице флюоритоподобных ТР на основе Yb_2TiO_5 и Lu_2TiO_5 объясняет наблюдавшуюся нами ранее высокую диффузионную проницаемость F -фазы в монокристаллической диффузионной паре $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ при 1300 и 1400°C в течение $110\text{--}708$ и $24\text{--}110$ ч соответственно [38, 39].

Проведенные исследования показали, что образование нано- и микродоменов с различной степенью упорядочения структуры в изученных ТР обусловлено наличием внутренних напряжений, возникающих из-за высокой плотности структурных дефектов в их элементарных ячейках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом дифракции синхротронного монохроматического рентгеновского излучения и КР-спектроскопии в ТР на основе R_2TiO_5 ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Lu}$) с высокодефектной производной от флюорита структурой установлено образование в процессе синтеза двух кубических фаз одинакового состава: неупорядоченной флюоритоподобной ($Fm\bar{3}m$) и как кристаллической, так и наномасштабной, с различной степенью упорядочения, пироклороподобной ($Fd\bar{3}m$).

В КР-спектрах ТР на основе Yb_2TiO_5 (Lu_2TiO_5) присутствуют широкие интенсивные пики в низко- и высокочастотных областях с максимумами при 101 , 175 , 290 , 346 , 384 и 727 (115 , 176 , 320 и 745) см^{-1} , характеризующие пироклороподобную

с различной степенью упорядочения и неупорядоченную флюоритоподобную фазы соответственно.

Образование нанодоменов с пироклороподобными структурами происходит без воздействия внешних сил, в процессе синтеза ТР на основе R_2TiO_5 ($R = Yb, Lu$) в результате частичного упорядочения под действием внутренних напряжений, возникающих в элементарных ячейках с высокой плотностью структурных дефектов.

Параметры кристаллических решеток флюорито- и пироклороподобных фаз во флюоритной установке имеют близкие значения. Поэтому можно полагать, что сопряжение кристаллических решеток пироклорной и флюоритной фаз происходит через слои, создаваемые дислокациями, дефектами упаковки, микродвойниками и другими дефектами структуры.

Образование нанодоменов во флюоритоподобных фазах вида R_2TiO_5 ($R = PЗМ, Y$ и Sc) носит общий характер и обусловлено существованием внутренних напряжений в соединениях с высокой плотностью структурных дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knauth P., Tuller H.L.* Solid-State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. № 7. P. 1654–1680.
2. *Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A.* Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: a Brief Review // *Solid State Ionics.* 2004. V. 174. № 1–4. P. 135–149.
3. *Tuller H.L.* Ionic Conduction in Nanocrystalline Materials // *Solid State Ionics.* 2000. V. 131. P. 143–157.
4. *Tuller H.L.* Mixed Ionic-Electronic Conduction in a Number of Fluorite and Pyrochlore Compounds // *Solid State Ionics.* 1992. V. 52. № 1–3. P. 135–146.
5. *Chen H., Kao C.-H., Lin C.W., Liao C.H.* Material, Electrical, and Optical Characterizations of High-K- Sm_2TiO_5 Dielectric Deposited on Polycrystalline Silicon // *Ferroelectrics.* 2012. V. 434. № 1. P. 58–66. <https://doi.org/10.1080/00150193.2012.732460>
6. *Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D.* Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004. V. 24. P. 1–10.
7. *Pan T.M., Huang M.D., Lin W.Y., Wu M.H.* Aurea Biosensor Based on pH-Sensitive Sm_2TiO_5 Electrolyte-Insulator-Semiconductor // *Anal. Chim. Acta.* 2010. V. 669. № 1–2. P. 68–74.
8. *Булатов А.В., Изакович Э.И., Хидекель М.Г., Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Дюмаев К.М., Роговик Д.В., Дзвинка Р.И., Загоревский Д.В., Шейн С.М., Бек М.Т., Тот Э., Йо Ф.* Способ получения 1-гидроксиаминоантрахинонов: А. с. № 1241674 от 1.03.1986 г. 5 с.
9. *Sinha A., Sharma B.P.* Development of Dysprosium Titanate Based Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 4. P. 1064–1066.
10. *Kim H.S. et al.* Characteristics of $Gd_xM_yO_z$ ($M = Ti, Zr$ or Al) as a Burnable Absorber // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 372. № 2–3. P. 340–349.
11. *Whittle K.R., Lumpkin G.R., Blackford M.G., Aughterson R.D., Smith K.L., Zaluzec N.J.* Ion-Beam Irradiation of Lanthanum Compounds in the Systems $La_2O_3-Al_2O_3$ and $La_2O_3-TiO_2$ // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. № 10. P. 2416–2420.
12. *Lumpkin G.R., Pruneda M., Rios S., Smith K.L., Trachenko K., Whittle K.R., Zaluzec N.J.* Nature of the Chemical Bond and Prediction of Radiation Tolerance in Pyrochlore and Defect Fluorite Compounds // *J. Solid State Chem.* 2007. V. 180. P. 1512–1518.
13. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Ionescu M., de los Rayes M., Gault B., Whittle K.R., Smith K.L., Cairney J.M.* Ion Irradiation Resistance of Orthorhombic Ln_2TiO_5 ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ and Dy) Series // *J. Nucl. Mater.* 2015. V. 467. P. 683–691.
14. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Rayes M., Gault B., Baldo P., Ryan E., Whittle K.R., Smith K.L., Cairney J.M.* The Influence of Crystal Structure on Ion-Irradiation Tolerance in the $Sm_{(x)}Yb_{(2-x)}TiO_5$ Series // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 471. P. 17–24.
15. *Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Smith K.L., Zhang Z., Sharma N., Cairney J.M.* The Crystal Structure and Corresponding Ion-Irradiation Response for the $Tb_{(x)}Yb_{(2-x)}TiO_5$ Series // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 511–519.
16. *Качапина Л.М., Ляшенко Л.П., Кичигина Г.А., Щербакова Л.Г., Бородько Ю.Г.* Исследование структурных переходов в системе $TiO_2-Sc_2O_3$ методом комбинационного рассеяния света // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 6. С. 1402–1406.
17. *Ляшенко Л.П., Никонов Ю.П., Раевский А.В., Щербакова Л.Г.* Механизм образования флюоритоподобных фаз в системах $TiO_2-Y_2O_3(Er_2O_3, Sc_2O_3)$ // *Материаловедение.* 1999. № 1. С. 29–33.
18. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Белов Д.А., Кнотько А.В.* Электропроводность наноструктурированного флюоритоподобного $Sc_4Ti_3O_{12}$ // *Неорган. материалы.* 2009. Т. 45. № 5. С. 599–605.
19. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Кулик Э.С., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Изучение наноструктурированных твердых растворов в системе $Er_2O_3-TiO_2$ (50–60 мол. % Er_2O_3) методом рентгеновской дифракции на синхротронном излучении // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 12. С. 1316–1323. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13120105>
20. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Кулик Э.С., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Особенности структурообразования твердых растворов $xY_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$ ($x = 0.5-0.58$) // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 12. С. 1328–1332. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1412015X>
21. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Кулик Э.С., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Особенности структурообразования твердых растворов $xSc_2O_3 \cdot (1-x)TiO_2$ ($x = 0.4-0.5$) // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 2. С. 199–203. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15020128>
22. *Ляшенко Л.П., Щербакова Л.Г., Карелин А.И., Смирнов В.А., Кулик Э.С., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В.* Синтез и исследование методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света твердых растворов R_2TiO_5 ($R = Sc, Y$) // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 5.

- C. 530–536.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16050092>
23. Ляшенко Л.П., Шербакова Л.Г., Тартаковский И.И., Максимов А.А., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В., Колбанев И.В. Структурные преобразования порядок–беспорядок–беспорядок в высокодефектных флюорит-производных твердых растворах на основе R_2TiO_5 ($R = Tm, Er$) // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 200–207.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20020116>
 24. Aughterson R.D., Lumpkin G.R., Reyes M., Sharma N., Ling C.D., Gault B., Smith K.L., Avdeev M., Cairney J.M. Crystal Structures of Orthorhombic, Hexagonal, and Cubic Compounds of the $Sm_{(x)}Yb_{(2-x)}TiO_5$ Series // J. Solid State Chem. 2014. V. 213. P. 182–192.
 25. Lau G.C., McQueen T.M., Huang Q., Zandbergen H.W., Cava R.J. Long- and Short-Range Order in Stuffed Titanate Pyrochlores // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. № 1. P. 45–50.
 26. Lau G.C., Ueland B.G., Dahlberg M.L., Freitas R.S., Huang Q., Zandbergen H.W., Schiffer P., Cava R.J. Structural Disorder and Properties of Stuffed Pyrochlore Ho_2TiO_5 // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054430.
 27. Svetogorov R. D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Be-lok/XSA Diffraction Beamline for Studying Crystalline Samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55 № 5. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
 28. Светогоров Р.Д. Dionis – Diffraction Open Integration Software. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018660965.
 29. Powder Diffraction File, Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, card nos 33-1457, 17-0454.
 30. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник / Под ред. Галахова Ф.Я. Л.: Наука, 1985. Вып. 5. Ч. 1. 384 с.
 31. Blanchard P.E.R., Liu S., Kennedy B.J., Ling C.D. Investigating the Local Structure of Lanthanoid Hafnates $Ln_2Hf_2O_7$ via Diffraction and Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 2266–2273.
 32. Ляшенко Л.П., Шербакова Л.Г., Тартаковский И.И., Максимов А.А., Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В. Структурные преобразования порядок–беспорядок в нанокристаллических высокодефектных флюорит-производных Gd_2MO_5 ($M = Zr, Hf$) // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 3. С. 257–264.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X18030065>
 33. Michel D., Perez M., Jorba Y., Collongues R. Study by Raman Spectroscopy of Order-Disorder Phenomena Occurring in Some Binary Oxides with Fluorite-Related Structures // J. Raman Spectrosc. 1976. V. 5. P. 163–180.
 34. Александров В.И., Воронько Ю.К., Игнатьев Б.В., Ломонова Е.Е., Осико В.В., Соболев А.А. Исследование структурных превращений в твердых растворах на основе двуокиси циркония и гафния методом комбинационного рассеяния света // ФТТ. 1978. Т. 20. № 2. С. 528–534.
 35. Nomura K., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y., Yamamoto O. Aging and Raman Scattering Study of Scandia and Yttria Doped Zirconia // Solid State Ionics. 2000. V. 132. P. 235–239.
 36. Glerup M., Nielsen O.F., Poulsen F.W. The Structural Transformation from the Pyrochlore Structure, $A_2B_2O_7$, to the Fluorite Structure, A_2O_2 , Studied by Raman Spectroscopy and Defect Chemistry Modeling // J. Solid State Chem. 2001. V. 160. № 1. P. 25–32.
 37. Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C., Du M.-H., Lance M.J., Rawn C.J., Bryan J.C. Structural and Crystal Chemical Properties of Rare-Earth Titanate Pyrochlores // J. Alloys Compd. 2014. V. 605. P. 63–70.
 38. Ляшенко Л.П., Шербакова Л.Г., Глушкова В.Б. Взаимная диффузия в системе $TiO_2-Sc_2O_3$ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 623–226.
 39. Ляшенко Л.П. Физические и химические явления при диффузионных процессах в системах $TiO_2-M_2O_3$ ($M = Al, Sc, Y, Er$): Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка. 1980. 16 с.

УДК 535.37

ВОЗБУЖДЕНИЕ АНТИСТОКСОВОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КЕРАМИКИ $Y_2O_2S:Er$ С УЧАСТИЕМ МЕТАСТАБИЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ $^4I_{13/2}$ ИОНОВ ЭРБИЯ

© 2022 г. А. Н. Грузинцев*

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: gran@iptm.ru

Поступила в редакцию 15.09.2021 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Изучены спектры свечения и возбуждения видимой фотолюминесценции керамики $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %) при различной оптической накачке. Показано, что видимая антистоксовая люминесценция материала, легированного эрбием, имеет большую интенсивность при накачке метастабильного состояния $^4I_{13/2}$ примеси. Определены резонансные длины волн ИК-фотонов для двухфотонного возбуждения видимого свечения $Y_2O_2S:Er$. Разработан метод оптического возбуждения метастабильных состояний (excited-state excitation (ESE)) в антистоксовой люминесценции, позволяющий определить природу соответствующих электронных переходов внутри центров свечения.

Ключевые слова: антистоксовая люминесценция, метастабильное состояние, ионы эрбия

DOI: 10.31857/S0002337X22040054

ВВЕДЕНИЕ

Ионы эрбия имеют множество излучательных переходов в ИК- и в видимой областях спектра. При этом видимое свечение возникает при возбуждении фотонами с большей (стоксовая люминесценция) и с меньшей энергией (антистоксовая люминесценция), чем энергия излученного фотона [1, 2]. В последнем случае происходят поглощение примесным центром двух или более фотонов с малой энергией и последующее испускание фотона с большей энергией. Повышение эффективности этого типа люминесценции требует использования кристаллических матриц с малой энергией фононов и РЗЭ с большими временами жизни метастабильных возбужденных состояний и сечением поглощения этими возбужденными состояниями в ИК-области спектра. Вместе с тем, вероятность люминесценции в видимой области с высоко лежащих состояний должна быть большой.

Имеются два механизма дальнейшего возбуждения метастабильных возбужденных состояний РЗЭ: за счет оптического поглощения второго ИК-фотона и за счет безызлучательной передачи энергии от другого возбужденного редкоземельного иона (например, Er^{3+}) [3]. Во втором случае расстояние между двумя возбужденными ионами должно быть менее 2 нм, что требует высокой

концентрации РЗЭ в кристалле и больших интенсивностей ИК-возбуждения. Для антистоксовой люминесценции при малых интенсивностях ИК-возбуждения и малых концентрациях примеси первый механизм является превалирующим, но он требует резонансного совпадения энергий первого и второго фононов с энергетическими расстояниями между уровнями РЗЭ. Существует метод поглощения возбужденных состояний (excited-state absorption (ESA) [4]) при исследовании спектров поглощения РЗЭ с одновременной накачкой метастабильных уровней вторым источником излучения. В данной работе мы предлагаем исследовать спектры возбуждения антистоксовой люминесценции при накачке уровня $^4I_{13/2}$ непрерывным дополнительным лазером с длиной волны 1550 нм.

Цель настоящей работы – исследование спектров антистоксовой фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения видимого свечения керамики $Y_2O_2S:Er$ для определения всевозможных резонансных частот двух последовательно поглощаемых ИК-фотонов. Достижение результата потребовало использования оригинальной методики возбуждения антистоксовой люминесценции перестраиваемым по частоте источником ИК-излучения одновременно с накачкой керамики излучением мощного лазера с длиной волны 1.55 мкм. В результате обнаружено наличие значительной

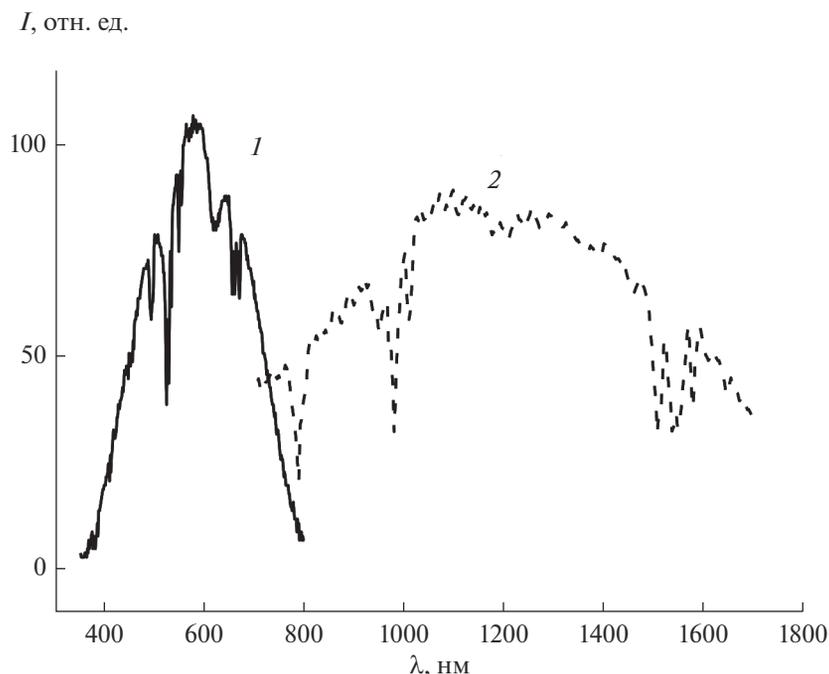


Рис. 1. Спектры диффузного отражения керамики $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %) в видимой (1) и ИК- (2) областях спектра ($T = 300$ К).

интенсивности антистоксовой люминесценции ионов эрбия в режиме двухфотонного резонансного возбуждения $Y_2O_2S:Er$. Предложен метод возбуждения антистоксовой ФЛ для определения максимумов возбуждения возбужденных состояний $^4I_{13/2}$ эрбия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статье исследованы люминофоры состава $Y_{1.99}Er_{0.01}O_2S$, полученные методом твердофазного синтеза при взаимодействии оксида иттрия, оксида эрбия и серы. Для удобства измерений порошкообразный материал был спрессован в виде таблеток диаметром 20 мм методом холодного прессования с последующим отжигом в инертной (аргон) атмосфере при $1100^\circ C$ в течение 1 ч [5]. Спектры диффузного отражения люминофоров регистрировались в видимой и инфракрасной областях спектра монохроматором МДР-12 и фотоприемниками ФЭУ-106 и ФЭУ-62. При этом использовали излучение лампы накаливания Nagva-100 с непрерывным спектром, прошедшее через механический обтюратор. Сигнал регистрировался на частоте модуляции 30 Гц, спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 нм. В спектрах диффузного отражения сильно рассеивающего материала (рис. 1) фактически регистрируются спектры его оптического пропускания, т. к. большая часть рассеянного света прошла через этот материал.

Спектры ФЛ регистрировались при возбуждении светом лампы накаливания Nagva-100, пропущенным через монохроматор МДР-12 и механический обтюратор. Люминесценция образца поступала в оптический волновод, расположенный под углом 45° к его поверхности на расстоянии 10 мм от нее, и анализировалась с помощью спектрометра МДР-6 и усилителя переменного сигнала Unipan-237, сопряженного с компьютером. При регистрации спектров возбуждения люминесценции длина волны на спектрометре МДР-6 фиксировалась на соответствующей полосе ФЛ, а длина волны возбуждения на монохроматоре МДР-12 варьировалась в диапазоне видимых или инфракрасных длин волн. Иногда для заселения верхних энергетических уровней $^4I_{13/2}$ эрбия электронами одновременно с излучением лампы накаливания, пропущенным через монохроматор МДР-12, люминофор облучался еще инфракрасным полупроводниковым лазерным диодом ML9XX10 с длиной волны 1550 нм и мощностью 200 мВт, на который подавалось постоянное напряжение. Все измерения осуществлялись при комнатной температуре образцов 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод ESA [4] экспериментально опробован на различных материалах, легированных примесью эрбия, предложена схема соответствующих электронных переходов с основного и возбужденных состояний на более высокие уровни энергии

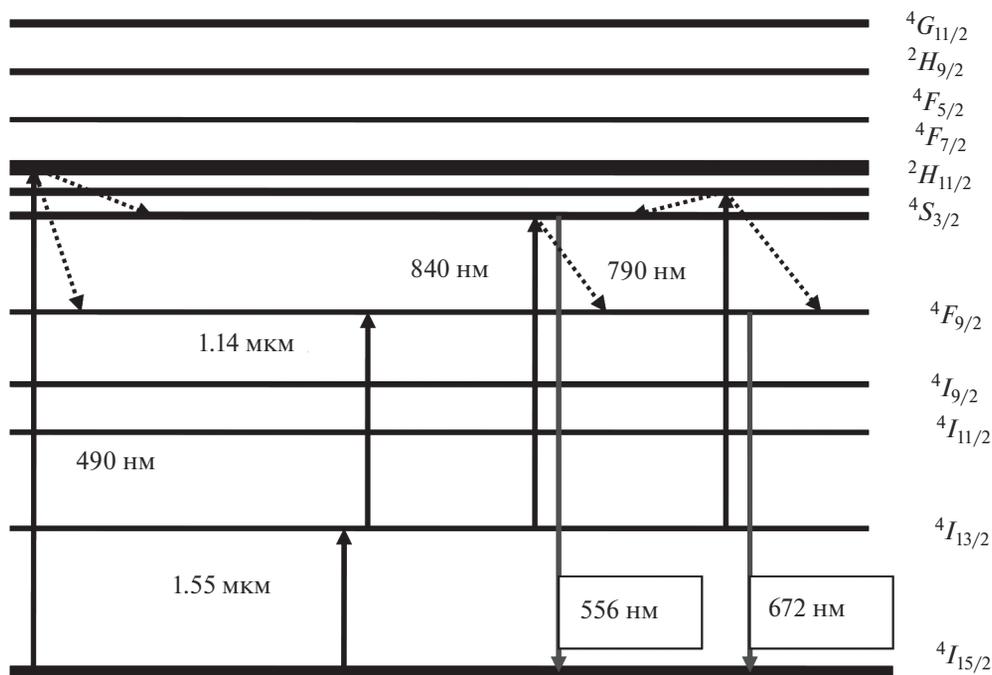


Рис. 2. Схема энергетических уровней иона Er^{3+} и соответствующих электронных переходов в процессе их двухфотонного возбуждения и излучательной рекомбинации керамики $Y_2O_3:S:Er$ (1 ат. %).

ионов Er^{3+} . Однако глубина модуляции прошедшего через кристалл света лампы накаливания была достаточно малой (10^{-4} – 10^{-5}), что обуславливало малое отношение сигнал/шум и низкую точность проводимых измерений. В случае измерения не поглощения, а антистоксовой люминесценции [6, 7] в данной двухлучевой методике глубина модуляции будет порядка единицы, что повысит точность измерений.

На рис. 1 приведены спектры диффузного отражения соединения $Y_2O_3:S:Er$. Ниже указаны положение минимумов диффузного отражения для оксосульфида иттрия, легированного эрбием, и соответствующие им возбужденные уровни иона Er^{3+} , при переходах на которые из основного состояния $4I_{15/2}$ возникает поглощение света: 410 нм – $2H_{9/2}$, 450 нм – $4F_{5/2}$, 490 нм – $4F_{7/2}$, 525 нм – $2H_{11/2}$, 550 нм – $4S_{3/2}$ и 660 нм – $4F_{9/2}$ (рис. 2). Указано центральное положение нескольких узких линий, которые обусловлены расщеплением возбужденных состояний кристаллическим полем соединения. В спектрах диффузного отражения, измеренных в инфракрасной области (рис. 1, кривая 2), хорошо различимы по меньшей мере три минимума с длинами волн 790, 980 и 1540 нм. При этом минимум 790 нм можно связать с переходом $4I_{15/2}$ – $4I_{9/2}$, 980 нм – с $4I_{15/2}$ – $4I_{11/2}$, 1540 нм – с $4I_{15/2}$ – $4I_{13/2}$ ионов эрбия [8–10].

Для регистрации всех полос видимого свечения люминофора $Y_2O_3:S:Er$ мы использовали возбуждение в одну из обнаруженных ранее полос поглощения синим светом, пропущенным через монохроматор, с длиной волны 490 нм (рис. 3). Отметим наличие в спектрах ФЛ люминофора, кроме характерных линий эрбия в красной области с длинами волн 672 и 663 нм, трех довольно узких полос люминесценции в зеленой (556, 550 и 530 нм) области спектра. Особенности красного свечения могут быть связаны с излучательными переходами электронов с возбужденного уровня $4F_{9/2}$ на расщепленный кристаллическим полем нижний основной уровень $4I_{15/2}$ ионов эрбия (рис. 2). Интенсивные пики зеленого свечения с максимумами 556 и 550 нм соответствуют переходам электронов с возбужденного уровня $4S_{3/2}$ на основной уровень $4I_{15/2}$, полоса 530 нм обусловлена переходами с уровня $2H_{11/2}$ на нижний уровень $4I_{15/2}$ ионов эрбия. Выше речь идет о стоксовой ФЛ, поскольку энергия фотонов возбуждения была выше, чем энергия регистрируемых фотонов видимого спектра.

На рис. 4 показаны спектры возбуждения линий ФЛ 556 и 672 нм керамики $Y_2O_3:S:Er$ в области энергии фотонов, большей чем энергия фотонов люминесценции (кривые 1 и 2 соответственно). Можно видеть, что спектр возбуждения ионов Er^{3+} в основном состоит из нескольких серий уз-

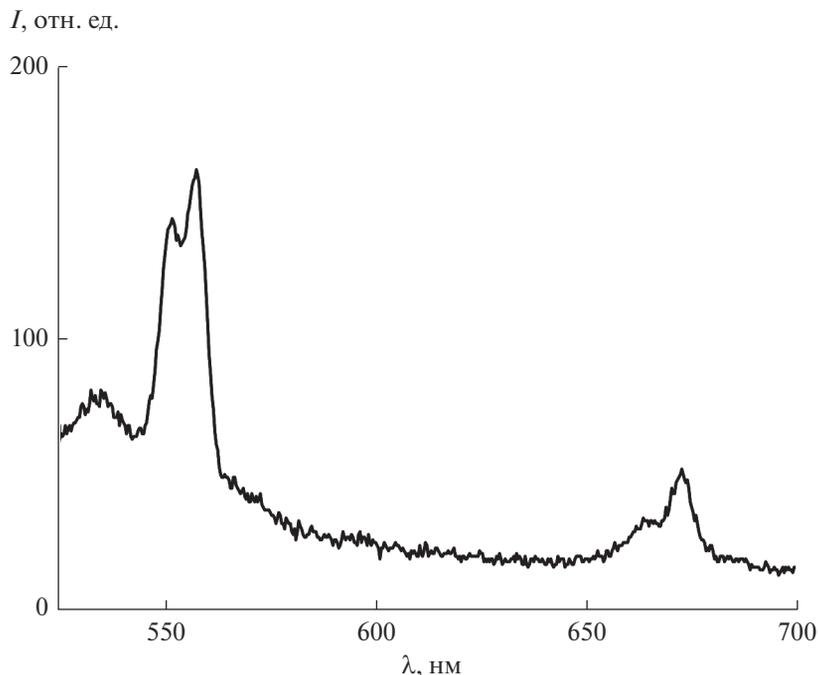


Рис. 3. Спектры стоксовой ФЛ в видимой области спектра керамики $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %) при возбуждении излучением 490 нм ($T = 300$ К).

ких полос с центрами при длинах волн 380, 410, 450, 49 и 525 нм. Эти полосы возбуждения возникают при поглощении падающего излучения лампы накаливания ионами эрбия и приводят к переходам электронов из основного состояния $^4I_{15/2}$ на возбужденные энергетические уровни, расщепленные кристаллическим полем. Согласно литературным данным, эти полосы возбуждения возникают при длинах волн и при переходах, аналогичных указанным выше при описании спектров диффузного отражения (рис. 1).

На рис. 5 показаны спектры возбуждения линии 556 нм антистоксовой ФЛ керамики $Y_2O_2S:Er$ в области энергии фотонов, меньшей чем энергия фотонов люминесценции (кривая 1). Хорошо различим широкий пик возбуждения с максимумом 970 нм, который обусловлен двумя последовательными процессами поглощения инфракрасных фотонов с переходами $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ ионов эрбия (рис. 2). В результате заселенность метастабильных уровней энергии $^4I_{11/2}$ ионов эрбия возрастает, создавая условия для переходов электрона на более высокоэнергетические уровни при поглощении второго ИК-фотона. Этот фотон имеет такую же энергию, как и первый, в случае использования одного источника ИК-спектра для возбуждения антистоксовой люминесценции (рис. 5, кривая 1). Пики возбуждения с длинами волн 800 и 650 нм также возникают при поглощении двух одинаковых фотонов соседними ионами эрбия с последующей безызлучательной реком-

бинацией электронов на метастабильный уровень $^4I_{11/2}$. Далее происходит безызлучательный перенос энергии с одного иона эрбия на другой и заброс электрона на высокий уровень энергии $^4F_{7/2}$. Если использовать два ИК-источника, то последовательно поглощаемые фотоны могут иметь различные энергии. Видно, что данный спектр более разнообразный, чем без лазерной подсветки, хорошо видны новые узкие пики возбуждения с длинами волн 645, 710, 790 и 840 нм.

Логично предположить связь этих пиков с переходами электронов с предварительно заселенного лазерной накачкой уровня $^4I_{13/2}$ на более высокие уровни энергии ионов эрбия. Чтобы понять, на какой уровень в результате последовательного поглощения двух ИК-фотонов перейдет электрон, надо просуммировать энергию фотона светодиодной накачки $E_0 = 0.80$ эВ с энергией каждого из фотонов в пиках ИК-возбуждения (рис. 5, кривая 2): $E_1 = 1.92$ эВ, $E_2 = 1.75$ эВ, $E_3 = 1.57$ эВ и $E_4 = 1.48$ эВ. В результате получаем энергетическое расстояние возбужденных уровней иона эрбия от основного нижнего уровня: 2.72 эВ — $^4G_{11/2}$, 2.55 эВ — $^4F_{7/2}$, 2.37 эВ — $^2H_{11/2}$ и 2.28 эВ — $^4S_{3/2}$ (здесь также указаны соответствующие этим уровням обозначения электронных термов). Далее с этих высоко лежащих уровней ионов эрбия электроны излучательно или безызлучательно рекомбинируют на уровень $^4S_{3/2}$, переход с которого на основной уровень $^4I_{15/2}$ и дает антистоксовую зеленую лю-

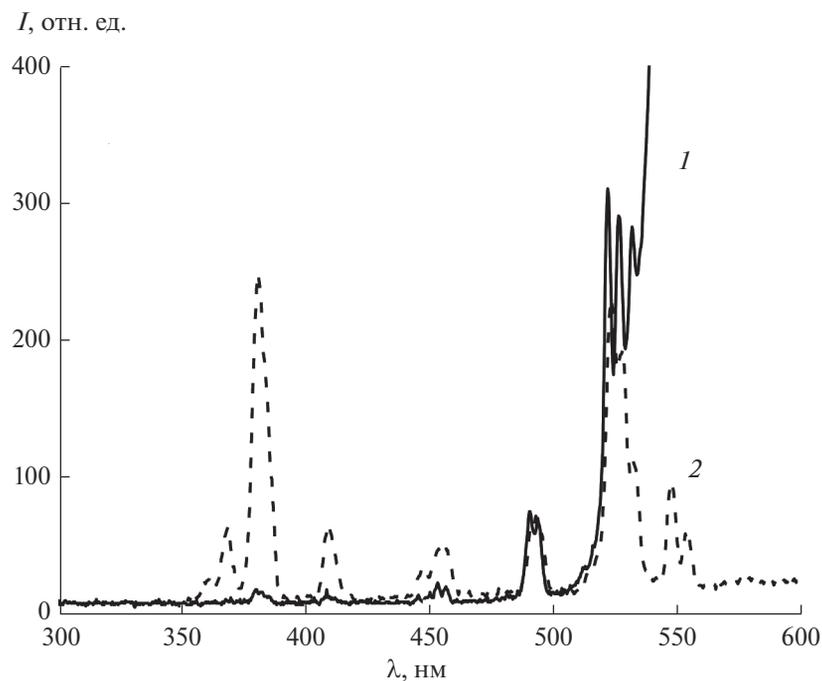


Рис. 4. Спектры возбуждения стоксовой ФЛ в видимой области спектра керамики $Y_2O_3S:Er$ (1 ат. %): линии 556 (1) и 672 нм (2) ($T = 300$ К).

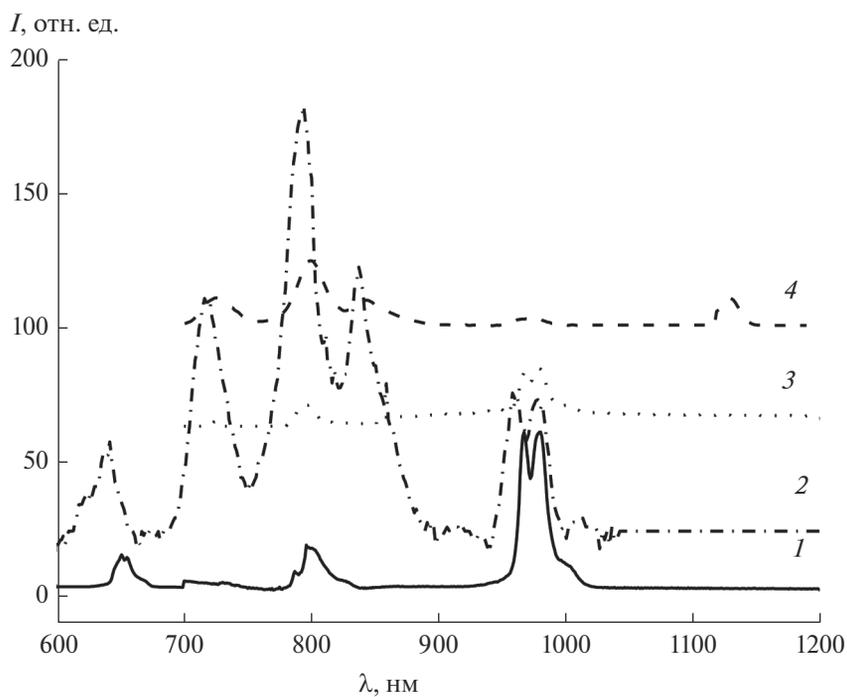


Рис. 5. Спектры возбуждения антистоксовой ФЛ в видимой области спектра керамики $Y_2O_3S:Er$ (1 ат. %): линии 556 (1, 2) и 672 нм (3, 4) без (1, 3) и с лазерной подсветкой 1550 нм (2, 4) ($T = 300$ К).

минесценцию, регистрируемую в спектрах ИК-возбуждения (рис. 5). При этом интенсивность антистоксовой люминесценции гораздо выше,

когда ион эрбия последовательно поглощает два ИК-фотона не с одинаковой энергией 1.28 эВ (970 нм), а с разной. Поэтому интенсивность пи-

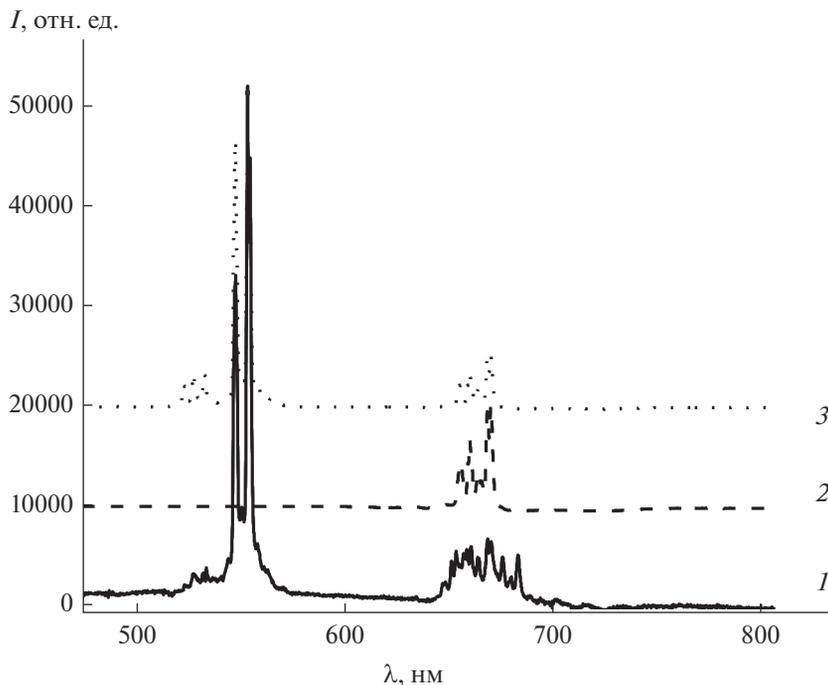


Рис. 6. Спектры антистоксовой ФЛ в видимой области спектра керамики $Y_2O_2S:Er$ (1 ат. %) при возбуждении 840 (1), 1140 нм (2) с лазерной подсветкой 1550 нм, а также при возбуждении 970 нм без лазерной подсветки (3) ($T = 300$ К).

ков возбуждения 790 и 840 нм выше, чем у пика 970 нм (рис. 5, кривая 2).

Основным отличием спектров возбуждения антистоксовой красной ФЛ 672 нм с лазерной подсветкой является появление дополнительного пика 1140 нм. Максимум с длиной волны 1140 нм (рис. 5, кривая 4) характерен только для красной антистоксовой ФЛ, т. к. энергии двух фотонов хватает только для заброса электрона на уровень $^4F_{9/2}$. С другой стороны, при длине волны второго фотона 840 нм возбуждается в основном зеленая антистоксовая ФЛ, поскольку идет резонансный заброс электронов на уровень $^4S_{3/2}$ (рис. 2).

Таким образом, при двухфотонном возбуждении видимой ФЛ можно управлять цветом люминесценции от красного до зеленого, изменяя длину волны одного из ИК-фотонов (рис. 6). При этом первым фотоном будет излучение полупроводникового лазера накачки с максимумом 1550 нм. Если второй фотон имеет длину волны 840 нм (кривая 1), то в спектре антистоксовой ФЛ полоса с максимумом 556 нм будет в шесть раз интенсивнее красного свечения с максимумом 672 нм. Для длины волны второго фотона 1140 нм (кривая 2) в спектре антистоксовой ФЛ имеется лишь красное свечение 672 нм при полном отсутствии зеленой полосы 556 нм. Использование стандартного для эрбия ИК-возбуждения 970 нм антистоксовой люминесценции дает в видимой области зеленое и красное свечение разной интенсивности (кри-

вая 3). Следовательно, в точке пересечения двух инфракрасных световых лучей в эрбийсодержащей среде происходит изменение цвета антистоксового видимого свечения при изменении длины волны одного из лучей. Появляется возможность рисовать трехмерное цветное движущееся изображение в этой среде сканированием точки пересечения во времени и пространстве.

Чтобы понять наблюдаемые зависимости, рассмотрим последовательное поглощение фотонов 1550 нм (с интенсивностью P_{12}) и 840 нм (с интенсивностью P_{23}) в трехуровневой системе иона эрбия: $^4I_{15/2}$ (уровень 1), $^4I_{13/2}$ (уровень 2) и $^4S_{3/2}$ (уровень 3) (рис. 2). В простейшем приближении для малых мощностей ИК-излучения заселенности электронами основного (N_1) и двух возбужденных (N_2 и N_3) состояний связаны с интенсивностями накачки следующим образом:

$$N_2/\tau_2 = \alpha N_1 P_{12} \text{ или } N_2 = \alpha N_1 P_{12} \tau_2, \quad (1)$$

$$N_3/\tau_3 = \beta N_2 P_{23} \text{ или } N_3 = \beta N_2 P_{23} \tau_3, \quad (2)$$

где $\alpha \sim 1/\tau_{21}^{\text{изл}}$ и $\beta \sim 1/\tau_{32}^{\text{изл}}$ – коэффициенты пропорциональности, равные вероятности соответствующих оптических излучательных переходов электронов, а τ_2 и τ_3 – постоянные времени жизни возбужденных уровней, которые зависят от времени жизни излучательных и безизлучательных переходов: $1/\tau_2 = 1/\tau_{21}^{\text{изл}} + 1/\tau_{21}^{\text{безизл}}$ и $1/\tau_3 = 1/\tau_{31}^{\text{изл}} +$

$+ 1/\tau_{31}^{бизл} + 1/\tau_{32}^{изл} + 1/\tau_{32}^{бизл}$. Следовательно, чем больше времена жизни метастабильных состояний 2 и 3 ионов эрбия, тем выше населенность этих энергетических уровней при ИК-накачке. Таким образом, число заброшенных светом электронов с нижнего уровня равно числу рекомбинирующих носителей и населенность самого верхнего уровня 3 следующим образом зависит от мощности ИК-источников:

$$N_3 \sim 1/\tau_{32}^{изл} \times 1/\tau_{21}^{изл} \times N_1 P_{12} \tau_2 P_{23} \tau_3. \quad (3)$$

Но это и есть зависимость интенсивности антистоксовой ФЛ в нашем случае $\sim N_3/\tau_{31}^{изл}$. Для увеличения ее интенсивности надо не только повышать концентрацию примеси N_1 и интенсивность ИК-фотонов, но и использовать метастабильные возбужденные уровни эрбия с минимальной безызлучательной рекомбинацией или большими $\tau_{21}^{бизл}$, $\tau_{31}^{бизл}$ и $\tau_{32}^{бизл}$. Это достижимо в материалах кристаллической матрицы с малой энергией оптических фононов, отвечающих за рекомбинацию этого типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза в атмосфере серы из оксидов РЗЭ получены порошкообразные люминофоры состава $Y_{1.99}Er_{0.01}O_2S$. Изучена структура, проведен анализ спектров диффузного отражения, возбуждения и ФЛ данного соединения при стоксовом и антистоксовом механизме возбуждения. Показано, что антистоксовая люминесценция оксосульфида иттрия, легированного эрбием, имеет большую интенсивность при разной энергии фотонов инфракрасной подсветки. Определены резонансные длины волн ИК-фотонов для двухфотонного возбуждения видимого свечения люминофора $Y_2O_3:Er$ (1 ат. %). Обнаружено появление антистоксовой зеленой и красной ФЛ при одновременном облучении двумя ИК-фотонами с разной энергией.

Основной эффект в изменении спектров ФЛ для разной энергии возбуждающих ИК-фотонов дает последовательность резонансных переходов между энергетическими уровнями ионов эрбия и увеличение относительного вклада высоколежащих уровней энергии по сравнению с нижними. Если рассматривать последовательность переходов электрона и оптических процессов при антистоксовой люминесценции (поглощение первого ИК-фотона, поглощение второго ИК-фотона и излучательный переход вниз), то вероятность каждого следующего оптического перехода в антистоксовых люминофорах должна быть выше, чем предыдущего: $1/\tau_{31}^{изл} \geq 1/\tau_{32}^{изл} \geq 1/\tau_{21}^{изл}$.

Использование двухлучевого возбуждения видимой антистоксовой ФЛ позволит получить трехмерное изображение в среде при сканировании точки пересечения ИК-лучей в пространстве. Другое применение полученных результатов — в визуализации ИК-изображений в эрбийсодержащей среде при ее подсветке вторым лучом света с длиной волны 1550 нм (рис. 5 и 6).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00706-22-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартхоу К., Беналул П.* Инфракрасная люминесценция соединений $Y_2O_3:Er^{3+}$ и $Y_2O_3:Er^{3+}$ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
2. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Никифорова Т.В., Бартхоу К., Беналул П.* Люминесцентные свойства соединения $Y_2O_3:Er^{3+}$ // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 10. С. 1199–1020.
3. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 139–174.
4. *Boulanger P.L., Doualan J.L., Girard S., Margerie J., Moncorge R.* Excited-State Absorption Spectroscopy of Er^{3+} Doped $Y_3Al_5O_{12}$, YVO_4 and Phosphate Glass // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. № 16. P. 11380–11390.
5. *Lakyashin K.E., Ishchenko A.V.* Synthesis and Optical Properties of YAG:Ce Ceramics with a High Cerium Concentration // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 8. P. 1203–1211.
6. *Грузинцев А.Н., Каримов Д.Н.* Двухфотонное возбуждение антистоксовой фотолюминесценции кристаллов $Ca_{1-x}Er_xF_{2+x}$ // ФТТ. 2017. Т. 59. № 1. С. 116–120.
7. *Грузинцев А.Н.* Оптическая модуляция антистоксовой люминесценции кристаллов $CaF_2:Er$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 801–807.
8. *Moskvitina E.A., Vorobiev V.A.* IR-Emitting Luminescence Properties of $CaNb_2O_6:Yb,Er,Ho$ // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 938–942.
9. *Каминский А.А.* Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 122 с.
10. *Veselova V.O., Yurlov I.A., Egrysheva A.V.* Synthesis and Luminescent Properties of Nanocrystalline $(1-x)ZrO_2-xEr_2O_3$ ($x = 0.015-0.5$) Solid Solutions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1298–1303.

УДК 546.161+536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{CaF}_2\text{—BaF}_2$

© 2022 г. П. А. Попов¹, А. А. Круговых¹, А. А. Зенцова¹, В. А. Конюшкин²,
А. Н. Накладов², С. В. Кузнецов², П. П. Федоров², *

¹Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2021 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 28.01.2022 г.

Методом Бриджмена выращены монокристаллические образцы твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($x = 0.001\text{—}0.05$ и $0.85\text{—}0.99$). Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале 50–300 К исследована их теплопроводность. Теплопроводность всех образцов убывает с повышением температуры. При $T = 300$ К минимальные значения теплопроводности образцов с $x \leq 0.05$ превышают 6 Вт/(м К), с $x \geq 0.85$ – в два раза ниже.

Ключевые слова: твердый раствор, фторид кальция, фторид бария, выращивание монокристаллов, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0002337X22040133

ВВЕДЕНИЕ

Фториды кальция и бария со структурой типа флюорита нашли широкое применение в фотонике [1–7], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами [8–15], причем не только в виде монокристаллов, но и в виде порошков и оптической керамики [16, 17]. Фторид бария используется как быстродействующий плотный (4.8 г/см^3) и радиационно-стойкий сцинтиллятор [18–21]. Однако использование чистых фторидов наталкивается на ограничения при создании оптических систем, в т. ч. в связи с невысокой твердостью, наличием совершенной спайности и малой трещиностойкостью, а также проблемой собственного двулучепреломления [22, 23].

Использование твердых растворов позволяет варьировать физические свойства и характеристики матриц в широких пределах. В системах $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2$ [24] и $\text{SrF}_2\text{—BaF}_2$ [25] образуются непрерывные области твердых растворов. Однако изоморфизм в системе $\text{CaF}_2\text{—BaF}_2$ ограничен из-за большой разницы в параметрах решетки компонентов (5.463 и 6.200 Å) [26], что приводит к ограничениям возможностей выращивания монокристаллов твердых растворов [27–30].

При образовании изовалентных твердых растворов существенно (по сравнению с компонентами) меняются физические свойства кристаллов, в т. ч. показатель преломления, колебательные спектры, твердость, ионная проводимость.

Механические характеристики твердых растворов в целом улучшаются, теплопроводность падает, фтор-ионная электропроводность возрастает. Кластерное строение легирующих ионов РЗЭ и, соответственно, их спектроскопические и лазерные характеристики меняются немонотонно. С точки зрения фотоники, разупорядоченность кристаллического материала уширяет полосы люминесценции ионов-активаторов, что способствует получению лазерной генерации фемтосекундной длительности.

Теплопроводность является фундаментальной характеристикой, определяющей эксплуатационные свойства материала. Ранее нами была исследована теплопроводность монокристаллических образцов неограниченных твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ [31] и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ [32] для всего диапазона концентраций $0 \leq x \leq 1$.

Целью данной работы является определение теплопроводности монокристаллов твердых растворов на основе компонентов системы $\text{CaF}_2\text{—BaF}_2$ в интервале температур от субатомной до комнатной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для роста были использованы реактивы CaF_2 и BaF_2 квалификации “ос. ч.”, предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере CF_4 . Монокристаллы выращивали методом верти-

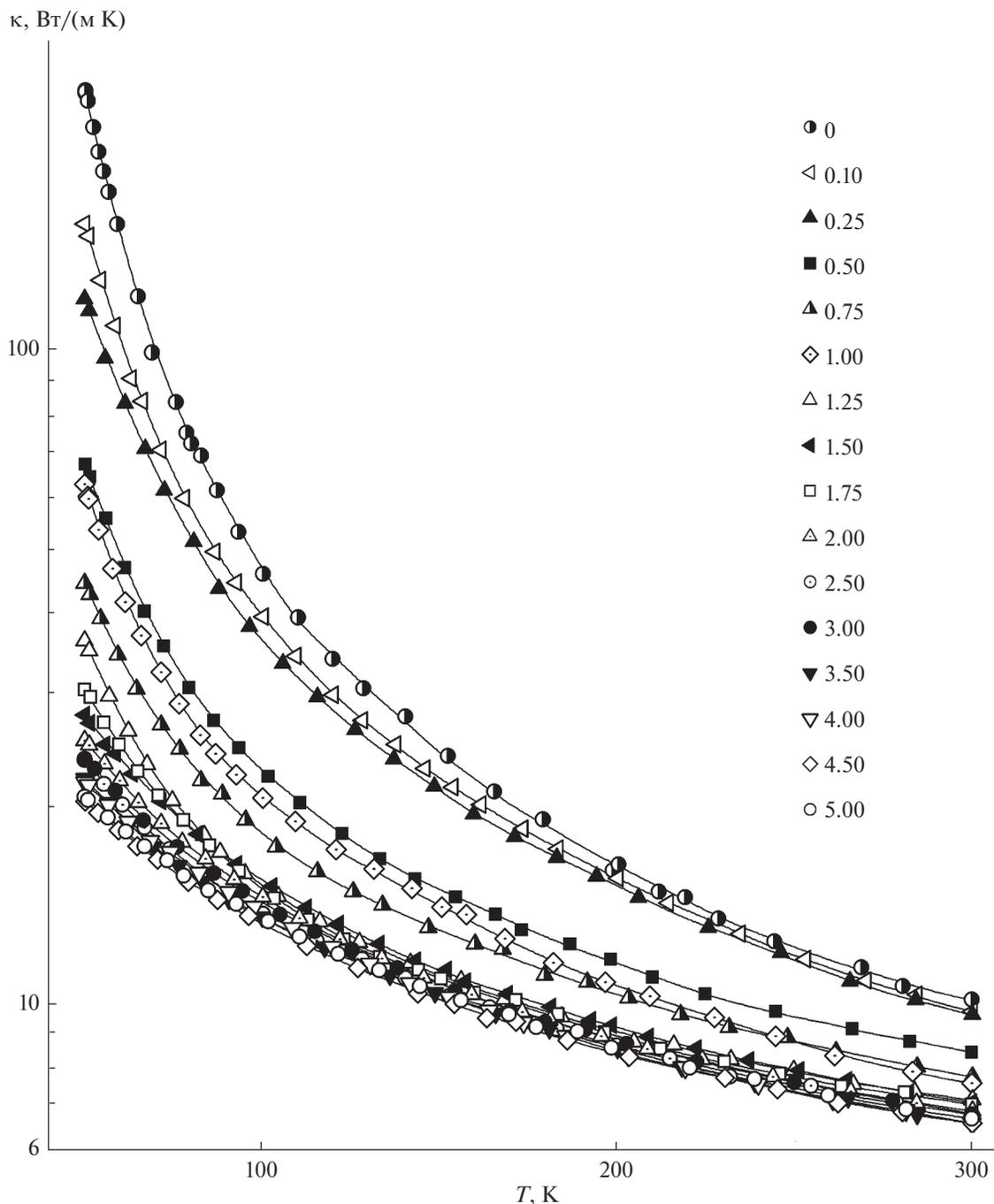


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности образцов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ на основе CaF_2 (составы указаны в мол. % BaF_2).

кальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с графитовыми тепловыми экранами с использованием активной фторирующей атмосферы [9, 33]. При достижении температуры процесса проводили фторирование расплава газообразным CF_4 и выдержку в течение 1 ч для его очистки от кислородсодержащих примесей шихты, гомогенизации и для предотвращения высокотем-

пературного пирогидролитиза. Скорость опускания тигля составляла 7.5 мм/ч. После окончания перемещения тигля из горячей зоны в холодную проводили двухступенчатое охлаждение со скоростью 5 К/мин до 773 К, а затем со скоростью 1.5 К/мин до комнатной температуры.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Экспери-

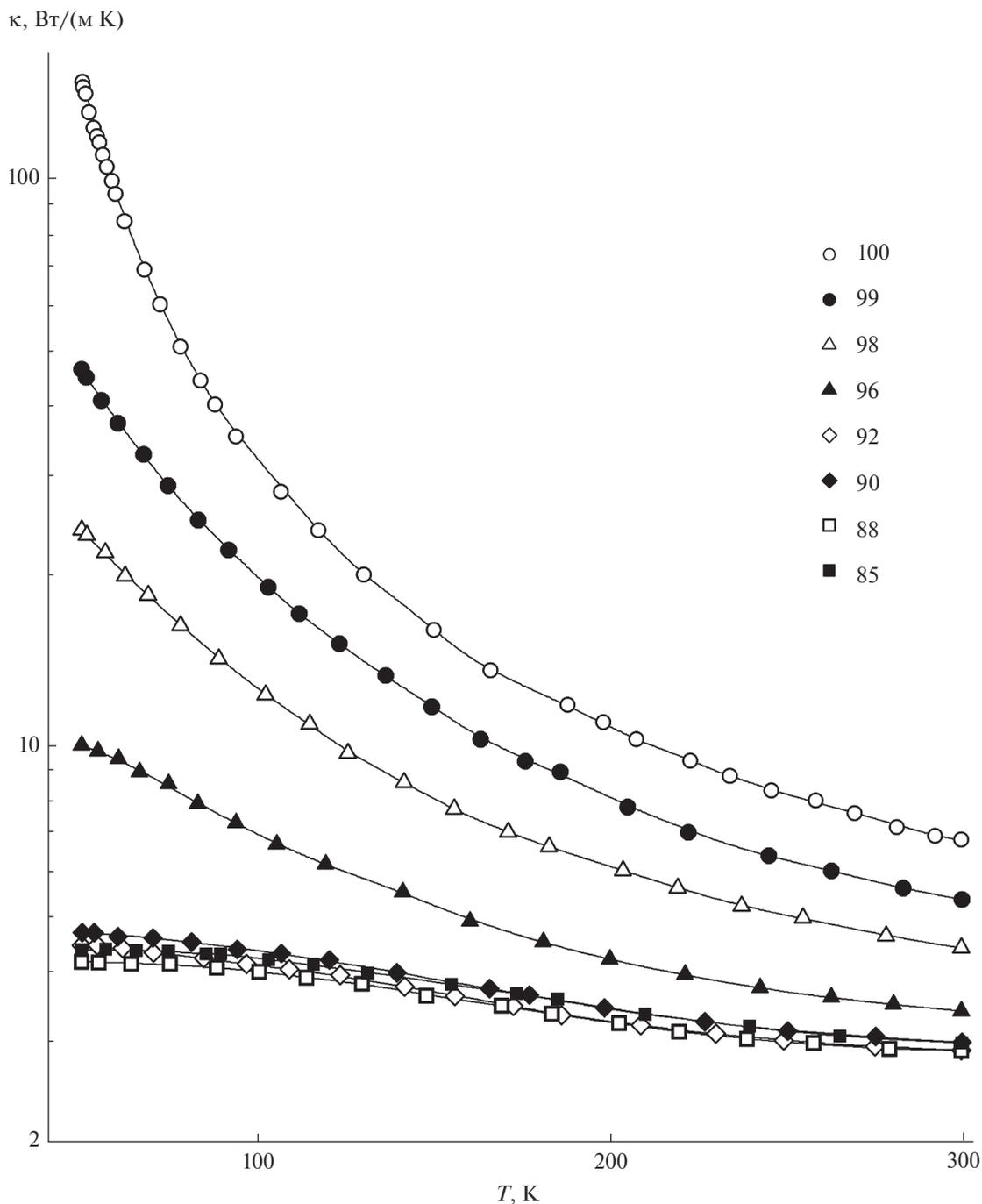


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности образцов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ на основе BaF_2 (составы указаны в мол. % BaF_2).

ментальная аппаратура и методика измерений описаны в работе [34]. Погрешность определения величины теплопроводности была в пределах $\pm 5\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены монокристаллы $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ в сравнительно узких концентрационных диапазонах

($x = 0.001-0.05$ и $0.85-0.99$), соответствующих твердым растворам на основе компонентов CaF_2 и BaF_2 . При больших содержаниях второго компонента кристаллы становятся мутными из-за выделений второй фазы. Образцы промежуточных составов представляли собой белые слитки и являлись двухфазными сплавами. Это соответствует данным работ [28–30], согласно которым

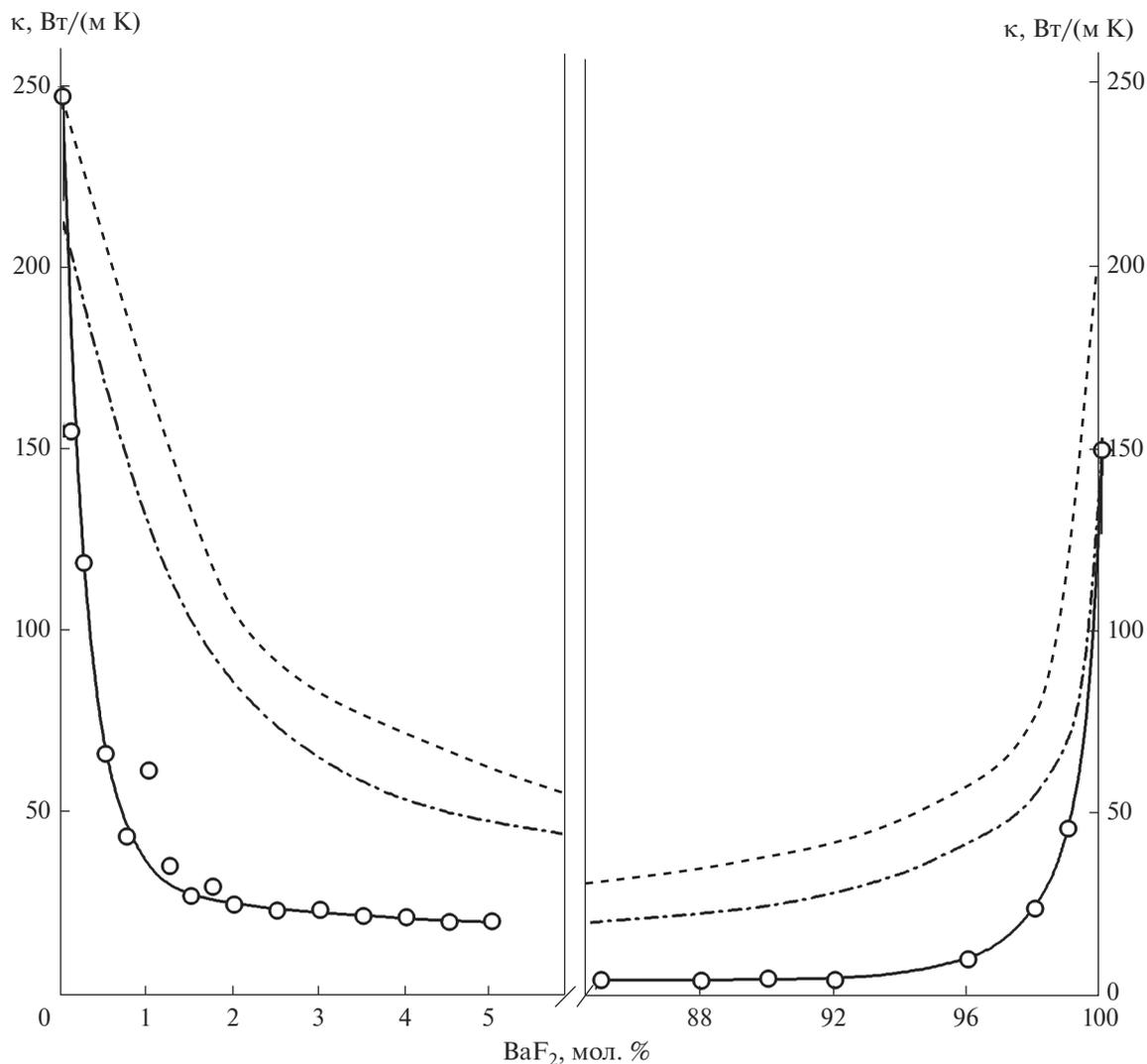


Рис. 3. Концентрационные зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ при $T = 50$ К.

выращивание монокристаллов оптического качества в этой системе возможно при содержании до 6% CaF_2 в BaF_2 и до 2% BaF_2 в CaF_2 .

Согласно фазовой диаграмме системы CaF_2 – BaF_2 [26], предельные концентрации твердых растворов при температуре перитектики составляют 62 ± 5 мол. % CaF_2 в BaF_2 и 8 ± 2 мол. % BaF_2 в CaF_2 . При понижении температуры происходит их распад в соответствии с третьим законом термодинамики [35].

Исследуемые участки вырезанных образцов длиной около 20 мм с $x \leq 0.02$ (2 мол. % BaF_2) и с $x \geq 0.85$ (85 мол. % BaF_2) были прозрачными; образцы, содержащие 2.5–5 мол. % BaF_2 , были мутными. Как показали специально проведенные измерения теплопроводности двух частей кристалла с 1.5 мол. % BaF_2 , при $T = 50$ К теплопроводность мутной части на 16% выше, чем про-

зрачной, а при $T = 300$ К значения теплопроводности практически неразличимы.

Температурные зависимости $\kappa(T)$ представлены на рис. 1 и 2. Для полноты картины там же приведены ранее полученные экспериментальные данные для крайних составов CaF_2 ($x = 0$) [36] и BaF_2 ($x = 1$) [37]. Для всех исследованных образцов имеет место убывающая температурная зависимость теплопроводности $\kappa(T)$. Однако степень этой зависимости уменьшается при отдалении составов от крайних. Для кристаллов с $0.85 \leq x \leq 0.92$ эта зависимость очень слабая, во всем исследованном температурном интервале величина теплопроводности уменьшается менее чем в 2 раза. Подобное поведение теплопроводности характерно для твердых растворов с изовалентным типом ионного замещения [31, 32] и отличает их от гетеровалентных твердых растворов (см., например, [37]). Причиной падения теплопроводности

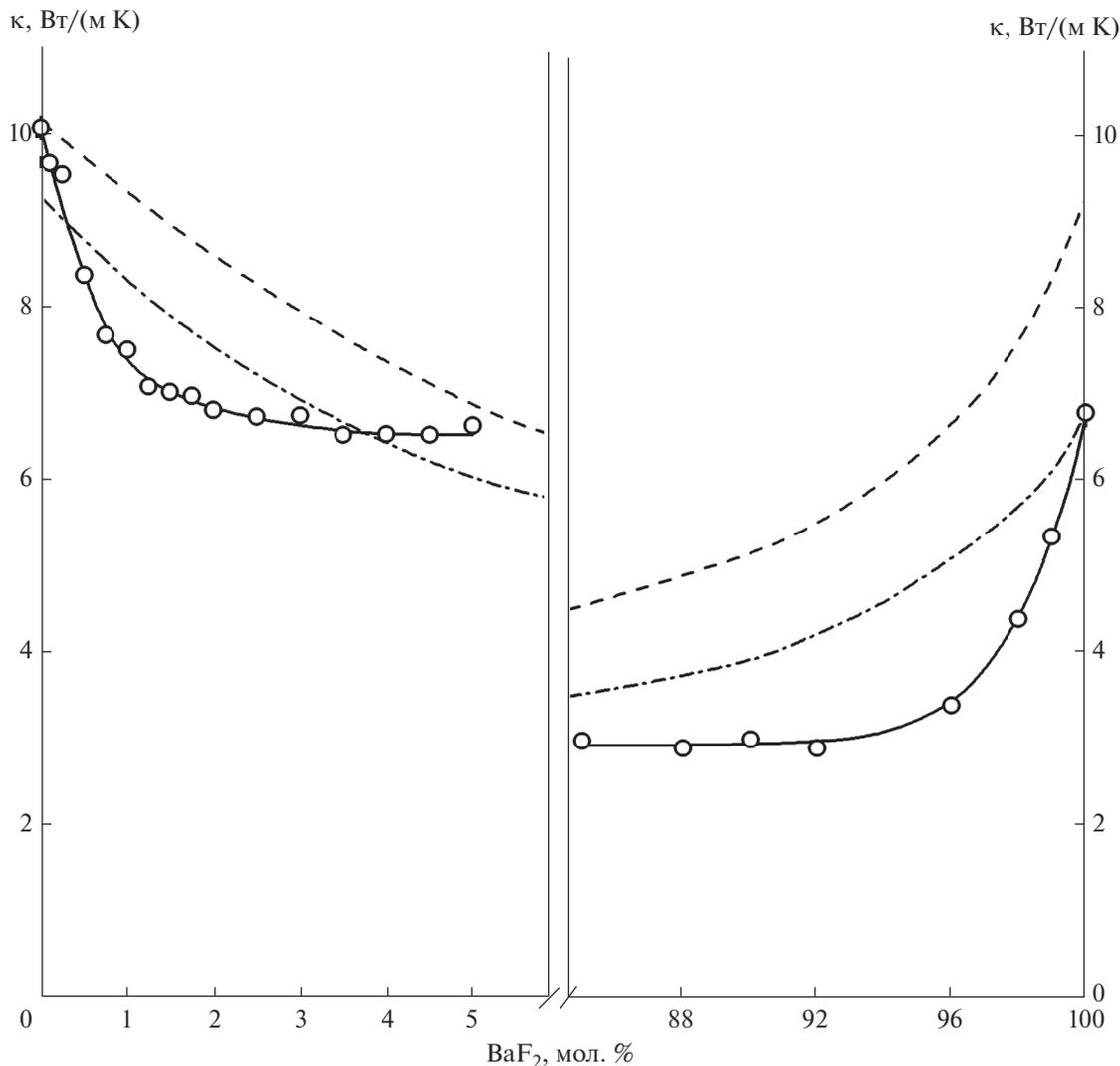


Рис. 4. Концентрационные зависимости теплопроводности монокристаллов твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ при $T = 300$ К.

твердого раствора является рассеяние фононов на неоднородностях кристаллической решетки. Статистическое распределение различающихся по массе и размерам ионов Ca^{2+} и Ba^{2+} в катионных позициях флюоритовой структуры является причиной фонон-дефектного рассеяния в твердом растворе $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ и соответствующего снижения теплопроводности.

Концентрационные зависимости теплопроводности $\kappa(x)$ для $T = 50$ и $T = 300$ К приведены на рис. 3 и 4. Отклонение экспериментальных точек $\kappa(x)$ от аппроксимирующей кривой, заметное при $T = 50$ К, может быть связано с отклонением реального состава синтезированных монокристаллов от определяемого по нагрузке, что обусловлено повышенной летучестью фтористого бария, а также неравномерностью распределения компонентов по длине слитков из-за низких величин коэффициентов распределения [26].

На рис. 3 и 4 для сравнения представлены графики $\kappa(x)$ твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ [31] (пунктир) и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ [32] (штрих-пунктир). При сравнении следует учитывать следующие факторы, определяющие взаимное расположение этих кривых. С плотностью кристалла связана скорость распространения фононов, непосредственно влияющая на величину коэффициента теплопроводности. Плотность при одинаковых значениях x растет в ряду твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 - \text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 - \text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. По различию радиусов и масс конкурирующих катионов эти соединения выстраиваются в последовательности $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2 - \text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2 - \text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. Примем также во внимание, что фонон-дефектное рассеяние существенным образом проявляется в области низких температур и ослабевает при повышении температуры до комнатной.

Последние обстоятельства делают закономерным тот установленный факт, что в области низких температур (рис. 3) твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ обладает самой низкой теплопроводностью во всем исследованном диапазоне концентраций. Однако особенностями полученных результатов являются связанные с большими различиями характеристик катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} резкое падение теплопроводности твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ и выходы на разноуровневые плато при малых отклонениях составов от крайних: $x = 0$ и 1. В связи с этим при комнатной температуре, где возрастает фактор плотности, в области малых концентраций (левая часть рис. 4) наблюдается инверсия: при $x \geq 0.04$ твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ по теплопроводности занимает промежуточное положение между $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. Такая же нереализованная тенденция наблюдается и в правой части рис. 4. Существенные различия плотности кристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ при малых и больших x , очевидно, определяют и разницу уровней плато на графиках $\kappa(x)$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вертикальной направленной кристаллизации выращены монокристаллы твердого раствора $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ ($x = 0.001-0.05$ и $x = 0.85-0.99$).

Большие различия масс и размеров катионов Ca^{2+} и Ba^{2+} определяют чрезвычайно сильную концентрационную зависимость теплопроводности вблизи крайних составов $x = 0$ и 1 и существенно разные значения теплопроводности при малых и больших x .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crystals with the Fluorite Structure. Electronic, Vibrational, and Defect Properties / Ed. Hayes W. Oxford: Clarendon Press, 1974. 448 p.
2. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
3. Зверев В.А., Кривопустова Е.В., Точилина Т.В. Оптические материалы. Часть 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. С.-Петербург: ИТМО, 2013. 248 с.
4. Denks V., Savikhina T., Nagirnyi V. Dependence of Luminescence Processes and Transformation in Vacuum-Ultraviolet Region on Surface Condition in CaF_2 Single Crystals // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 158. P. 301–309.
5. Retherford R.S., Sabia R., Sokira V.P. Effect of Surface Quality on Transmission Performance for (111) CaF_2 // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 183. P. 264–269.
6. Burnett J.H., Gupta R., Griesmann U. Absolute Refractive Indexes and Thermal Coefficients of CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , and LiF near 157 nm // Appl. Opt. 2002. V. 41. № 13. P. 2508–2513.
7. Merawa M., Liunel M., Orlando R., Gelize-Duvignau M., Dovesi R. Structural, Electronic and Elastic Properties of Some Fluoride Crystals: an ab Initio Study // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 368. P. 7–11.
8. Kaminskii A.A. Laser Crystals Their Physics and Properties. N.Y.: Springer, 1990.
9. Sobolev B.P. The Rare-Earth Trifluorides. P. 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2001. 459 p.
10. Burkhalter R., Dohnke I., Hulliger J. Growing of Bulk Crystals and Structuring Waveguides of Fluoride Materials for Laser Applications // Prog. Cryst. Growth Charac. 2001. V. 42. P. 1–64.
11. Moncorge R., Braud A., Camy P., Doualan J.L. Fluoride Laser Crystals // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds. Denker B., Shklovsky E. Oxford: Woodhead, 2013. P. 82–109.
12. Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J.L., Camy P., Moncorge R. Yb:CaF₂ – a New Old Laser Crystal // Appl. Phys. B. 2009. V. 97. P. 327–338.
13. Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D.N., Pellegrina A., Camy P., Doualan J.L., Moncorge R., Courjaud A., Motay E., Georges P. On Yb:CaF₂ and Yb:SrF₂: Review of Spectroscopic and Thermal Properties and their Impact on Femtosecond and High Power Laser Performance // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. P. 489–502.
14. Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Polyachenkova M.V., Fedorov P.P., Kouznetsov S.V., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Alimov O.K., Dergachev A.Yu. Continuous Tunable cw Lasing near 2.75 μm in Diode-Pumped $\text{Er}^{3+}:\text{SrF}_2$ and $\text{Er}^{3+}:\text{CaF}_2$ Crystals // Quant. Electron. 2006. V. 36. № 7. P. 591–594. <https://doi.org/10.1070/QE2006v036n07ABEH013178>
15. Madirov E., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Bergfeldt Th., Hudry D., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshov A. Effect of Yb³⁺ and Er³⁺ Concentration on Upconversion Luminescence of Co-Doped BaF₂ Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 3493–3503. <https://doi.org/10.1039/D1TC00104C>
16. Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П. Фторидная оптическая нанокерамика // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6. С. 583–607.
17. 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. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 929–934.
18. Woody C.L., Anderson D.F. Calorimetry Using BaF₂ with Photosensitive Wire Chamber Readout // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A. 1988. V. 265. P. 291–300.
19. Wisshak K., Kappeler F., Muller H. Prototype Crystals for the Karlsruhe 4 π Barium Fluoride Detector // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A. 1986. V. 251. P. 101–107.
20. Makhov V.N., Terekhin M.A., Kirm M., Molodtsov S.L., Vyalikh D.V. A Comparative Study of Photoemission and Cross Luminescence from BaF₂ // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A. 2005. V. 537. P. 113–116.
21. Kamada K., Nawata T., Inui Y., Yanagi H., Sato H., Yoshikawa A., Nikl M., Fukuda T. Czochralski Growth of 8 inch Size Single Crystal for a Fast Scintillator // Nucl. Inst. Met. Phys. Res. A. 2005. V. 537. P. 159–162.

22. *Burnett J.H., Livene Z.H., Shirley E.L.* Intrinsic Birefringence in Calcium Fluoride and Barium Fluoride // *Phys. Rev.* 2001. V. 64. 241102(R).
23. *Snetkov I.L., Yakovlev A.I., Palashov O.V.* CaF₂, BaF₂ and SrF₂ Crystals' Optical Anisotropy Parameters // *Laser Phys. Lett.* 2015. V. 12. P. 095001(6 p).
24. *Klimm D., Rabe M., Bertram R., Uecker R., Parthier L.* Phase Diagram Analysis and Crystal Growth of Solid Solutions Ca_{1-x}Sr_xF₂ // *J. Cryst. Growth.* 2008. V. 310. № 1. P. 152–155.
25. *Nafziger R.H.* High-Temperature Phase Relations in the System BaF₂-SrF₂ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1971. V. 54. P. 467.
26. *Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А., Коновалова В.В., Лаврищев С.В., Соболев Б.П.* Фазовая диаграмма системы CaF₂-BaF₂ // *Докл. РАН.* 2005. Т. 401. № 5. С. 652–654.
27. *Черневская Э.Г.* Твердость смешанных монокристаллов типа CaF₂ // *Опт.-мех. пром-ть.* 1966. № 7. С. 51–52.
28. *Черневская Э.Г., Ананьева Г.В.* О структуре смешанных кристаллов на основе CaF₂, SrF₂, BaF₂ // *Физика твердого тела.* 1966. Т. 8. № 1. С. 216–219.
29. *Dujardin C., Moine B., Pedrini C.* One- and Two-Phonon Spectroscopy of *f-f* and *f-d* Transitions of Eu²⁺ Ions in M_{1-x}N_xF₂ Mixed Fluoride Crystals (M, N = Ba, Sr, Ca; 0 < x < 1) // *J. Lumin.* 1993. V. 54. P. 259–270.
30. *Wrubel G.P., Hubbard B.E., Agladze N.I., Sievers A.G., Fedorov P.P., Klimenchenko D.I., Ryskin A.I., Campbell G.A.* Glasslike Two-Level Systems in Minimally Disordered Mixed Crystals // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 235503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.235503>
31. *Попов П.А., Мусеев Н.В., Каримов Д.Н., Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Соболев Б.П., Конюшкин В.А., Федоров П.П.* Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора Ca_{1-x}Sr_xF₂ (0 ≤ x ≤ 1) // *Кристаллография.* 2015. Т. 60. № 1. С. 116. <https://doi.org/10.7868/S002347611501018X>
32. *Попов П.А., Круговых А.А., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П.* Теплопроводность монокристаллов Sr_{1-x}Ba_xF₂ // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 6. С. 658–662. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21060087>
33. *Kuznetsov S.V., Fedorov P.P.* Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of Solid Solutions M_{1-x}R_xF_{2+x} // *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. № 13. P. 1434–1458. (Supplement). <https://doi.org/10.1134/S0020168508130037>
34. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.C., Sorokin N.I., Fedorov P.P.* Thermal Conductivity and Expansion of PbF₂ Single Crystals // *Ionics.* 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
35. *Федоров П.П.* Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам // *Журн. неорган. химии.* 2010. Т. 55. № 11. С. 1825–1844.
36. *Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.Л., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т.* Теплопроводность оптической керамики CaF₂ // *Докл. РАН.* 2007. Т. 412. № 2. С. 185–187.
37. *Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т.* Теплопроводность монокристаллов твердого раствора Ba_{1-x}Yb_xF_{2+x} // *Докл. РАН.* 2008. Т. 421. № 2. С. 183–185.

УДК 535.42:535.343

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО МАГНЕТИТА ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ МАГНИТНЫХ КОЛЛОИДОВ

© 2022 г. К. В. Ерин*

*Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия***e-mail: exiton@inbox.ru*

Поступила в редакцию 27.11.2021 г.

После доработки 29.01.2022 г.

Принята к публикации 31.01.2022 г.

Исследованы спектральные зависимости эффектов двойного лучепреломления и дихроизма в магнитных коллоидах с наночастицами магнетита. Показано, что известные из литературы спектры показателя преломления массивного магнетита мало пригодны для количественной и качественной интерпретации оптических эффектов в магнитных жидкостях. На основе данных магнитооптических эффектов в магнитных коллоидах определены спектры действительной и мнимой частей показателя преломления наноразмерного магнетита в диапазоне длин волн 400–1050 нм.

Ключевые слова: наночастицы магнетита, магнитооптические эффекты, комплексный показатель преломления

DOI: 10.31857/S0002337X22040042

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости представляют собой устойчивые коллоидные системы, содержащие наночастицы ферромагнитных оксидов, диспергированные в жидкостях-носителях, таких как вода, глицерин, углеводороды, различные масла и др. Для предотвращения коагуляции магнитных частиц под действием ван-дер-ваальсовых и магнитных диполь-дипольных взаимодействий их покрывают поверхностно-активным веществом. Такие системы впервые были синтезированы в 1960-х годах с целью применения в устройствах подачи топлива в ракетных двигателях, и с тех пор спектр практических применений магнитных жидкостей существенно расширился [1]. В магнитных жидкостях наблюдается значительное число разнообразных эффектов, связанных с особенностями взаимодействия магнитных наночастиц с электрическим, магнитным или гидродинамическим полями и возникновением сложных упорядоченных структур [2]. При взаимодействии света с магнитными коллоидами возникают такие эффекты, как двойное лучепреломление [3, 4], дихроизм [5], вращение Фарадея [6], изменение интенсивности рассеянного и отраженного света [7]. Упорядоченные структуры из магнитных наночастиц, возникающие в коллоиде под действием внешнего поля, приводят к появлению магнито-

хроматического эффекта (изменению цвета коллоида под действием поля) [8, 9], а также дифракционных картин различного вида [10]. В последнее время предложены новые применения магнитных коллоидов в оптических устройствах [11]: оптических переключателях и перестраиваемых фильтрах [12], сенсорах для определения метанола и ионов металлов в жидкостях [13, 14], датчиках магнитного поля [15], управляемых дифракционных решетках [16, 17], биосенсорах для исследования клеточной токсичности и систем лечения онкологических заболеваний методом гипертермии [18, 19].

Для прогнозирования работоспособности оптических устройств на базе магнитных жидкостей необходима информация об оптических константах наночастиц. Хотя оптические характеристики магнитных жидкостей изучались в течение нескольких десятилетий, сообщений об оптических параметрах магнитных жидкостей и, особенно, магнитных наночастиц сравнительно немного. В [20] методом полного отражения был измерен показатель преломления пленок магнитной жидкости, который оказался зависящим от магнитного поля. Авторы [21] разработали экспериментальную систему для измерения показателя преломления магнитной жидкости и исследовали влияние концентрации частиц и температуры на показатель преломления. В [22] были измерены коэффициен-

ты экстинкции магнитных жидкостей с различными концентрациями частиц в диапазоне длин волн 500–800 нм. Авторами показано, что коэффициент экстинкции магнитных жидкостей увеличивается с ростом объемной доли частиц, а оптические свойства материала частиц оказывают существенное влияние на коэффициент экстинкции. Ранее нами [23] были проведены измерения спектров действительной и мнимой частей комплексного показателя преломления для магнитных жидкостей различных концентраций. Были сопоставлены экспериментальные данные с расчетами по моделям эффективной среды Максвелл–Гарнета и Бругемана.

При вычислении величин оптических эффектов в коллоидных системах одной из важнейших характеристик является показатель преломления материала частиц. В таких расчетах обычно используют показатель преломления массивного материала. Наиболее распространенным материалом для синтеза магнитных жидкостей является магнетит (Fe_3O_4). Чаще всего наночастицы магнетита для таких коллоидов получают методом химического осаждения (преципитации) из солей железа [24]. Такой метод, предложенный Массартом, позволяет получать наночастицы магнетита со средним диаметром от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров с различным разбросом размеров [25]. В последние годы появились новые методы синтеза наночастиц с узким распределением по размерам, основанные на использовании различных пористых матриц, микцелл, цеолитов и др. [26].

Известны, по меньшей мере, 6 работ [22, 27–31], в которых определены спектры комплексного показателя преломления магнетита в видимой области. Однако численные значения в этих работах существенно отличаются. В работе [32] на основе измерений спектральной зависимости коэффициента экстинкции в магнитных коллоидах определен только диапазон значений действительной и мнимой частей показателя преломления наноразмерного магнетита в спектральной области 400–800 нм. Таким образом, определение спектральной зависимости комплексного показателя преломления магнетита представляет интерес как для расчета оптических эффектов в магнитных коллоидах, так и для расширения практического применения таких систем в оптических устройствах.

Целью настоящей работы является разработка и реализация метода определения спектральной зависимости комплексного показателя преломления наноразмерного магнетита по данным магнитооптических эффектов (двойного лучепреломления и дихроизма) в магнитном коллоиде.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Магнитные коллоиды с частицами нанометровых размеров можно отнести к типичным представителям т. н. нанокомпозитных сред [33]. При описании оптических эффектов в таких системах широко используется модель эффективной среды. В рамках этой модели магнитному коллоиду сопоставляется эффективная диэлектрическая проницаемость $\tilde{\epsilon}_{eff}$, которая является комплексной величиной. Так как на оптических частотах магнитная проницаемость $\mu = 1$, связь между эффективной диэлектрической проницаемостью и комплексным показателем преломления коллоидной системы имеет известный вид [34] $\tilde{\epsilon}_{eff} = \tilde{n}^2 = (n - ik)^2$. При воздействии внешнего поля коллоид приобретает оптическую анизотропию. Наиболее простым механизмом анизотропии является ориентационное упорядочение длинных осей несферических частиц вдоль направления внешнего электрического или магнитного поля [4, 35]. Более сложные механизмы оптической анизотропии в магнитном коллоиде связывают с возникновением под действием поля упорядоченных структур: цепочек, лабиринтов или квазикристаллических образований из наночастиц, подобных фотонному кристаллу [36]. Индуцированная внешним полем одноосная оптическая анизотропия может быть описана диагональным тензором показателя преломления, в котором компоненты будут принимать два различных значения $\tilde{n}_{\parallel} \neq \tilde{n}_{\perp}$. Это приводит к появлению у коллоида двойного лучепреломления и изменению экстинкции света. Эффекты двойного лучепреломления и дихроизма (различия в коэффициентах экстинкции) в коллоидных системах принято характеризовать следующими параметрами [35]:

$$\begin{aligned} \Delta n &= \text{Re}(\tilde{n}_{\parallel} - \tilde{n}_{\perp}) = n_{\parallel} - n_{\perp} \\ \text{и } \Delta k &= \text{Im}(\tilde{n}_{\parallel} - \tilde{n}_{\perp}) = k_{\parallel} - k_{\perp}, \end{aligned} \quad (1)$$

где индексы \parallel и \perp означают ориентацию поляризации света по отношению к направлению оптической оси, т.е. направлению внешнего поля.

Следуя [37], двойное лучепреломление в коллоиде однодоменных магнитных частиц при воздействии внешнего магнитного поля можно описать выражением

$$\Delta n = C_V B \Phi(\sigma, \xi). \quad (2)$$

Здесь C_V – объемная концентрация частиц, $\Phi(\sigma, \xi)$ – ориентационная функция, B – параметр, определяемый формой и оптическими характеристиками частиц. Ориентационная функция для магнитных частиц с магнитным момен-

том m и s произвольным значением магнитной анизотропии σ дается выражением [37]

$$\Phi(\sigma, \xi) = \left[1 - \frac{3L(\xi)}{\xi} \right] \left(\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} \right), \quad (3)$$

где $\xi = \mu_0 m H / kT$, $\sigma = KV / kT$ – отношения энергии частицы в магнитном поле и энергии магнитной анизотропии к тепловой энергии. Первый множитель в уравнении (3) для слабых магнитных полей ($\mu_0 m H \ll kT$) существенно упрощается:

$$1 - \frac{3L(\xi)}{\xi} = \frac{\xi^2}{15}. \quad (4)$$

В очень сильном магнитном поле реализуется полная ориентация частиц и тогда $\Phi(\sigma, \xi) = 1$. Второй множитель в (3) определяет поправку в ориентационной функции для суперпарамагнитных $\sigma \ll 1$ и магнито жестких $\sigma \gg 1$ однодоменных частиц:

$$\frac{d}{d\sigma} \ln R(\sigma) - \frac{1}{3} = \begin{cases} \frac{4\sigma}{45}, & \sigma \ll 1 \\ \frac{2}{3} - \frac{1}{\sigma}, & \sigma \gg 1 \end{cases}. \quad (5)$$

Единственным параметром в (2), зависящим от отношения показателей преломления материала наночастицы и жидкой дисперсионной среды ($m = n_m/n_0$), является B :

$$B = \frac{1}{2} n_0 (N_{\perp} - N_{\parallel}) \times \operatorname{Re} \left(\frac{Q^2}{(1 + QN_{\perp})(1 + QN_{\parallel})} \right), \quad Q = m^2 - 1. \quad (6)$$

Коэффициенты N_{\parallel} и N_{\perp} в уравнении (6) – компоненты тензора деполяризации вдоль и перпендикулярно главной оси частицы соответственно. Обобщая выражения (2) и (6) на случай дихроизма системы, получим:

$$\Delta k = C_V D \Phi(\sigma, \xi), \quad D = \frac{1}{2} n_0 (N_{\perp} - N_{\parallel}) \operatorname{Im} \left(\frac{Q^2}{(1 + QN_{\perp})(1 + QN_{\parallel})} \right). \quad (7)$$

Таким образом, измерение зависимости двойного лучепреломления и дихроизма коллоида магнитных частиц от длины волны света и сопоставление результатов с расчетами по формулам (2)–(7) позволят определить спектр показателя преломления материала частиц n_m .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерения оптических эффектов в магнитных жидкостях использовалась установка на базе спектрального эллипсометрического комплекса “Эллипс-1891”. Установка позволяла из-

мерять прозрачность и эллипсометрические параметры прошедшего света в диапазоне длин волн 350–1050 нм. Были проведены измерения образцов магнитной жидкости типа магнетит в керосине с объемными концентрациями твердой фазы в диапазоне от 0.01 до 0.1%. Исходной для всех образцов являлась магнитная жидкость с концентрацией около 5% (производитель НИПИ Газпереработки, г. Краснодар, Россия), из которой путем разбавления были получены все остальные образцы. Исходная жидкость была получена методом химической преципитации, в качестве стабилизатора использована олеиновая кислота.

На рис. 1 показана кривая намагничивания исходного образца магнитной жидкости. Начальная магнитная восприимчивость исходного образца составляла $\chi = 1.05$, намагниченность насыщения $M_s = 22.1$ кА/м.

На рис. 2 показано распределение частиц по размерам, полученное на спектрометре динамического рассеяния света Photocor Complex. Для сравнения там же дана электронная микрофотография магнитных наночастиц, сделанная на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai G2 F20 S-Twin при увеличении $\times 97000$ в компании “Системы для микроскопии и анализа” (Сколково, Россия). Частицы демонстрируют практически сферическую форму с небольшой вытянутостью. Среднее соотношение длинной и короткой осей по измерениям 250 частиц составило около 1.3.

Для сравнения с литературными данными нами методом эллипсометрии в отраженном свете были исследованы образец монокристалла природного магнетита в форме октаэдра размером около 10 мм и порошок наночастиц магнетита размером 10 нм, спрессованный под давлением 100 МПа в таблетку диаметром 12.9 мм. Плотность спрессованного порошка наночастиц составила 2360 кг/м³, что соответствует объемной концентрации магнетита около 37%. Порошок наночастиц был получен длительным высушиванием магнитной жидкости на основе керосина, что позволяет предположить наличие в нем некоторого количества олеиновой кислоты.

Для создания магнитного поля использовался электромагнит, установленный на столике для образца в эллипсометре. Для исследований образцы помещались в прямоугольные стеклянные кюветы толщиной от 1 до 5 мм. Измерялись эллипсометрические параметры Ψ и Δ , определяющие состояние эллипса поляризации прошедшего или отраженного света. Параметры двойного лучепреломления $n_{\parallel} - n_{\perp}$ и дихроизма $k_{\parallel} - k_{\perp}$

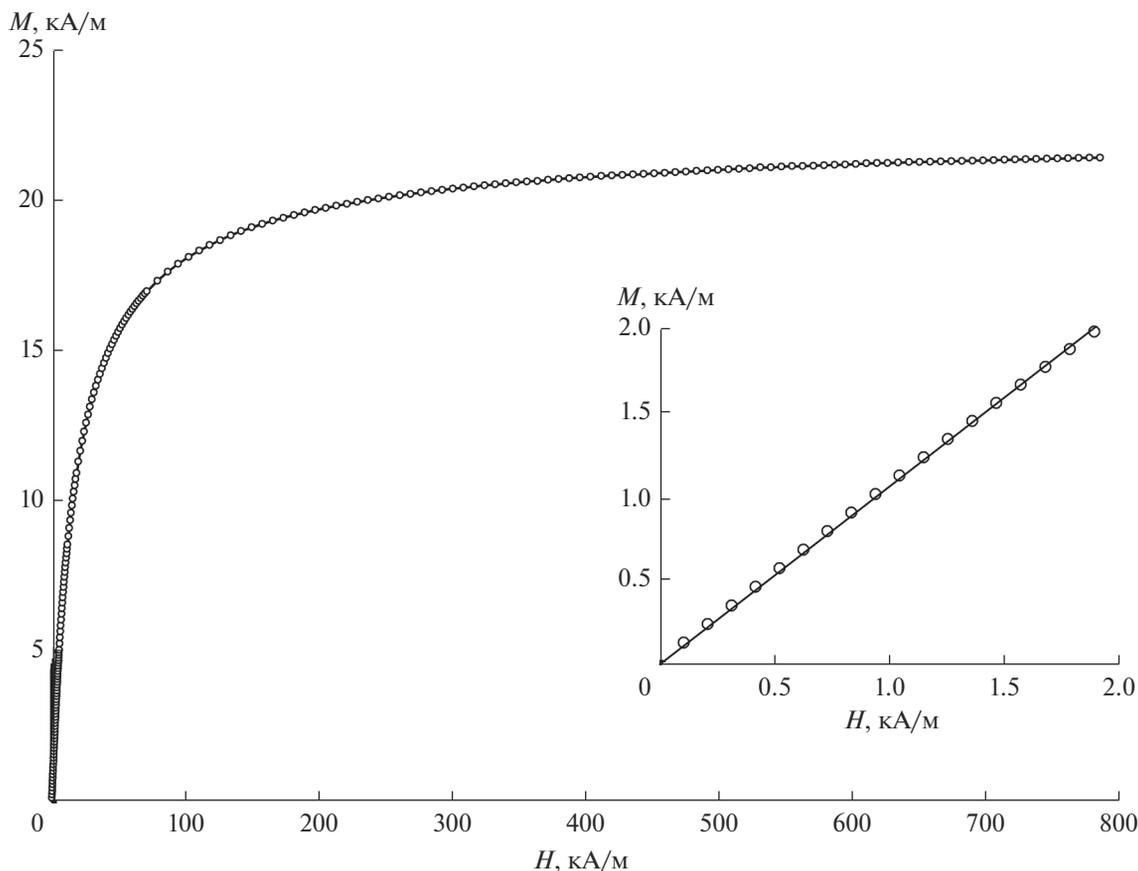


Рис. 1. Кривая намагничивания исходного образца магнитной жидкости с концентрацией 4.7% (на вставке – начальный участок).

определяли следующим образом. Монохроматический плоскополяризованный свет, исходная плоскость поляризации которого составляла угол в 45° с вертикалью, проходит через слой магнитной жидкости толщиной l , установленный перпендикулярно направлению распространения света. Магнитное поле создает в магнитной жидкости одноосную оптическую анизотропию. В результате двойного лучепреломления и дихроизма световой луч, прошедший перпендикулярную оптической оси анизотропную среду, становится эллиптически поляризованным (см. рис. 3). Ниже приведены амплитуды колебаний светового вектора после прохождения поглощающей среды:

$$A = E_{x0} \exp\left[-2\pi l \frac{k_{\parallel}}{\lambda}\right], \quad B = E_{y0} \exp\left[-2\pi l \frac{k_{\perp}}{\lambda}\right]. \quad (8)$$

Здесь k_{\parallel} и k_{\perp} – показатели поглощения для лучей, поляризованных параллельно и перпендикулярно полю. Соотношение амплитуд взаимно перпендикулярных колебаний связано с тангенсом эллипсометрического угла Ψ следующим выражением [38, 39]:

$$\frac{A}{B} = \exp\left[-2\pi l \frac{k_{\parallel} - k_{\perp}}{\lambda}\right] = \operatorname{tg}\Psi. \quad (9)$$

По измеренным эллипсометрическим параметрам Δ и Ψ с использованием приведенных ниже уравнений определяются параметры двойного лучепреломления и дихроизма:

$$\begin{aligned} \Delta n &= n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{\lambda}{2\pi l} \Delta, \\ \Delta k &= k_{\parallel} - k_{\perp} = -\frac{\lambda}{2\pi l} \ln(\operatorname{tg}\Psi). \end{aligned} \quad (10)$$

В отсутствие оптической анизотропии формулы (10) предполагают, что $\Delta_0 = 0$ и $\Psi_0 = \pi/4$. Однако технические параметры установки не позволяют обеспечить эти значения для всего диапазона длин волн. Для компенсации такой неточности в начальных значениях эллипсометрических углов в ходе измерений вводились соответствующие поправки с использованием предварительно измеренных зависимостей $\Delta_0 = f(\lambda)$ и $\Psi_0 = f(\lambda)$.

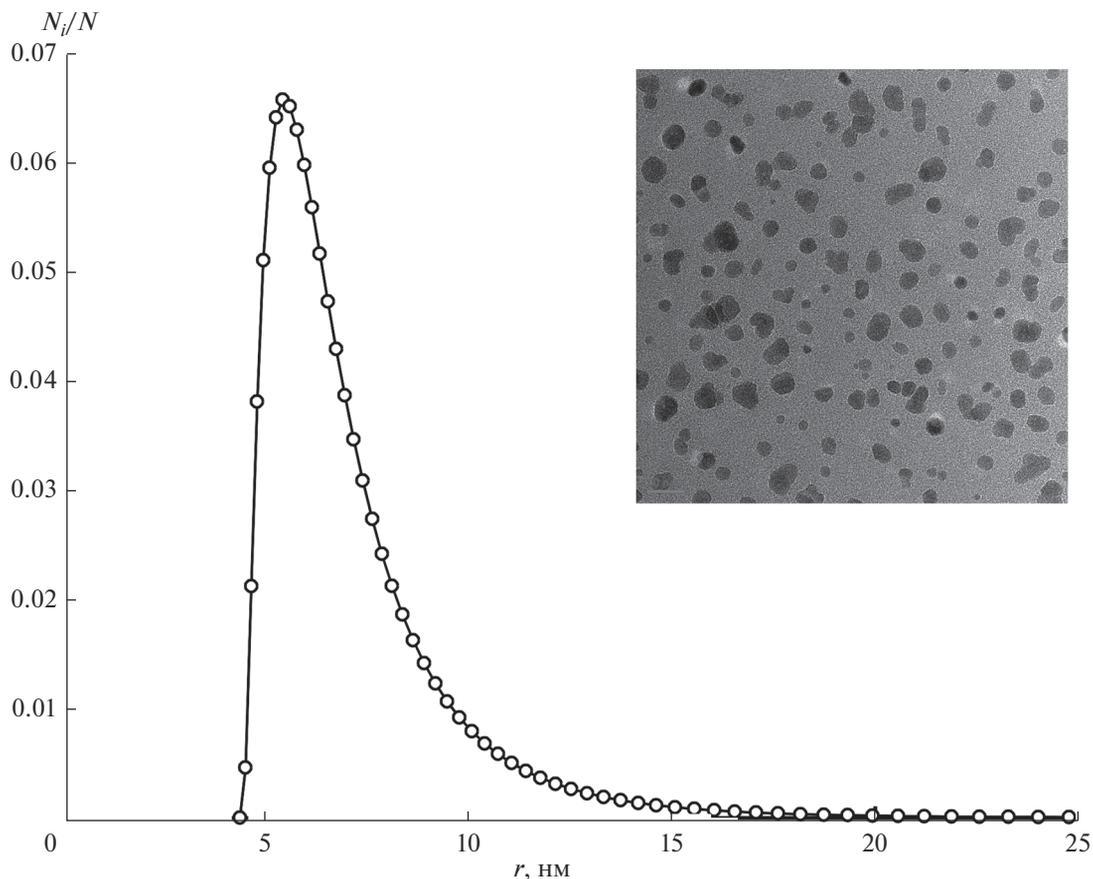


Рис. 2. Распределение магнитных наночастиц магнетита по размерам и электронная микрофотография наночастиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 и 5 показаны зависимости параметров двойного лучепреломления $n_{\parallel} - n_{\perp}$ и дихроизма $k_{\parallel} - k_{\perp}$ как функции длины волны при различных напряженностях полей для образца с концентрацией 0.01%. Характерными особенностями спектров являются наличие максимума эффекта двойного лучепреломления на длине волны 490 нм и минимума дихроизма для длины волны 740 нм, которые становятся более выраженными при повышении напряженности магнитного поля. Эксперименты показали, что существенного изменения в спектральном поведении магнитного двойного лучепреломления и дихроизма при изменении концентрации не происходит за исключением роста величины эффекта для всех длин волн с повышением концентрации образца (при неизменной длине кюветы l). Наличие минимума в спектре дихроизма хорошо коррелирует с наличием максимума в спектре пропускания магнитных коллоидов [23].

Как уже упоминалось выше, из литературы известно несколько спектральных зависимостей действительной и мнимой частей показателя преломления магнетита. На рис. 6 показаны некоторые из этих зависимостей. Из графиков видно, что спектры существенно различаются. Разброс значений действительной части составляет от 50% в коротковолновой части видимого спектра до 20% в ближней ИК-области. Различия в значениях мнимой части составляют около 20% за исключением данных [27]. Для сравнения с известными результатами мы провели измерения спектральных зависимостей действительной и мнимой частей показателя преломления для природного монокристалла магнетита и прессованного порошка наночастиц (рис. 7) методом эллипсометрии отраженного света. Для монокристалла магнетита наши данные вполне согласуются с результатами [22, 27–31], хотя и не совпадают в точности ни с одним из них. Действительная и, особенно, мнимая части показателя преломления, измеренные для порошка наночастиц магнетита, существенно отличаются от литературных данных. Однако приме-

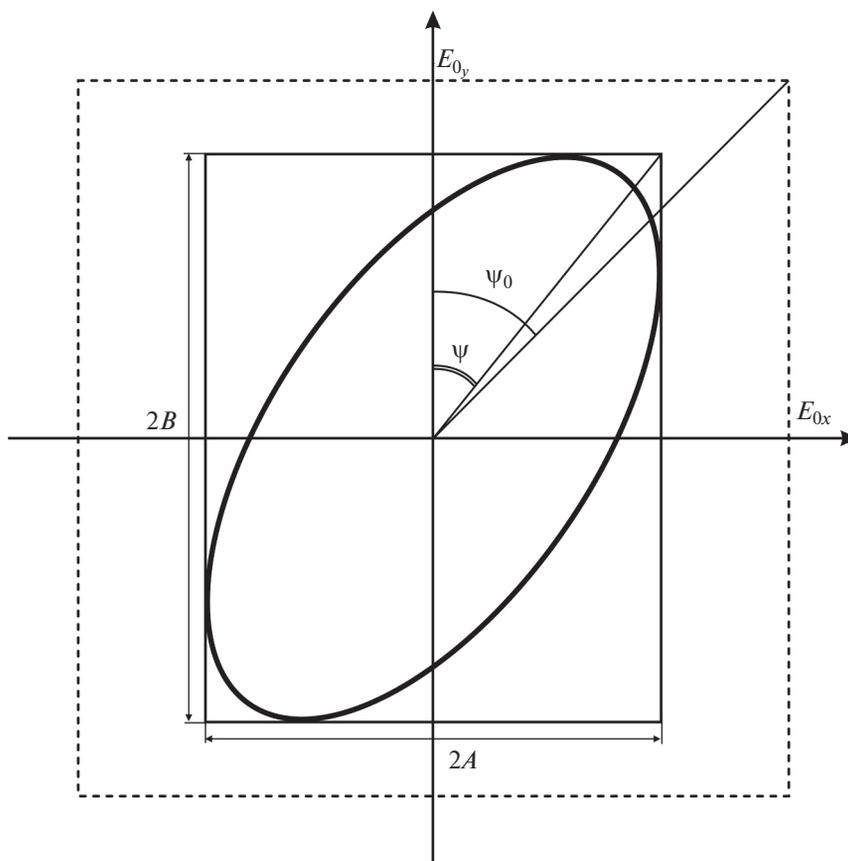


Рис. 3. Определение параметра дихроизма по положению эллипса поляризации прошедшего света.

нение для расчета величин оптических эффектов в магнитных жидкостях результатов, полученных для порошка магнитных наночастиц, затруднено тем, что объемная концентрация магнетита даже в спрессованном при высоком давлении (около 987 атм) порошке не превышает 40%. Пересчет на массивный магнетит требует экстраполяции с использованием моделей эффективной среды [23]. Измерение спектральной зависимости показателя преломления наноразмерного магнетита на основе данных двойного лучепреломления и дихроизма позволяет избежать экстраполяций и получить значение $\tilde{n}_m(\lambda) = n_m(\lambda) - ik_m(\lambda)$, непосредственно соответствующее наночастицам магнетита. Вычисление показателя преломления наночастиц магнетита для различных длин волн λ_i проводилось путем численного решения уравнений

$$\operatorname{Re} \left(\frac{Q(\lambda_i)^2}{(1 + Q(\lambda_i)N_{\perp})(1 + Q(\lambda_i)N_{\parallel})} \right) = \frac{2\Delta n(\lambda_i)}{C_V n_0(\lambda_i)(N_{\perp} - N_{\parallel})\Phi(\sigma, \xi)}, \quad (11)$$

$$\operatorname{Im} \left(\frac{Q(\lambda_i)^2}{(1 + Q(\lambda_i)N_{\perp})(1 + Q(\lambda_i)N_{\parallel})} \right) = \frac{2\Delta k(\lambda_i)}{C_V n_0(\lambda_i)(N_{\perp} - N_{\parallel})\Phi(\sigma, \xi)}, \quad (12)$$

где $\Delta n(\lambda_i)$ и $\Delta k(\lambda_i)$ – экспериментальные значения параметров двойного лучепреломления и дихроизма, измеренные для длины волны λ_i . Ориентационная функция $\Phi(\sigma, \xi)$ была измерена по данным полевой зависимости магнитооптического эффекта, нормированной на величину эффекта в состоянии насыщения $\Delta n(H)/\Delta n_s = \Phi(\sigma, \xi)$. Спектральная зависимость показателя преломления керосина измерялась в отраженном свете эллипсометрическим методом. Путем решения уравнений (11) и (12) вычислялись действительная и мнимая части параметра $Q(\lambda_i)$, а затем с использованием выражения (6) рассчитывались соответствующие $n_m(\lambda_i)$ и $k_m(\lambda_i)$. Результаты расчетов представлены на рис. 8. Спектральная зависимость показателя преломления магнетита, рассчитанная по данным оптической анизотропии, подобна результатам измерения порошка наночастиц, но закономерно имеет бóльшие значения действительной и

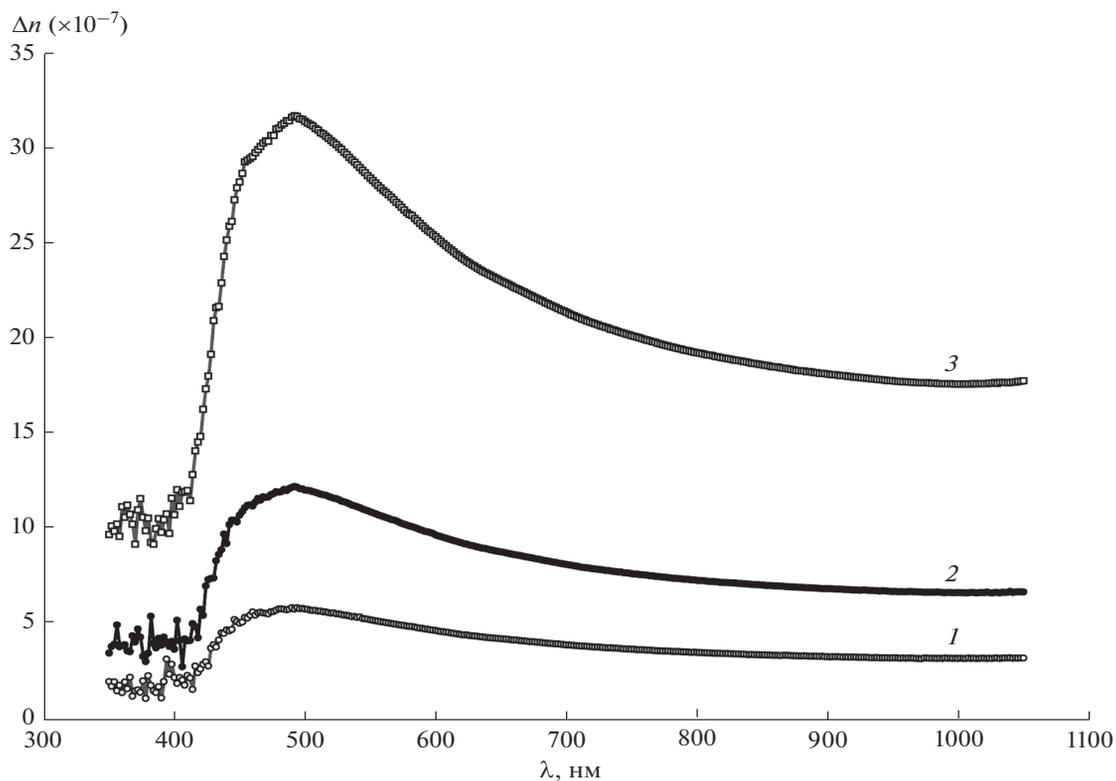


Рис. 4. Спектры двойного лучепреломления в образце магнитного коллоида с концентрацией 0.01% при воздействии постоянного магнитного поля напряженностью 4.8 (1), 9.6 (2), 19.2 кА/м (3).

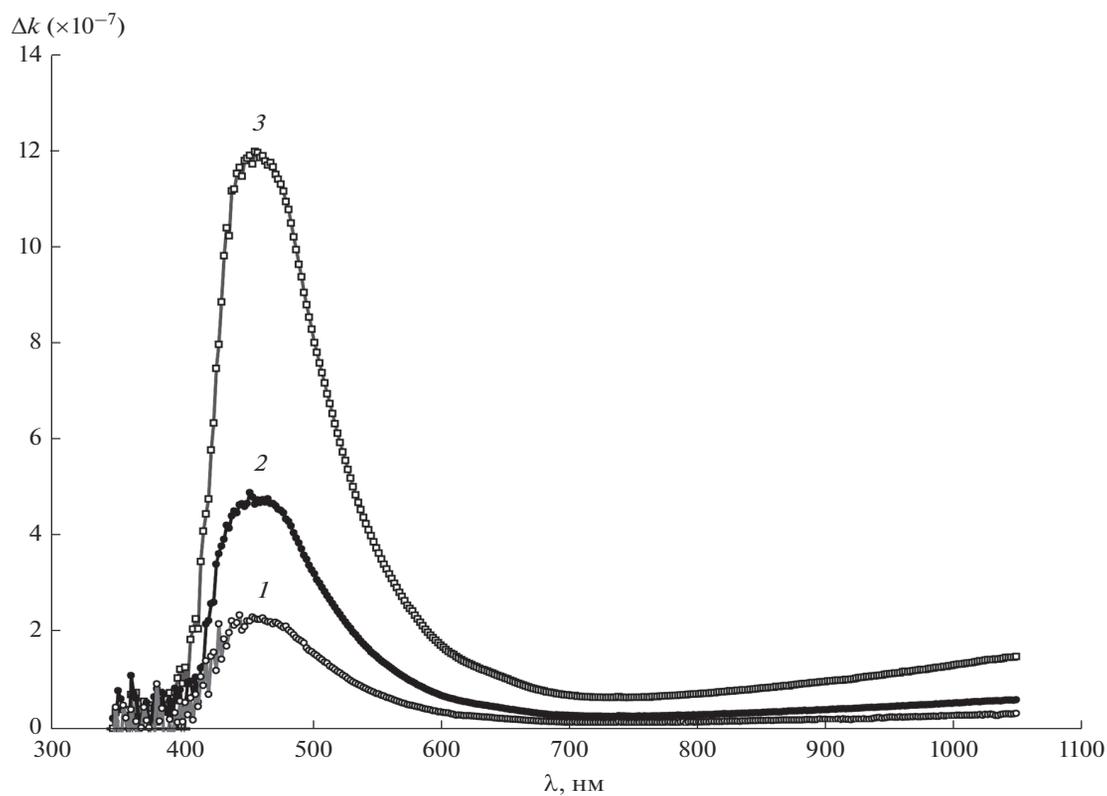


Рис. 5. Спектры дихроизма в образце магнитного коллоида с концентрацией 0.01% при воздействии постоянного магнитного поля напряженностью 4.8 (1), 9.6 (2), 19.2 кА/м (3).

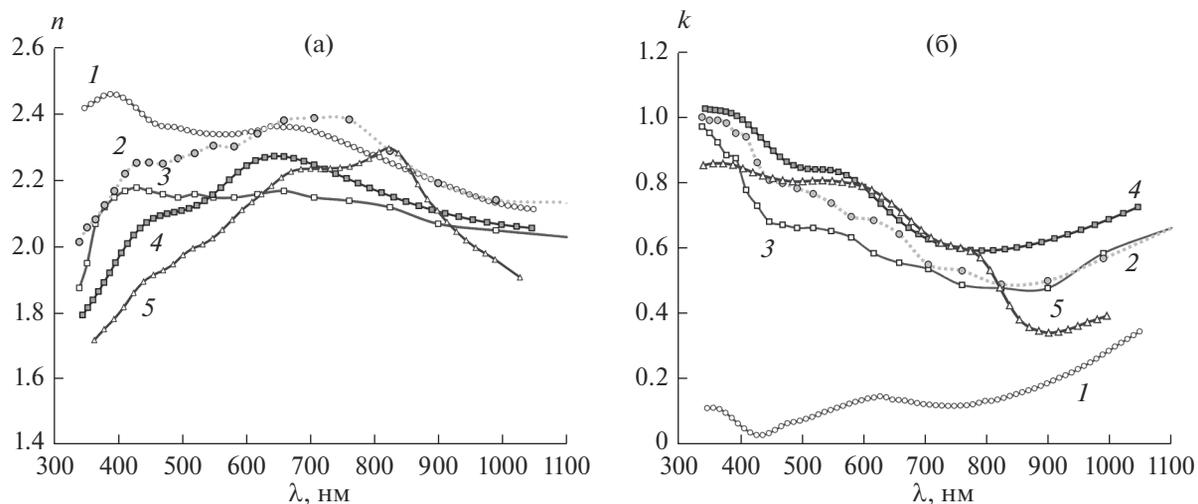


Рис. 6. Спектральные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей показателя преломления магнетита по данным [27] (1), [28] (2), [29] (3), [30] (4), [31] (5).

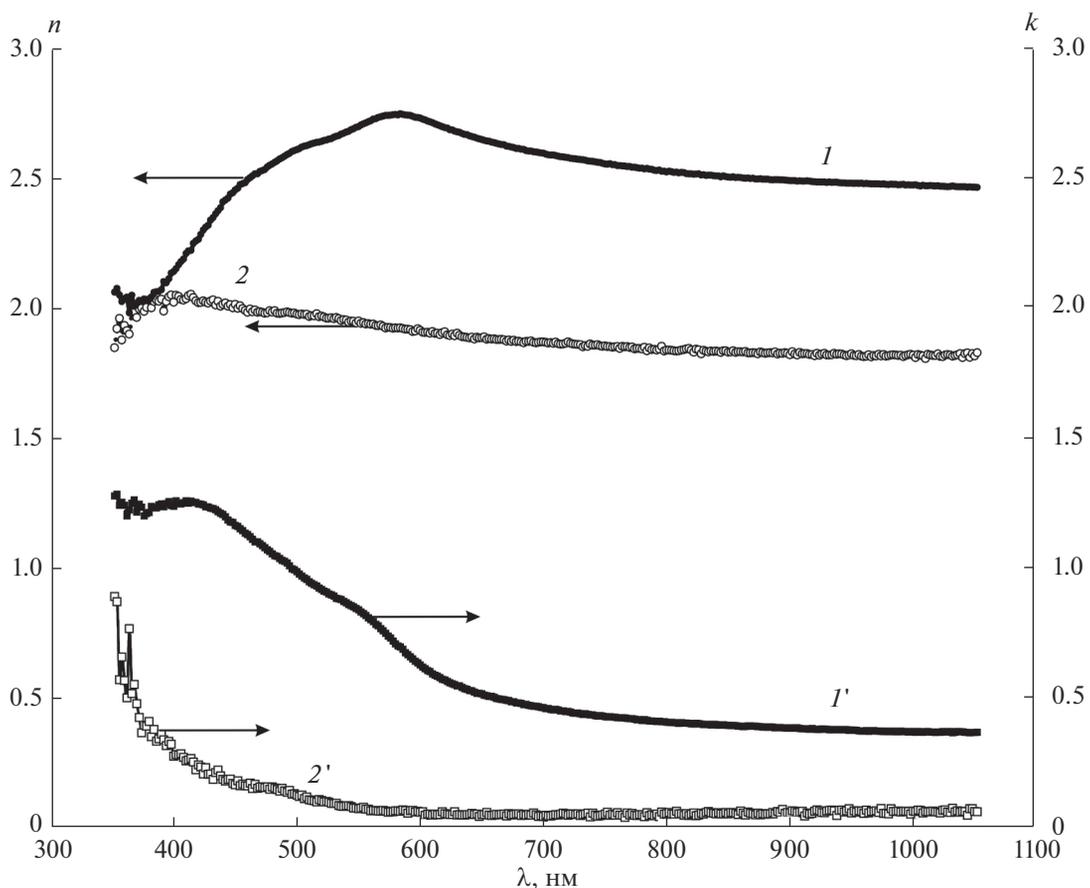


Рис. 7. Спектры действительной и мнимой частей показателя преломления для монокристалла природного магнетита (I и I') и прессованного порошка наночастиц (2 и $2'$).

мнимой частей, а также более выраженный минимум в мнимой части в области длин волн 720–750 нм.

Для количественной проверки правильности полученных зависимостей было проведено сопоставление экспериментально измеренного спек-

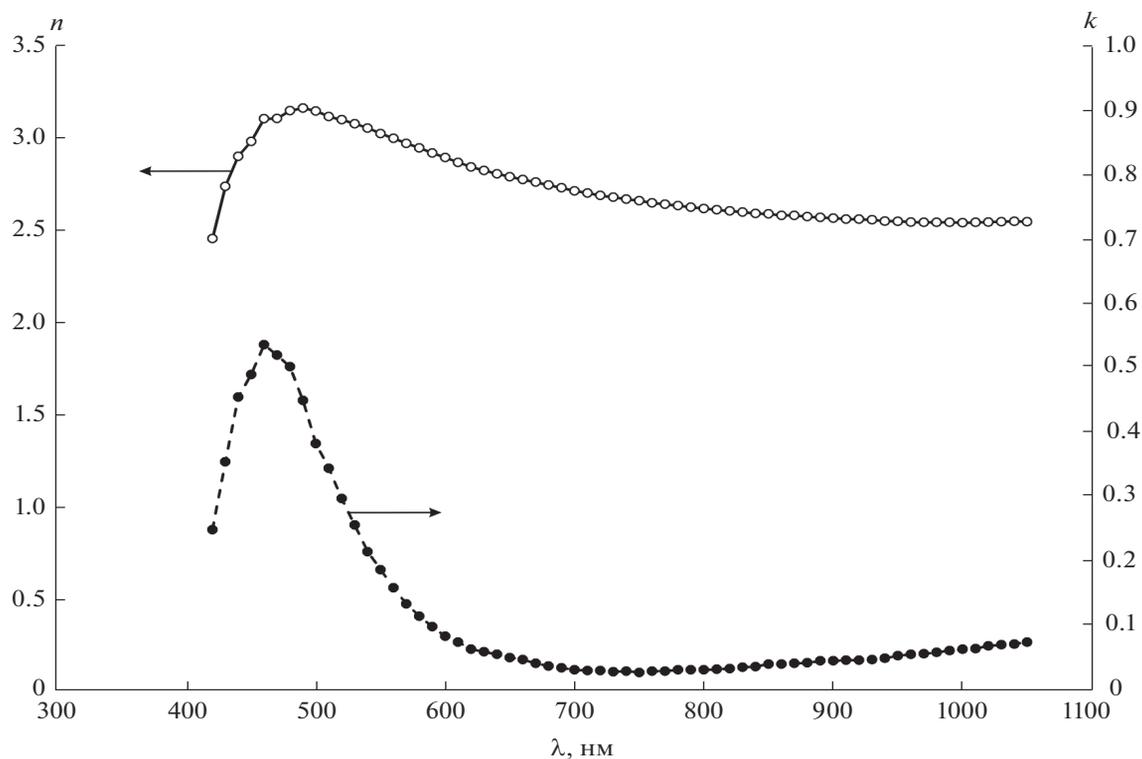


Рис. 8. Спектры действительной и мнимой частей показателя преломления наноразмерного магнетита, рассчитанные на основе измерений оптической анизотропии магнитного коллоида.

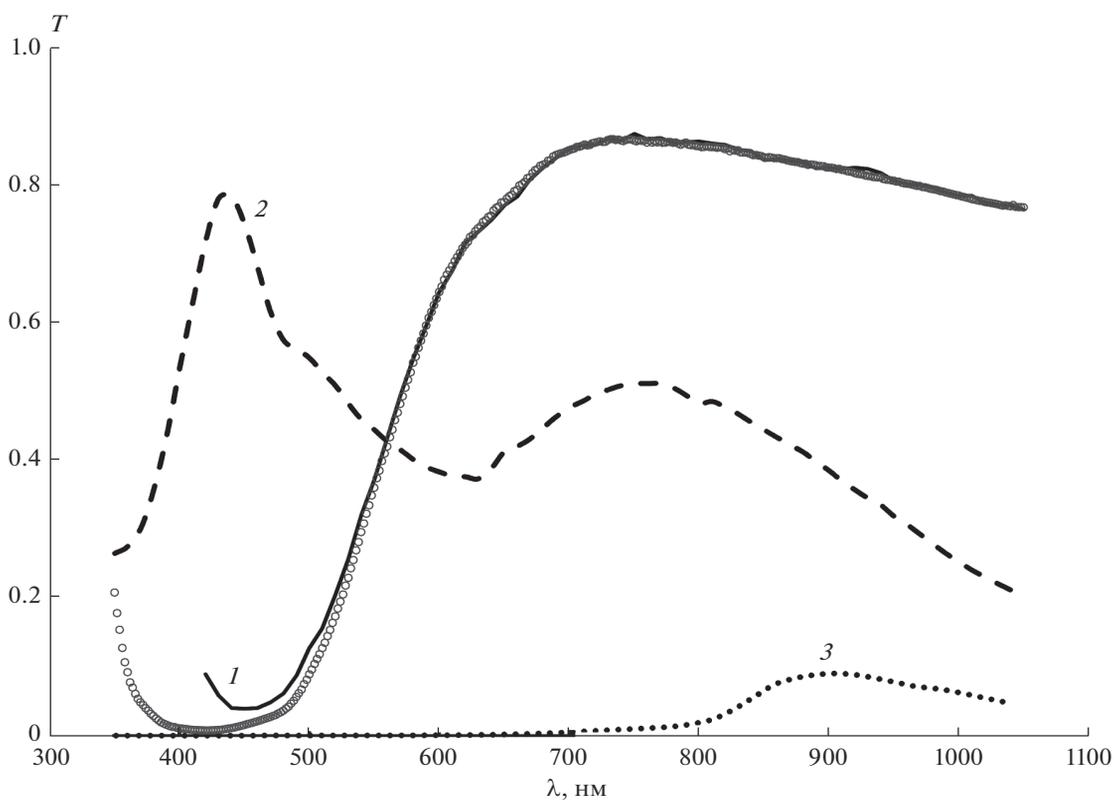


Рис. 9. Спектры пропускания коллоида магнетита в керосине (длина кюветы 5 мм): точки – эксперимент, кривые – расчеты с использованием спектров $\tilde{n}_m(\lambda)$ по данным оптической анизотропии (рис. 8) (1), [27] (2), [31] (3).

тра пропускания магнитного коллоида с расчетом по формуле [34]

$$T = \exp\left(-\frac{4\pi l}{\lambda} k_{eff}\right), \quad (13)$$

где $k_{eff} = \text{Im}(\sqrt{\epsilon_{eff}})$ – мнимая часть эффективной диэлектрической проницаемости коллоидной системы, содержащей поглощающие частицы радиусом r , взвешенные в жидкости с диэлектрической проницаемостью на оптических частотах ϵ_0 , определяется выражением [40] (при условии низкой концентрации частиц $C_V \ll 1$)

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_0 + \epsilon_0 \frac{3C_V \alpha}{1 - C_V \alpha} \times \left\{ 1 + \left[\frac{11i}{10} \left(\frac{2\pi r}{\lambda} \right)^2 \text{Im}\alpha + \frac{2i}{3} \left(\frac{2\pi r}{\lambda} \right)^3 \text{Re}\alpha \right] \frac{1}{1 - C_V \alpha} \right\}, \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2}.$$

На рис. 9 представлено сопоставление экспериментального спектра пропускания слабоконцентрированной магнитной жидкости и расчетов по формулам (14), для которых использованы различные зависимости $\tilde{n}_m(\lambda) = n_m(\lambda) - ik_m(\lambda)$. Расчеты показывают, что согласие с экспериментом при использовании определенных нами зависимостей для наночастиц магнетита очень хорошее. Другие данные, а также результаты нашего эксперимента для природного кристалла магнетита дают спектры пропускания, существенно отличающиеся как по величине прозрачности, так и по виду зависимости от длины волны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определение комплексного показателя преломления наночастиц по данным эффектов двойного лучепреломления и дихроизма в коллоидах обладает существенными преимуществами как перед традиционными методами эллипсометрии в отраженном свете [41], так и перед измерениями на основе спектров пропускания или поглощения в коллоидных системах [22, 32]. Хорошо разработанные в последние несколько десятилетий методы спектральной эллипсометрии позволяют надежно определять спектры оптических констант кристаллических и аморфных, в т. ч. многослойных, образцов. Однако применение этого метода для порошков наночастиц имеет некоторые ограничения. Уплотнение порошков наночастиц под высоким давлением не позволяет получить образцы с концентрацией более 40%, а измерения на таких образцах требуют экстраполяции результатов с использованием различных моделей.

Определение показателя преломления по данным спектров пропускания также имеет ограниченные возможности, так как в этом случае измеряемый коэффициент экстинкции зависит как от действительной, так и от мнимой частей показателя преломления. Причиной этого является влияние на ослабление света в коллоиде не только поглощения, но и рассеяния света частицами. При этом для наноразмерных частиц проводящих материалов вклад этих факторов может быть сравним.

Измерение спектральной зависимости показателя преломления материала частиц на основе данных двойного лучепреломления и дихроизма имеет преимущество, поскольку используются спектры двух оптических эффектов, в различной степени зависящих от действительной и мнимой частей показателя преломления.

Эксперименты показывают, что оптические параметры наноразмерных наночастиц магнетита отличаются от значений макроскопических кристаллических образцов. Из полученных спектров комплексного показателя преломления наноразмерного магнетита видно, что наиболее существенное отличие заключается в меньшей величине мнимой части, которая на порядок отличается от значений для кристаллического магнетита. Этот результат качественно согласуется с данными работ [23, 32].

Определение оптических констант наночастиц магнетита на основе магнитооптических эффектов может существенно дополнить информацию о физических свойствах магнитных коллоидных систем, получаемую другими методами [42].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки России на выполнение научно-исследовательских работ (проект № 0795-2020-007) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF—2296.61321X0029 (соглашение № 075-15-2021-687).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Розенцвейг Р.* Феррогидродинамика. М.: Мир, 1989. 357 с.
2. *Zahn M.* Magnetic Fluid and Nanoparticle Applications to Nanotechnology // *J. Nanopart. Res.* 2001. V. 3. P. 73–78.
3. *Davies H.W., Llewellyn J.P.* Magneto-Optic Effects in Ferrofluids // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 1980. V. 13. P. 2327–2336.
4. *Llewellyn J.P.* Form Birefringence in Ferrofluids // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1983. V. 16. P. 95–104.

5. *Jennings B.R., Xu M., Ridler P.J.* Ferrofluid Structures: a Magnetic Dichroism Study // *Proc. Royal Soc. A.* 2000. V. 456. P. 891–907.
6. *Donatini F., Neveu S., Monin J.* Measurements of Longitudinal Magneto-Optic Effects in Ferrofluids: Dynamical Method // *J. Magn. Magn. Mater.* 1996. V. 162. P. 69–74.
7. *Mehta R.V., Patel Rajesh, Upadhyay R.V.* Direct Observation of Magnetically Induced Attenuation and Enhancement of Coherent Backscattering of Light // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 74. 195127.
8. *Hong H.E., Yang S.Y., Lee S.L., Hong C.Y., Yang H.C.* Magnetochromatics of the Magnetic Fluid Film under a Dynamic Magnetic Field // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 350–352.
9. *Jianping Ge, Yongxing Hu, Yadong Yin.* Highly Tunable Superparamagnetic Colloidal Photonic Crystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 39. P. 7428–7432.
10. *Radha S., Mohan S., Pai C.* Diffraction Patterns in Ferrofluids: Effect of Magnetic Field and Gravity // *Phys. B: Condens. Matter.* 2014. V. 448. P. 341–345.
11. *Philip J., Laskar J.M.* Optical Properties and Applications of Ferrofluids – A Review // *J. Nanofluids.* 2012. V. 1. P. 3–20.
12. *Hong H.E., Chen C.S., Fang K.L., Yang S.Y., Chieh J.J., Hong C.Y., Yang H.C.* Tunable Optical Switch Using Magnetic Fluids // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 5592–5594.
13. *Philip J., Mahendran V., Felicia L.J.* A Simple, In-Expensive and Ultrasensitive Magnetic Nanofluid Based Sensor for Detection of Cations, Ethanol and Ammonia // *J. Nanofluids.* 2013. V. 2. P. 112–119.
14. *Mahendran V., Philip J.* A Methanol Sensor Based on Stimulus-Responsive Magnetic Nanoemulsions // *Sens. Actuators. B.* 2013. V. 185. P. 488–495.
15. *Du T., Yuan S., Luo W.* Thermal Lens Coupled Magneto-Optical Effect in a Ferrofluid // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 1844–1846.
16. *Hong H.E., Hong C.Y., Lee S.L., Ho C.H., Yang S.Y., Yang H.C.* Magnetochromatics Resulted from Optical Gratings of Magnetic Fluid Films Subjected to Perpendicular Magnetic Fields // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 88. P. 5904–5908.
17. *Pu S., Chen X., Chen L., Liao W., Chen Y., Xia Y.* Tunable Magnetic Fluid Grating by Applying a Magnetic Field // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. 021901.
18. *Das P., Colombo M., Prosperi D.* Recent Advances in Magnetic Fluid Hyperthermia for Cancer Therapy // *Colloids. Surf., B.* 2019. V. 174. P. 42–55.
19. *Macaroff P.P., Simioni A.R., Lacava Z.G.M., Lima E.C.D., Morais P.C., Tedesco A.C.* Studies of Cell Toxicity and Binding of Magnetic Nanoparticles with Blood Stream Macromolecules // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. 08S102.
20. *Yang S.Y., Chen Y.F., Hong H.E., Hong C.Y., Tse W.S., Yang H.C.* Magnetically-Modulated Refractive Index of Magnetic Fluid Films // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 4931–4933.
21. *Pu S., Chen X., Di Z., Xia Y.* Relaxation Property of the Magnetic-Fluid-Based fiber-Optic Evanescent Field Modulator // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. 053532.
22. *Xiaopeng Fang, Yimin Xuan, Qiang Li.* Measurement of the Extinction Coefficients of Magnetic Fluids // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. V. 6. P. 237–241.
23. *Yerin C.V., Lykhtanova V.I., Yerina M.V.* Spectral Dependences of the Complex Refractive Index of Concentrated Magnetic Fluids // *Magnetohydrodynamics.* 2018. V. 54. № 1–2. P. 155–159.
24. *Губин С.П., Кошкарев Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю.* Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии.* 2005. Т. 74. Вып. 6. С. 539–574.
25. *Tombacz E., Turcu R., Socoliuc V., Vekas L.* Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Recent Trends in Design and Synthesis of Magnetoresponsive Nanosystems // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2015. V. 468. № 3. P. 442–453.
26. *Nguyen Vo Thu An, Gauthier M., Sandre O.* Templated Synthesis of Magnetic Nanoparticles through the Self-Assembly of Polymers and Surfactants // *Nanomaterials.* 2014. V. 4. P. 628–685.
27. *Querry M.R.* Optical Constants // *Contractor Report.* Aberdeen: US Army Chemical Research, Development and Engineering Center, 1985. 418 p.
28. *Schlegel A., Alvarado S.F., Wachter P.* Optical Properties of Magnetite (Fe_3O_4) // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1979. V. 12. P. 1157–1164.
29. *Buchenau U., Muller I.* Optical Properties of Magnetite // *Solid State Commun.* 1972. V. 11. P. 1291–1293.
30. *Zhang X.L., Wu G.J., Zhang C.L., Xu T.L., Zhou Q.Q.* What's the Real Role of Iron-Oxides in the Optical Properties of Dust Aerosols? // *Atmosph. Chem. Phys.* 2015. V. 15. P. 12159–12177.
31. *Dyakov S.A., Fradkin I.M., Gippius N.A., Klompaker L. et al.* Wide-Band Enhancement of the Transverse Magneto-Optical Kerr Effect in Magnetite-Based Plasmonic Crystals // *Phys. Rev. B.* 2019. V. 100. 214411.
32. *Левитин Е.Я., Кокодий Н.Г., Тиманюк В.А., Ведерникова И.А., Чан Т.М.* Определение размеров и показателя преломления наночастиц Fe_3O_4 // *Неорганические материалы.* 2014. Т. 50. № 8. С. 881–884.
33. *Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К.* Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем // *Успехи физ. наук.* 2007. Т. 177. № 6. С. 619–638.
34. *Ван де Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. М.: ИИЛ, 1961. 536 с.
35. *Столюк С., Шилов В.Н., Духин С.С. и др.* Электрооптика коллоидов / Под ред. Духина С.С. Киев: Наукова думка, 1977. 200 с.
36. *Torres-Diaz I., Rinaldi C.* Recent Progress in Ferrofluids Research: Novel Applications of Magnetically Controllable and Tunable Fluids // *Soft Matter.* 2014. V. 10. P. 8584–8605.
37. *Hasmonay E., Dubois E., Bacri J.-C., Perzynski R., Raikher Yu.L., Stepanov V.I.* Static Magneto-Optical Birefringence of Size-Sorted Nanoparticles // *EPJ B.* 1998. V. 5. P. 859–867.
38. *Горишков М.М.* Эллипсометрия. М.: Сов. радио, 1974. 200 с.
39. *Handbook of ellipsometry / Eds. Tompkins H.G., Irene E.A.* N.Y.: Springer, 2005. 870 p.
40. *Guérin C.-A., Mallet P., Sentenac A.* Effective-Medium Theory for Finite-Size Aggregates // *J. Opt. Soc. Am.* 2006. V. A 23. P. 349–358.
41. *Yerin C.V., Vivechar V.I.* Ellipsometry of Magnetic Fluid in a Magnetic Field // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 498. 166144.
42. *Dehghanpour H.R.* The Effects of Surfactant Changing on Physical Properties of Fe_3O_4 Nanoparticles Produced in Coprecipitation Method // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1282–1286.

УДК 536.63

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ И $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

© 2022 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, М. С. Молокеев^{1, 2}, Ю. Ф. Каргин³,
Н. А. Галиахметова¹, В. В. Белецкий¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук,
Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

После доработки 01.02.2022 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

По стандартной керамической технологии из CaCO_3 , Y_2O_3 , GeO_2 синтезированы германаты $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Методом рентгеновской дифракции уточнена их кристаллическая структура. С использованием экспериментальных результатов, полученных при измерении высокотемпературной теплоемкости (350–1000 К) методом дифференциальной сканирующей калориметрии, рассчитаны основные термодинамические характеристики германатов.

Ключевые слова: германаты кальция-иттрия, твердофазный синтез, рентгенография, кристаллическая структура, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X22040030

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к германатам $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, о получении которых в 2006 г. было сообщено авторами [1]. Проведенные ими дифференциальный термический и термогравиметрический анализы показали, что $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ устойчив до 1653 К (предположительно имеет конгруэнтный характер плавления), тогда как $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ в области 1503–1523 К разлагается на жидкую фазу и $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (инконгруэнтное плавление). Германат $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ обладает моноклинной структурой (пр. гр. $P2_1/c$), $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ – тетрагональной (пр. гр. $P4/nbm$) [1]. Структура первого германата исследована также в работах [2, 3]. Его кристаллохимическая формула в [1] представлена в виде $(\text{Ca}_{0.45}\text{Y}_{0.55})(\text{Ca}_{0.46}\text{Y}_{0.54})(\text{Ca}_{0.09}\text{Y}_{0.01})\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Изучению кристаллической структуры $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ посвящены работы [4–8]. Полагая, что такие материалы могут быть использованы в фотонике в качестве преобразователей лазерного излучения [6], были проведены многочисленные исследования их оптических свойств: $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ [2, 3, 9], $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [4–6, 11]. В большинстве случаев эти германаты получают твердофазным методом [2, 4–10]. В ряде случаев синтез проводят методами “мокрой” химии [2, 3, 9, 12].

Несмотря на такое внимание к данным германатам, многие их свойства к настоящему времени исследованы крайне мало. В первую очередь это относится к теплофизическим свойствам. Диаграмма состояния тройной системы $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ полностью не построена. Имеются данные только о квазибинарной системе $\text{GeO}_2-\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ [1] и изотермическом сечении системы $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ при 1473 К [13]. Для компьютерного моделирования необходимы сведения о термодинамических свойствах всех оксидных соединений, образующихся в тройной системе. Такие данные в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости германатов $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германаты синтезировали по стандартной керамической технологии. Стехиометрические смеси предварительно прокаленных исходных компонентов – CaCO_3 – “х. ч.”, Y_2O_3 – “ос. ч.” и GeO_2 – 99.999% – гомогенизировали в планетарной шаровой мельнице РМ 100 фирмы Retsch (Германия) со стаканами и шарами из ZrO_2 в этаноле. После механоактивации в течение 6 ч при 260 об./мин об-

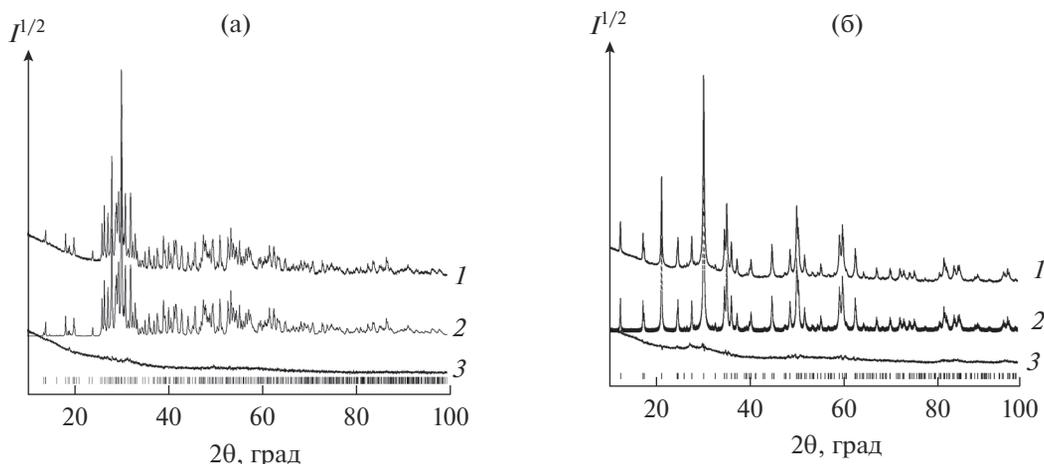


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм CaY₂Ge₃O₁₀ (а) и CaY₂Ge₄O₁₂ (б) после уточнения методом Ритвелда (штрихи указывают расчетные положения рефлексов).

разцы сушили и помещали в полиэтиленовые контейнеры, вакуумировали и запаивали. Затем прессовали на изостатическом прессе YLJ-CIP-20B ($P = 150$ МПа, $\tau = 5$ мин). Полученные образцы обжигали на воздухе: CaY₂Ge₃O₁₀ – два раза по 10 ч при 1423 К и два раза по 10 ч при 1473 К; CaY₂Ge₄O₁₂ – два раза по 10 ч при 1423 К. После каждого цикла образцы перетирали и снова прессовали. Для подготовки образцов к измерениям их перетирали 1 ч при 260 об./мин.

Контроль фазового состава синтезированных германатов проводили методом рентгеновской дифракции. Порошковые рентгенограммы сняты при комнатной температуре на дифрактометре X'Pert Pro MPD PANalytical (Нидерланды) на CuK α -излучении. Регистрацию дифрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel с шагом 0.013°. Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [14].

Теплоемкость германатов измеряли с использованием термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика экспериментов аналогична описанной ранее [15].

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки CaY₂Ge₃O₁₀

Источник	Настоящая работа	[1]	[2, 3]
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	6.9052(1)	6.9060(8)	6.90736(6)
$b, \text{Å}$	6.8363(1)	6.8329(8)	6.84276(5)
$c, \text{Å}$	18.7524(4)	18.752(2)	18.75830(16)
$\beta, \text{град}$	109.078(1)	109.140(3)	108.9988(5)
$V, \text{Å}^3$	836.60(3)	836.0(2)	838.353(12)
Z	4	4	4

Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы синтезированных германатов CaY₂Ge₃O₁₀ и CaY₂Ge₄O₁₂ показаны на рис. 1. Параметры их элементарных ячеек приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Видно, что полученные результаты и данные других авторов достаточно хорошо согласуются между собой.

На рис. 2 показано влияние температуры на молярную теплоемкость CaY₂Ge₃O₁₀ и CaY₂Ge₄O₁₂. Значения C_p с ростом температуры от 350 до 1000 К закономерно увеличиваются, а отсутствие экстремумов на зависимости $C_p = f(T)$ свидетельствует об отсутствии полиморфных превращений у этих германатов в данной области температур. Установлено, что из всех уравнений, описывающих температурную зависимость твердых тел [16], лучше для исследованных соединений подходит соотношение Майера–Келли [17]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (1)$$

Для CaY₂Ge₃O₁₀ и CaY₂Ge₄O₁₂ уравнение (1) имеет соответственно следующий вид (Дж/(моль К)):

$$C_p = (368.40 \pm 1.05) + (28.42 \pm 1.10) \times 10^{-3} T - (61.91 \pm 1.12) \times 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (419.46 \pm 0.74) + (52.14 \pm 1.10) \times 10^{-3} T - (58.11 \pm 0.80) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Для уравнений (2) и (3) коэффициенты корреляции равны 0.9984, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающих кривых – 0.94.

С использованием уравнений (2) и (3) по известным термодинамическим соотношениям рассчи-

таны основные термодинамические функции исследованных германатов. Эти результаты приведены в табл. 3. Из нее следует, что значения C_p при всех исследованных температурах не превышают классический предел Дюлонга—Пти $3Rs$, где R — универсальная газовая постоянная, s — число атомов в формульной единице соединения.

Из-за отсутствия данных по теплоемкости $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ сравнение полученных результатов проводили с величинами, рассчитанными по различным модельным представлениям — аддитивным методом Неймана—Коппа (НК) [18, 19]: 1) расчет с использованием данных по теплоемкости оксидов CaO , Y_2O_3 , GeO_2 [18] (НК₁), 2) расчет на основе сведений по теплоемкости CaO , GeO_2 [18] и $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [20] (НК₂), инкрементным методом Кумока (ИМК) [21]; методом групповых вкладов (ГВ) [22]; Келлога (К) [23]; методом Ивановой (И) [24]. Из табл. 4 следует, что лучшее согласие с экспериментом дают ИМК и НК₂. При расчете C_p методом И необходимы данные по температуре плавления (фазового перехода), которых для $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в литературе нет (для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ температура плавления приведена в работе [1]). Отметим, что особенности использования этих модельных представлений для расчета теплоемкости твердых неорганических материалов описаны нами ранее [25].

Прогнозировать температурную зависимость теплоемкости твердых неорганических веществ можно различными методами: Эрдоса и Черны [26, 27], Кубашевского [23, 26, 27], НК [19] и ГВ [22]. Поскольку для расчета зависимости $C_p = f(T)$ в последнем случае не требуется какой-либо дополнительной информации (для уравнения $C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$ коэффициенты a , b , c и d приведены в виде таблиц), нами рассчитаны температурные зависимости теплоемкости $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (на рис. 2 не показаны). Установлено, что при низких температурах (350–450 К) рассчитанные величины C_p близки к эксперименталь-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

Источник	Настоящая работа	[1]	[6, 8]
Пр. гр.	$P4/nbm$	$P4/nbm$	$P4/nbm$
$a = b$, Å	9.9926(2)	9.99282(6)	9.98757(9)
c , Å	5.0654(1)	5.0670(4)	5.06434(6)
V , Å ³	505.79(2)	505.97(6)	505.175
Z	2	2	2

ным значениям. С ростом температуры рассчитанные величины становятся выше экспериментальных (чем выше температура, тем больше их различие). Подобное явление отмечено как самими авторами метода ГВ [22], так и в работе [28], в которой проведен анализ применимости этого метода для расчета $C_p = f(T)$ для различных сложных оксидных соединений. Это позволяет допустить, что метод ГВ, несмотря на его простоту, не является универсальным.

На рис. 2 для сравнения с экспериментальными результатами приведены данные $C_p = f(T)$, полученные методом НК₂. Видно, что для $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ наблюдается лучшее согласие с результатами экспериментов. В случае $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ некоторое расхождение проявляется в области низких температур (до 750 К). Необходимые значения для расчета брали из литературы: $C_p(\text{CaO}) = f(T)$ [23, 29], $C_p(\text{GeO}_2) = f(T)$ [30] и $C_p(\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7) = f(T)$ [20]. Особенно следует отметить следующее: расчет $C_p = f(T)$ для $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ на основании полученной нами температурной зависимости теплоемкости $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (уравнение (2)) и литературных данных для GeO_2 [30] (НК₃) показал, что в этом случае наблюдается лучшее согласие с экспериментом по сравнению с НК₂ (рис. 2). Заметим, что наблюдаемые как положительные, так и отрицательные отклонения от аддитивного правила НК связывают с изменениями в частотах колебаний атомов в сложных оксидах по сравнению с простыми [31].

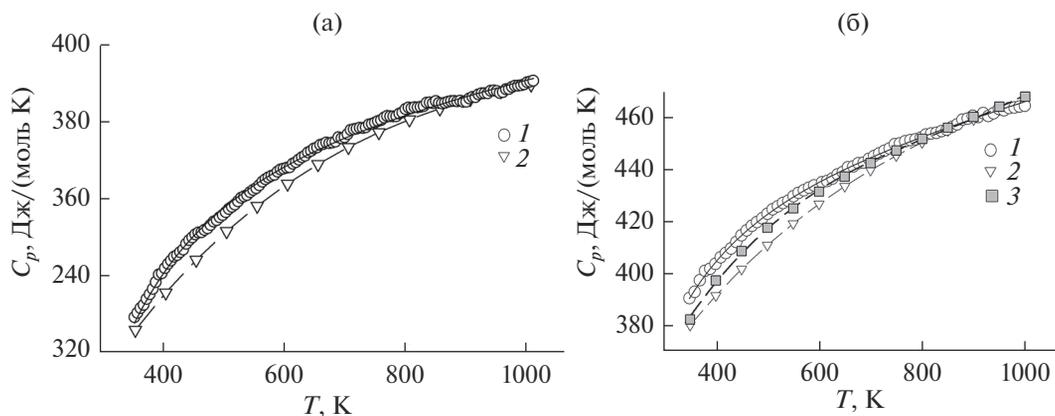


Рис. 2. Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (а) и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (б): экспериментальные данные (1), расчет методом НК₂ (2), НК₃ (3).

Таблица 3. Термодинамические свойства $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$

T, K	C_p , Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 \text{ K})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350)$, Дж/(моль К)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(моль К)
$\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$				
350	327.8	—	—	—
400	341.1	16.74	44.70	2.84
450	350.7	34.0	85.45	9.79
500	357.9	51.77	122.8	19.25
550	363.6	69.81	157.2	30.25
600	368.3	88.11	189.0	42.16
650	372.3	106.6	218.7	54.61
700	375.7	125.3	246.4	67.33
750	378.7	144.2	272.4	80.14
800	381.5	163.2	296.9	92.93
850	384.0	182.3	320.1	105.6
900	386.4	201.6	342.2	118.2
950	388.6	221.0	363.1	130.5
1000	390.7	240.4	383.1	142.6
$\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$				
350	390.3	—	—	—
400	404.0	19.87	53.06	3.37
450	414.2	40.34	101.3	11.61
500	422.3	61.26	145.3	22.81
550	428.9	82.55	185.9	35.82
600	434.6	104.1	223.5	49.91
650	439.6	126.0	258.6	64.62
700	444.1	148.1	291.2	79.65
750	448.2	170.4	322.0	94.79
800	452.1	192.9	351.0	109.9
850	455.7	215.6	378.6	124.9
900	459.2	238.5	404.7	139.7
950	462.5	261.5	429.6	154.3
1000	465.8	284.7	453.4	168.7

* $\Delta G/T = [H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ K})]/T - [S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ K})]$.

Таблица 4. Сравнение данных по теплоемкости $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (уравнение (2)) и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (уравнение (3)) с рассчитанными величинами при 298 К

эксперимент	C_p , Дж/(моль К)					
	НК ₁	НК ₂	ИМК	ГВ	К	И
$\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$						
307.2(2)	300.8 (−2.1)	313.9 (−2.2)	311.3 (+1.3)	304.2 (−1.0)	318.9 (+3.8)	—
$\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$						
369.6(3)	352.7 (−4.6)	366.0 (−1.0)	367.7 (−0.5)	358.8 (−2.9)	375.8 (+1.7)	380 (+2.8)

Примечание. В скобках приведены отклонения Δ , %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием в качестве исходных компонентов CaCO_3 , Y_2O_3 и GeO_2 твердофазным синтезом получены германаты $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$. Рентгенографическим методом уточнена их кристаллическая структура. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры на молярную теплоемкость этих германатов. Установлено, что зависимости $C_p = f(T)$ в интервале температур 350–1000 К хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании

экспериментальных данных по теплоемкости рассчитаны термодинамические функции сложных оксидных соединений $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, номер проекта FSRZ-2020-0013.

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamane H., Tanimura R., Yamada T. et al.* Synthesis and Crystal Structure of $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ and $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.023>
2. *Липина О.А., Сурат Л.Л., Мелкозерова М.А. и др.* Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ln}^{3+}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ // *Оптика и спектроскопия.* 2014. Т. 116. № 5. С. 751–756. <https://doi.org/10.7868/S0030403414050134>
3. *Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al.* Synthesis and Structural Study of a New Group of Trigermanates, $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{La}–\text{Yb}$) // *CrystEngComm.* 2015. P. 1–12. <https://doi.org/10.1039/c5ce00063g>
4. *Leonidov I.I., Petrov V.P., Chernyshev V.A. et al.* Structural and Vibrational Properties of the Ordered $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ Germanate: A Periodic Ab Initio Study // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 8090–8101. <https://doi.org/10.1021/jp410492a>
5. *Zubkov V.G., Leonidov I.I., Tyutyunnik A.P. et al.* Luminescence in $\text{Ln}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ under Infrared Laser Excitation // *J. Lumin.* 2009. V. 129. P. 1625–1628. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.03.037>
6. *Зубков В.Г., Леонидов И.И., Тютюнник А.П. и др.* Кристаллическая структура и оптические свойства германатов $\text{Ln}_2\text{Ca}(\text{GeO}_3)_4$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ // *Физика твердого тела.* 2008. Т. 50. № 9. С. 1635–1641.
7. *Tarakina N.V., Zubkov V.G., Leonidov I.I. et al.* Crystal Structure of the Group of Optical Materials $\text{Ln}_2\text{MeGe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mn}$) // *Z. Kristallogr. Suppl.* 2009. V. 30. P. 401–406. <https://doi.org/10.1524/zksu.2009.0059>
8. *Zubkov V.G., Tarakina N.V., Leonidov I.I. et al.* Synthesis and Crystal Structure of $\text{Ln}_2\text{M}^{2+}\text{Ge}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ln} = \text{Rare-Earth Element of Y}; \text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Zn}$ // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 1186–1194. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.03.027>
9. *Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al.* Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0–2$) // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 206. P. 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.08.002>
10. *Leonidov I.I., Zubkov V.G., Tyutyunnik A.P. et al.* Up-conversion Luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Codoped $\text{Y}_2\text{CaGe}_4\text{O}_{12}$ // *J. Alloys Compd.* 2011. V. 509. P. 1339–1346. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.051>
11. *Piccinelli F., Lausi A., Bettinelli M.* Structural Investigation of the New $\text{Ca}_3\text{Ln}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ and Dy) Compounds and Luminescence Spectroscopy // *J. Solid State Chem.* 2013. V. 205. P. 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.07.021>
12. *Melkozerova M.A., Tarakina N.V., Maksimova L.G. et al.* Application of Modified Pechini Method for the Synthesis of $\text{Ln}_2\text{MGe}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Eu}; \text{M} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Mn}$) Optical Hosts // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2011. V. 59. P. 338–344. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2508-6>
13. *Леонидов И.И.* Кристаллохимический дизайн оптических материалов на основе германатов системы $\text{CaO}–\text{GeO}_2–\text{Y}_2\text{O}_3$ // Тез. докл. IX нац. кристаллохимической конф. (Суздаль. 2018). М.: Изд-во Граница, 2018. С. 69.
14. *Solovyov L.A.* Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // *J. Appl. Crystallogr.* 2004. V. 37. P. 743–749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
15. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
16. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.
17. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
18. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6)
19. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neumann-Kopp Rule for Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
20. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Y}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 3. С. 338–340. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1803011X>
21. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
22. *Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yarbura S.L.* Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions // *Ind. Eng. Chem. Tes.* 1996. V. 35. P. 343–348.
23. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.
24. *Иванова Л.И.* Зависимость между теплоемкостью твердых веществ и температурой первого фазового перехода // *Журн. неорган. химии.* 1961. Т. 35. № 9. С. 1809.
25. *Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф. и др.* Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства $\text{CuSm}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$ // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 12. С. 1700–1705. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21120023>
26. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: ЛаньБ, 2018. 208 с.
27. *Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И.* Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА. OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
28. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* Prediction of Heat Capacities of Solid Binary Oxides from Group Contribution Method // *Ceramics-Silikáty.* 2002. V. 46. № 1. P. 29–32.
29. *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 360 с.
30. *Тананаев И.В., Шпирт М.Я.* Химия германия. М.: Химия, 1967. 451 с.
31. *Резницкий Л.А.* Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.

УДК 54–168:546.05:546.814–31

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРЕКУРСОРА

© 2022 г. А. В. Логинов^{1, 2, *}, А. И. Апарнев¹, Н. Ф. Уваров^{1, 2}¹Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073 Россия²Институт химии твердого тела и механохимии Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: loginov@corp.nstu.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022 г.

После доработки 31.01.2022 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Из солянокислых растворов стронция и олова(IV) добавлением аммиака до pH 10 получен двойной гидроксид олова(IV)-стронция $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, смешанный с аморфными гидратными формами диоксида олова. Методами дифференциального термического, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии исследованы процесс термолитического разложения полученного образца и фазовый состав продуктов разложения. Показано, что основные стадии дегидратации завершаются при температуре около 350°C и в результате термолитического разложения образуется рентгеноаморфный продукт, который при температуре выше 650°C переходит в наноккомпозит, состоящий из кристаллической фазы станната стронция и диоксида олова. Методом импедансометрии определены значения ионной проводимости композиционных твердых электролитов, полученных при добавлении синтезированных наноккомпозитов в ионные соединения.

Ключевые слова: наноккомпозиты, диоксид олова, гидростаннаты, станнаты щелочноземельных металлов, композиционные твердые электролиты, термолитическое разложение прекурсоров

DOI: 10.31857/S0002337X22040091

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы материалы на основе диоксида олова SnO_2 , допированные различными переходными и щелочноземельными металлами, вызывают повышенный интерес исследователей, что связано с множеством перспективных областей их применения. В частности, станнаты щелочноземельных металлов используются как компоненты керамических диэлектрических материалов, термостойких конденсаторов и датчиков различных газов [1–5]. Наностержни SrSnO_3 , полученные термолитическим и гидротермальным методами, применяются в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах, т. к. они обладают разрядной емкостью до 200 мАч/г и улучшенной циклируемостью [6–11]. Материалы на основе SrSnO_3 проявляют люминесцентные и фотокаталитические свойства, а также на его основе синтезируются керамические пигменты [12–15]. Одним из наиболее перспективных методов получения станната стронция является разложение прекурсора – смешанного гидроксида стронция и олова(IV) $\text{SrSn}(\text{OH})_6$.

Цель работы – синтез и исследование наноккомпозитов $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$, полученных термическим

разложением двойного гидроксида $\text{SrSn}(\text{OH})_6$, синтезированного из растворов, содержащих хлориды олова(IV) и стронция, а также возможности использования композитов на основе $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ в качестве оксидных гетерогенных добавок для получения композиционных твердых электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие реактивы: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 4140-73, квалификация “ч.”), $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2623-02-40897595-99, квалификация “ч. д. а.”), NH_4OH (ГОСТ 24147-80, квалификация “ос. ч.”) (все производства ОАО “Реактив”). Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода, полученная с помощью системы очистки Millipore Direct-Q UV (Millipore Corp.).

Смешанный гидроксид олова-стронция состава $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ был синтезирован осаждением из 1 М растворов $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ раствором аммиака при pH ~ 10.5. При этом раствор аммиака добавляли с постоянной скоростью 2.5 мл/мин (дозирование реагента осуществлялось перистальтическим насосом ЛАБ-НП-1) к смеси солянокис-

лых растворов стронция и олова(IV) при интенсивном перемешивании в течение 4 ч при комнатной температуре. Полученные осадки отделялись центрифугированием, промывались дистиллированной водой до достижения отрицательной качественной реакции на присутствие ионов Cl^- в растворе и сушили при 100–110°C в течение 6 ч. Далее проводили термическую обработку порошков в муфельной печи SNOL 6,7/1300 при заданных температурах 300, 500 и 700°C в течение 4 ч.

Микроструктуру и рентгенофазовый анализ (РФА) порошков изучали методом рентгеновской дифракции на приборах Bruker D8 Advance и ДРОН-3М с использованием CuK_α -излучения. Идентификацию образующихся в системе фаз проводили с помощью программы Crystallographica Search-Match, Version 2.1 и базы данных PDF4. Средний размер кристаллитов фаз оценивали по уширению рефлексов на дифрактограммах с помощью формулы Шеррера

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

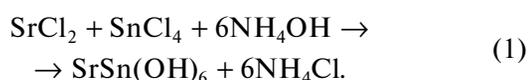
где d – средний размер кристаллов, λ – длина волны рентгеновского излучения (1.54051 Å), β – ширина пика на половине высоты, θ – угол дифракционного пика, $k = 0.9$. Термический анализ высушенных порошков проводили на синхронном термоанализаторе NETZSCH Jupiter 449C STA, сопряженном с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (TG-QMS), в потоке аргона при температурах в диапазоне 20–1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проведены на приборе HITACHI TM1000, параллельно исследовался элементный состав образца с помощью энергодисперсионного анализатора TM-1000 Oxford Instrument.

Ионную проводимость измеряли на таблетированных образцах с серебряными электродами по двухэлектродной схеме в вакууме (5×10^{-2} мм рт. ст.) в интервале температур от 40 до 200°C на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц–1 МГц.

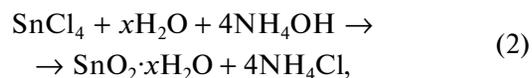
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА в свежесозданном образце присутствует только одна кристаллическая фаза – смешанный гидроксид стронция и олова(IV) состава $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ (рис. 1, дифрактограмма 1).

Процесс образования смешанного гидроксида описывается уравнением реакции

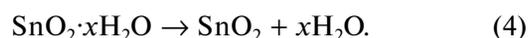
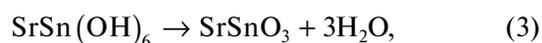


Параллельно протекает реакция гидролиза хлорида олова в присутствии гидроксида аммония



в результате которой в образце образуется смесь гидратных форм диоксида олова.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического (ТГ) анализа исходного образца (рис. 2) при нагревании на воздухе в интервале температур 100–350°C наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с потерей массы в результате дегидратации двойного гидроксида $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ и гидрата $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с уравнениями реакций



По данным РФА, образец, полученный прогревом смешанного гидроксида при 300°C в течение 4 ч, представляет собой рентгеноаморфный продукт (рис. 1, дифрактограмма 2). В процессе нагревания образца при 500°C происходит кристаллизация – переход аморфной фазы в нанокompозит, представляющий собой смесь нанокристаллических фаз SrSnO_3 и SnO_2 (рис. 1, дифрактограмма 3). Полученный станнат стронция имеет структуру перовскита, диоксид олова – касситерита, параметры их кристаллических решеток согласуются с данными PDF4 (Cards 74-1298 и 41-14455). При последующем прокаливании при 680–700°C наблюдается экзотермический эффект, который указывает на протекание процесса разложения SrSnO_3 с образованием фазы SnO_2 и слабо окристаллизованных частиц фазы Sr_2SnO_4 со структурой шпинели (Card 24-1241, PDF4) (рис. 1, дифрактограмма 4).

На СЭМ-изображениях свежесозданного образца отчетливо видны агрегированные частицы смешанного гидроксида $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ стержнеобразной формы размером до 3 мкм с высокой степенью агломерации (рис. 3а). После прокаливании до температуры 700°C частицы сохраняли стержнеобразную форму (рис. 3б, 3в). Размер стержней после прокаливании достигал 6–7 мкм, однако их диаметр слегка уменьшался, а частицы становились менее агрегированными. При проведении элементного анализа было установлено, что содержание олова на поверхности образца SrSnO_3 , полученного после термообработки, значительно превосходит содержание стронция (72% Sn, 28% Sr). Можно предположить, что в полученных композитах поверхность относительно крупных частиц SrSnO_3 покрыта тонким слоем мелких кристаллитов диоксида олова. Это предположение подтверждается оценкой размера частиц с помощью уравнения Шеррера. В нанокompозитах, прогрее-

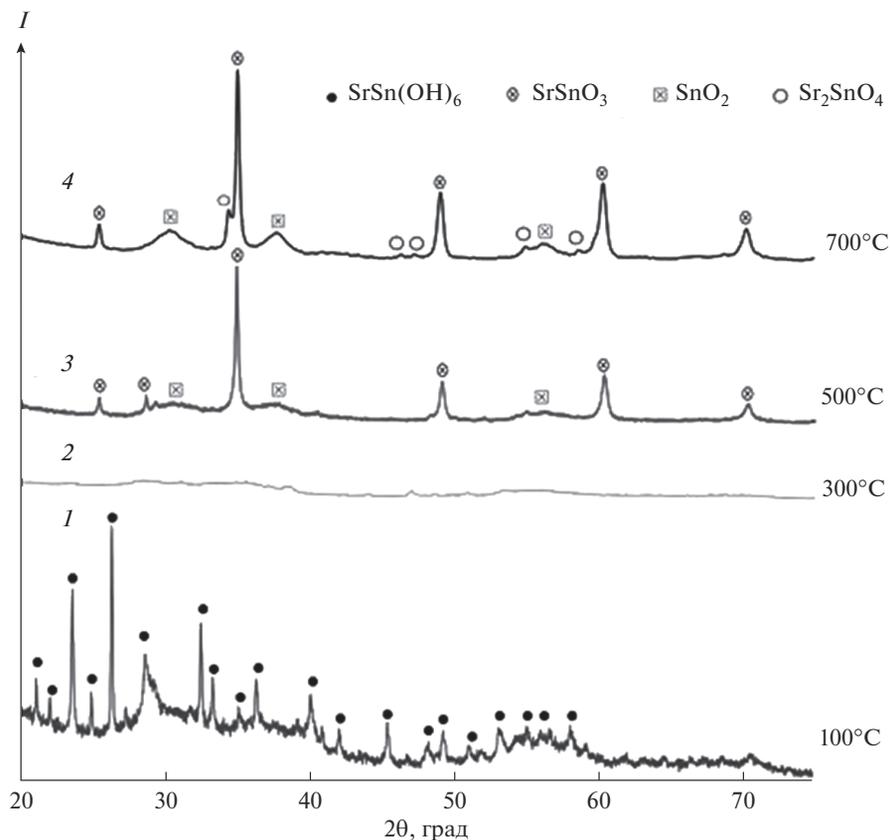


Рис. 1. Дифрактограммы SrSn(OH)₆ (1) и продуктов его разложения (2–4).

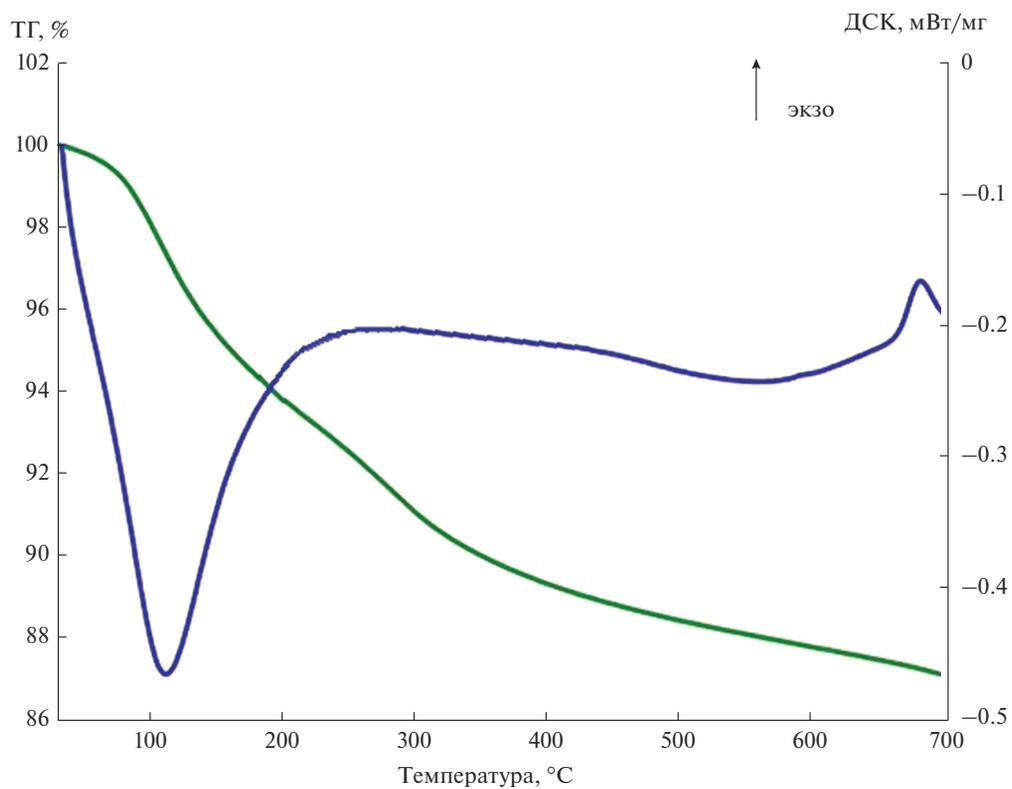


Рис. 2. Результаты термического анализа образца SrSn(OH)₆, полученного осаждением.

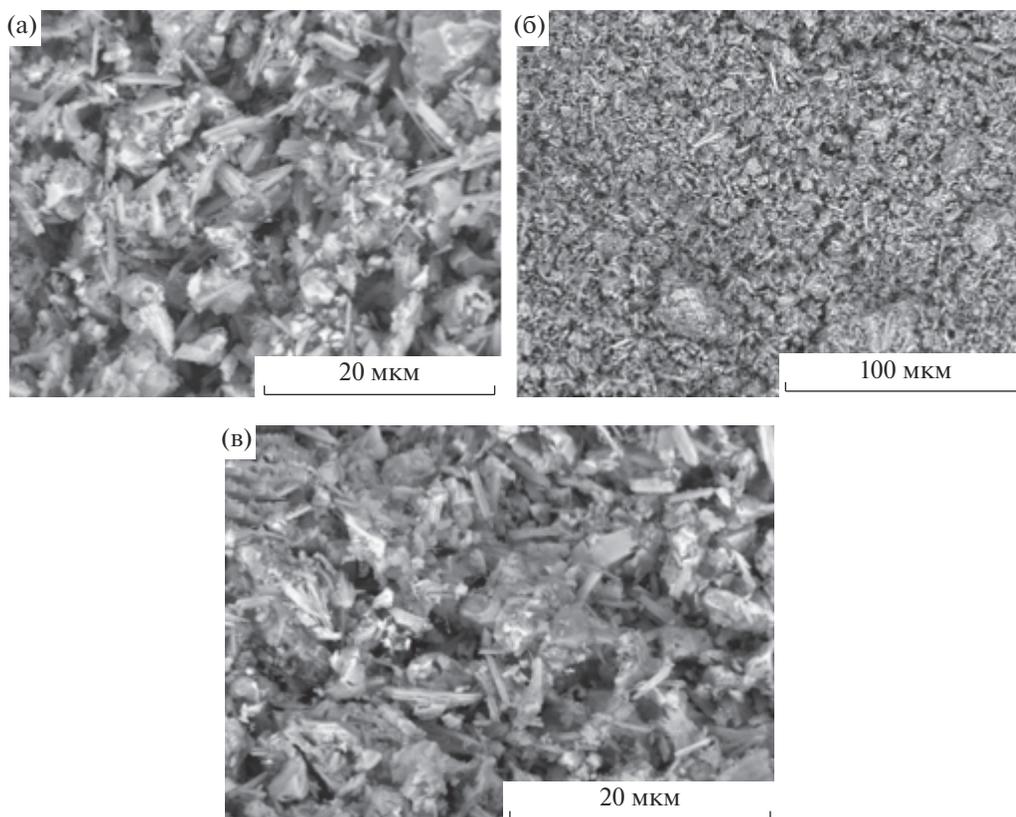


Рис. 3. СЭМ-снимки свежеосажденного SrSn(OH)_6 (а), после прокаливания при 700°C агрегатов (б) и частиц (в).

тых при 700°C , размер частиц SrSnO_3 и SnO_2 составляет 85 и 7 нм соответственно.

Порошки нанокompозита $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ были испытаны в качестве оксидных гетерогенных добавок для получения композиционных твердых электролитов на основе ионных солей. Концен-

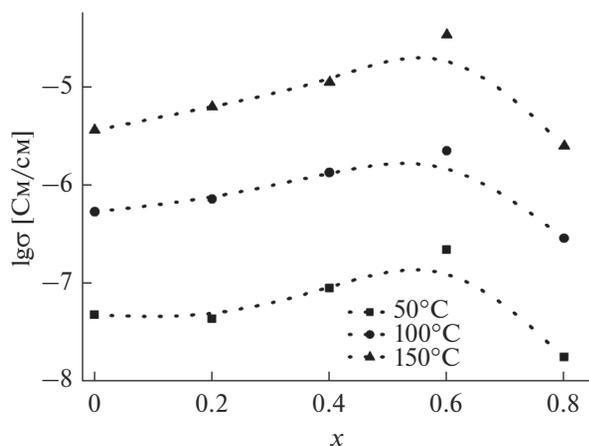


Рис. 4. Зависимости проводимости композитов $(1-x)\text{CsNO}_2 \cdot x(\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2)$ от концентрации оксидной добавки.

трационная зависимость проводимости композитов $(1-x)\text{CsNO}_2 \cdot x(\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2)$ представлена на рис. 4. При увеличении концентрации добавки $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ проводимость нитрита цезия увеличивается и достигает максимума при 60%. При дальнейшем увеличении количества добавляемого нанокompозита $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ наблюдается уменьшение ионной проводимости. Наличие тонкого слоя нанокристаллического диоксида олова на поверхности частиц SrSnO_3 оказывает дополнительное влияние на рост проводимости за счет увеличения площади контакта фаз ионный проводник/оксид. Характер изменения проводимости типичен для композиционных твердых электролитов, ионная проводимость которых осуществляется за счет границ раздела ионная соль/оксид.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показали, что при осаждении смешанного гидроксида олова(IV) и стронция из солянокислых растворов получен гексагидроксостаннат(IV) стронция SrSn(OH)_6 с примесью гидратных форм диоксида олова. Смешанный гидроксид SrSn(OH)_6 стабилен в интервале температур $100\text{--}300^\circ\text{C}$ и при термоллизе образует аморфную фазу. При температуре 500°C

аморфная фаза рекристаллизуется с образованием нанокomпозитов SrSnO₃/SnO₂. В результате термического разложения полученных образцов образуются агрегированные частицы стannата стронция со стержневой морфологией размером до 7 мкм, поверхность которых покрыта мелкими частицами диоксида олова. При нагревании выше 680–700°C стannат стронция SrSnO₃ частично разлагается с образованием фаз Sr₂SnO₄ и SnO₂, т.е. образуется трехфазный нанокomпозит SrSnO₃/Sr₂SnO₄/SnO₂.

Исследована ионная проводимость композиционных твердых электролитов на основе нитрита цезия с добавкой нанокomпозита SrSnO₃/SnO₂, полученного термическим разложением SrSn(OH)₆. Композиты состава CsNO₂–(SrSnO₃/SnO₂) обладают повышенной ионной проводимостью, превышающей проводимость чистого нитрита цезия при 200°C.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (проект FSUN-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yanpei L., Jing C., Jiawen L., Yu S., Xiaofang L., Danzhen L. Hydroxide SrSn(OH)₆: A New Photocatalyst for Degradation of Benzene and Rhodamine B // Appl. Catal., B. 2016. V. 182. P. 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.051>
2. Stanulis A., Sakirzanovas S., Van Bael M., Kareiva A. Sol–gel (Combustion) Synthesis and Characterization of Different Alkaline Earth Metal (Ca, Sr, Ba) Stannates // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 64. P. 643–652. <https://doi.org/10.1007/s10971-012-2896-2>
3. Kumar A., Khan B., Yadav V., Dixit A., Kumar U., Singh M. Rietveld Refinement, Optical, Dielectric and ac Conductivity Studies of Ba-Doped SrSnO₃ // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 16838–16848. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04240-7>
4. Cerda J., Arbiol J., Dezanneau G., Diaz R., Morante J.R. Perovskite-Type BaSnO₃ Powders for High Temperature Gas Sensor Applications // Sens. Actuators, B. 2002. V. 84. № 1. P. 21–25.
5. Marikutsa A., Romyantseva M., Baranchikov A., Gaskov A. Nanocrystalline BaSnO₃ as an Alternative Gas Sensor Material: Surface Reactivity and High Sensitivity to SO₂ // Mater. Sci. Eng. 2015. V. 8. № 9. P. 6437–6454. <https://doi.org/10.3390/ma8095311>
6. Kamimura S., Yamada H., Xu C. Strong Reddish-Orange Light Emission from Stress-Activated Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}:Sm³⁺ (n = 1, 2, ∞) with Perovskite-Related Structures // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 9. P. 091113–091115. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
7. Zulueta Y.A., Mut R., Kaya S., Dawson J.A., Nguyen M.T. Strontium Stannate as an Alternative Anode Material for Li-Ion Batteries // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 27. P. 14947–14956. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02652>
8. Alammr T., Hamm I., Grasmik V., Wark M., Mudring A. Microwave-Assisted Synthesis of Perovskite SrSnO₃ Nanocrystals in Ionic Liquids for Photocatalytic Applications // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 12. P. 6920. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00279>
9. Loginov A.V., Aparnev A.I., Uvarov N.F. Study of Thermal Decomposition of Hexahydroxostannates(IV) MSn(OH)₆, (M = Mg, Sr, Ca) // Mater. Today. 2020. V. 25. № 3. P. 477–479. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.242>
10. Stanulis A., Selskis A., Ramanauskas R., Beganskiene A., Kareiva A. Low temperature Synthesis and Characterization of Strontium Stannate-Titanate Ceramics // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 130. № 3. P. 1246–1250. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.005>
11. Зима Т.М., Малыгин И.В. Гидротермальный синтез и исследование наноструктурированного диоксида олова, легированного кобальтом // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 290–297. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020155>
12. Yang D.Q., Zhang C., Dong L.M., Hou X.D., Zheng W.K., Xu J.Z., Ma H. Y. Synthesis and Properties of SrSn(OH)₆ Nanorods and Their Flame Retardancy and Smoke Suppression Effects on Epoxy Resin // J. Coat. Technol. Res. 2019. V. 16. № 6. P. 1715–1725. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00254-x>
13. Hu X., Lv G., Jia Z., Jiang J., Xiao T., Yuan M., Tang Y. A General Sonochemical Approach to Rapid Synthesis of 1D Single-Crystalline MSn(OH)₆ (M = Ba, Ca, Sr) Nanostructures // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. № 21. P. 9008–9013. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.088>
14. Dohnalova Z., Gorodylova N., Sulcova P., Vlcek M. Synthesis and Characterization of Terbium-Doped SrSnO₃ Pigments // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 8B. P. 12637–12645. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.110>
15. Agafonov A.V., Grishina E.P. Nanocomposites of Inorganic Oxides with Ionic Liquids. Synthesis, Properties, Application (Review) // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1641–1648. <https://doi.org/10.1134/S0036023619130023>

УДК 621.315.592.2

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА АДСОРБЦИОННО-ДЕСОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ В УСЛОВИЯХ МОС-ГИДРИДНОЙ ЭПИТАКСИИ

© 2022 г. А. Д. Максимов¹*, М. А. Давыдкин¹, Т. А. Багаев^{2,3}, А. Ю. Андреев², И. В. Яроцкая², М. А. Ладугин², А. А. Мармалюк²

¹МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

²АО “НИИ “Полюс” им. М.Ф. Стельмаха”, ул. Введенского, 3, к. 1, Москва, 117342 Россия

³Российский университет дружбы народов, ул. Миклухо-Маклая, 6, Москва, 117198 Россия

*e-mail: maksimov_a@mirea.ru

Поступила в редакцию 27.10.2021 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 04.02.2022 г.

Методом расчета функционала электронной плотности определены потенциалы адсорбции и десорбции продуктов пиролиза с подложкой в процессе роста $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaAs}$ в условиях МОС-гидридной эпитаксии. На основании полученных данных произведена симуляция поведения продуктов пиролиза на поверхности роста с учетом адсорбции, десорбции и диффузии кинетическим методом Монте-Карло. Результаты расчетной оценки хорошо согласуются с экспериментальными данными. Представленный алгоритм расчета может быть использован для исследования адсорбционно-десорбционного поведения материалов других систем.

Ключевые слова: МОС-гидридная эпитаксия, GaAsP , теория функционала плотности, адсорбция, десорбция

DOI: 10.31857/S0002337X2204011X

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ широко применяются в качестве материала активной области квантоворазмерных полупроводниковых лазеров, излучающих в ближнем инфракрасном диапазоне спектра [1–6]. Одним из основных методов промышленного производства гетероструктур для таких лазеров является МОС-гидридная эпитаксия. В качестве источников элементов V группы Периодической системы при выращивании твердых растворов $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ данным методом применяются арсин и фосфин. Из-за значительного различия температур полного разложения этих соединений (~500°C для арсина и ~900°C для фосфина [7]), а также из-за того, что рост эпитаксиальных слоев в методе МОС-гидридной эпитаксии проводится при температурах 600–800°C, возникают трудности управления составом материала активной области $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, необходимого для точного контроля длины волны излучения [8–10].

В работе [11] предложена модель расчета состава твердого раствора $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, учитывающая

кинетику разложения гидридов и адсорбционно-десорбционное взаимодействие продуктов пиролиза с поверхностью роста. Эта методика показала хорошее соответствие расчета результатам проведенных экспериментов в широком диапазоне параметров роста (температура в реакторе, парциальные давления компонентов и общее давление в реакторе). Однако в данной модели для учета адсорбционно-десорбционного поведения продуктов пиролиза с поверхностью роста применялась экспериментальная температурная зависимость отношения константы адсорбции к константе десорбции, полученная в работе [12]. Применение таких экспериментальных зависимостей значительно ограничивает гибкость модели в силу того, что они получены при конкретных условиях роста. Кроме того, подобные зависимости получены для ограниченного набора материалов.

В настоящей работе поставлена задача определения потенциалов адсорбции и десорбции продуктов пиролиза в условиях роста. Для расчетов выбрана гетеросистема $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ на подложке GaAs, так как поведение продуктов пиролиза

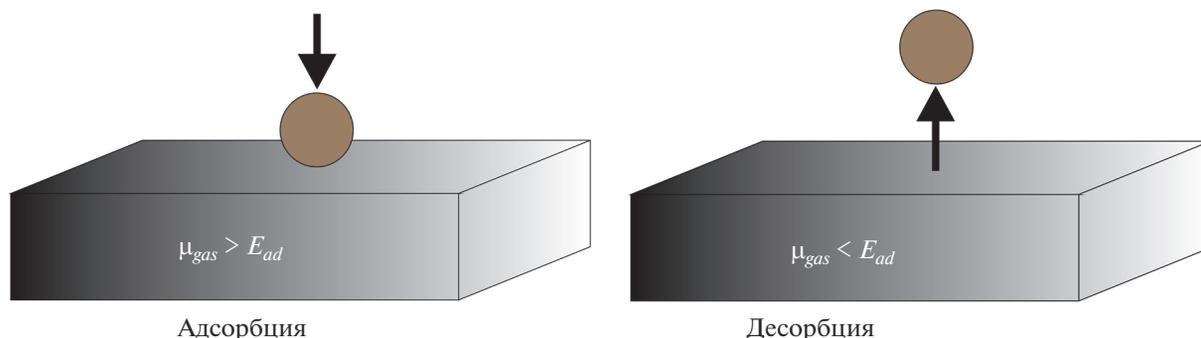


Рис. 1. Схематическое изображение модели исследования адсорбционно-десорбционного поведения компонентов на поверхности роста.

фосфина и арсина при совместном осаждении досконально не изучено. На основании полученных результатов проведена симуляция поведения продуктов пиролиза на поверхности роста с учетом адсорбции, десорбции и диффузии по кинетическому методу Монте-Карло (КМК).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В основу расчета была положена работа [13], в которой использовался неэмпирический подход, основанный на нахождении свободной энергии компонентов в газовой фазе. Полагается, что частица, падающая на подложку, будет адсорбироваться, если ее химический потенциал в газовой фазе (μ_{gas}) больше энергии ее адсорбции на поверхность. И наоборот, если ее потенциал в газовой фазе будет меньше, чем энергия адсорбции, то частица будет десорбироваться с поверхности. Схематически данная модель показана на рис. 1.

Для нахождения энергии адсорбции компонентов газовой фазы на поверхность роста необходимо построить и рассчитать основное состояние (с минимумом свободной энергии) двух систем: поверхность с атомом в газовой фазе и поверхность с адсорбированным на ней атомом. По разнице энергий между двумя системами можно оценить энергию адсорбции компонента на поверхности:

$$E_{ad} = \sum E_{prod} - \sum E_{react}, \quad (1)$$

где E_{ad} – энергия адсорбции, $\sum E_{react}$ – сумма энергий свободной частицы и поверхности по отдельности, $\sum E_{prod}$ – энергия системы поверхности с адсорбированным атомом.

Химический потенциал компонента в газовой фазе определяется по уравнению

$$\mu_{gas} = -kT \ln \left(\frac{gkT}{p} \times f_{trans} f_{rot} f_{vibr} \right), \quad (2)$$

где

$$f_{trans} = \left(\frac{2\pi MkT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

$$f_{rot} = \left(\frac{1}{\pi\sigma} \right) \left[\frac{8\pi^3 (I_A I_B \dots)^{1/n} kT}{h^2} \right]^{n/2}, \quad (4)$$

$$f_{vibr} = \prod_i^{3N-3-n} \left[1 - \exp \left(\frac{-h\nu_i}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (5)$$

Здесь f_{trans} , f_{rot} , f_{vibr} – суммы состояний поступательного, вращательного и колебательного движений молекул соответственно, k – постоянная Больцмана, T – температура, g – фактор вырождения энергетических электронных уровней [11], p – парциальное давление, M – масса частицы, h – постоянная Планка, σ – фактор симметрии, I_j – момент инерции по одной степени свободы, n – количество вращательных степеней свободы, N – количество атомов в частице, i – количество колебательных степеней свободы, ν_i – частота колебаний молекулы. Момент инерции равен

$$I_j = \sum m_i r^2, \quad (6)$$

где m – масса атома, r – радиус вращения молекулы вокруг оси.

Как видно из уравнений (1)–(6), неизвестными являются ν_i и r . Для их нахождения в данной работе используются квантово-химические вычисления по теории “Функционала электронной плотности” (Density Functional Theory – DFT) [14]. В основе метода лежит определение функции электронов в системе не через решение уравнения Шредингера с определением волновой функции, а через нахождение функции электронной плотности этой системы. Методы теории функционала плотности имеют высокую вычислительную способность при незначительном снижении точности по сравнению с неэмпирическими и полуэмпирическими методами вычислений. При этом DFT идеально подходит для больших неперiodических и перио-

дических (кристаллических) систем [15]. Согласно DFT, радиус вращения вокруг оси может быть получен как результат оптимизации молекулы, заключающейся в определении геометрической формы молекулы, соответствующей основному энергетическому состоянию. Частота колебаний рассчитывается по результатам вибрационного анализа молекулы.

На основе рассчитанных таким образом потенциалов молекул в газовой фазе и энергий адсорбции можно произвести симуляцию поведения продуктов пиролиза на поверхности роста с учетом адсорбции, десорбции и диффузии с помощью КМК [16]. Согласно данной методике, изменение вероятности $P_i(\tau)$ системы находиться в состоянии i (адсорбированное, десорбированное состояние, диффузия) в момент времени τ зависит только от вероятностей перехода из текущего состояния i в любое другое состояние j , k_{ij} и от вероятностей перехода в состояние i из любого другого состояния j , k_{ji} . С точки зрения химической кинетики, эти вероятности прыжков выражаются как константы скорости элементарных процессов с размерностью $[c^{-1}]$. Таким образом, общее изменение $P_i(\tau)$ регулируется уравнением баланса (основное уравнение Маркова), которое содержит только следующие константы скорости:

$$\frac{dP_i(t)}{dt} = -\sum_{j \neq i} k_{ij} P_i(t) + \sum_{j \neq i} k_{ji} P_j(t). \quad (7)$$

С математической точки зрения уравнение представляет собой систему связанных дифференциальных уравнений скорости. В случае поверхностных явлений константы скорости k_{ij} и k_{ji} можно рассчитать с помощью теории переходных состояний (ТПС), применяя уравнение Эйринга–Поляни [17]

$$k_{ij}^{\text{ТПС}} = k_0 \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right), \quad (8)$$

где ΔE_{ij} – активационный барьер процесса. Коэффициент $k_0 \frac{k_B T}{h}$ можно рассчитать, полагая $k_0 \approx 1-10$, что применимо, когда колебательные свойства переходного состояния не сильно отличаются от свойств исходного состояния. Таким образом, неизвестными остаются только активационные барьеры процессов адсорбции, десорбции и диффузии. Они получены с помощью уравнения Бренстеда–Эванса–Поляни [18]

$$\Delta E \approx c_1(E_{\text{к.с}} - E_{\text{н.с}}) - c_2, \quad (9)$$

где c_1 и c_2 – константы, а $E_{\text{к.с}}$ и $E_{\text{н.с}}$ – энергии конечного и начального состояний соответственно. Последние получены по результатам вычислений

первой части этой работы и детально рассмотрены при обсуждении результатов. Параметры c_1 и c_2 определены линейной аппроксимацией из первых принципов [19]. Коэффициент поверхностной диффузии определен как [14]

$$D = \frac{\langle \text{СКС}(\tau) - \text{СКС}_0 \rangle}{2d\tau}, \quad (10)$$

где СКС – среднеквадратичное смещение в ходе симуляции, τ – время моделирования, а d – размерность диффузии (в данном случае 2). Усреднение $\langle \rangle$ проводится по всем атомам.

Расчеты по методу DFT проведены в программе Cr2k [20], написанной на языке *Fortran 2008*. Симуляция КМК проведена при помощи кода, написанного на языке программирования Python. Детали симуляции изложены при обсуждении результатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные образцы изготовлены на установке МОС-гидридной эпитаксии горизонтального типа в атмосфере высокочистого водорода при пониженном давлении. Для роста использовались подложки n -GaAs(Si) с кристаллографической ориентацией (100), разориентированные на 10° к направлению $\langle 111 \rangle$, с концентрацией основных носителей заряда на уровне $(1-3) \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Активная область GaAs_xP_{1-x}, расположенная между барьерными слоями AlGaAs, во всех случаях имела толщину 100 Å. Измерение толщин активной области проводилось на просвечивающем электронном микроскопе Jeol JEM-2100F с предельным разрешением не хуже 2 Å. Состав квантовой ямы GaAs_xP_{1-x} рассчитывался из измерения спектра фотолюминесценции при комнатной температуре. Однако следует указать, что GaAs_xP_{1-x} являлся материалом квантовой ямы. Очевидно, что в этом случае яма будет напряженной и упругие напряжения могут влиять на поверхностные процессы [21], что в предлагаемой модели не учитывается.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

Ранее определено [11], что основными компонентами в реакторе МОС-гидридной эпитаксии при получении GaAs_xP_{1-x} являются тетрамеры и неразложившиеся гидриды мышьяка и фосфора. Концентрация димеров при типичных температурах роста гораздо ниже, а мономера и сложных соединений вида As_xP_y – пренебрежимо мала [22]. Выбор базисных наборов функций для расчетов был проведен на основе оптимизации геометрии

Таблица 1. Энергия поверхности, рассчитанная методом DFT и энергии адсорбции компонентов

Молекула	Энергия молекулы в свободном состоянии*, а.е.	Энергия системы “поверхность + адмолекула”, а.е.	E_{ad}^{**} , а.е.	E_{ad}^{**} , эВ
As ₂	-25.11	-4182.29	-0.043	-1.17
As ₄	-12.49	-4169.69	-0.075	-2.04
AsH ₃	-7.97	-4165.11	-0.011	-0.30
P ₂	-26.22	-4183.38	-0.033	-0.90
P ₄	-13.05	-4170.24	-0.064	-1.73
PH ₃	-8.27	-4165.42	-0.022	-0.59

Примечание. Полная энергия системы -4157.13 а.е.

* В газовой фазе.

** Рассчитаны по разности энергий.

ячейки арсенида галлия из 8 атомов. Выбрана база-зисы DZVP-MOLOPT-SR-GTH- $q(N)$, а функции псевдопотенциалов - GTH-BLYP- $q(N)$. Для про-

ведения расчетов по методу DFT построена модель поверхности GaAs размером 3×3 элементарных ячейки и толщиной в одну ячейку.

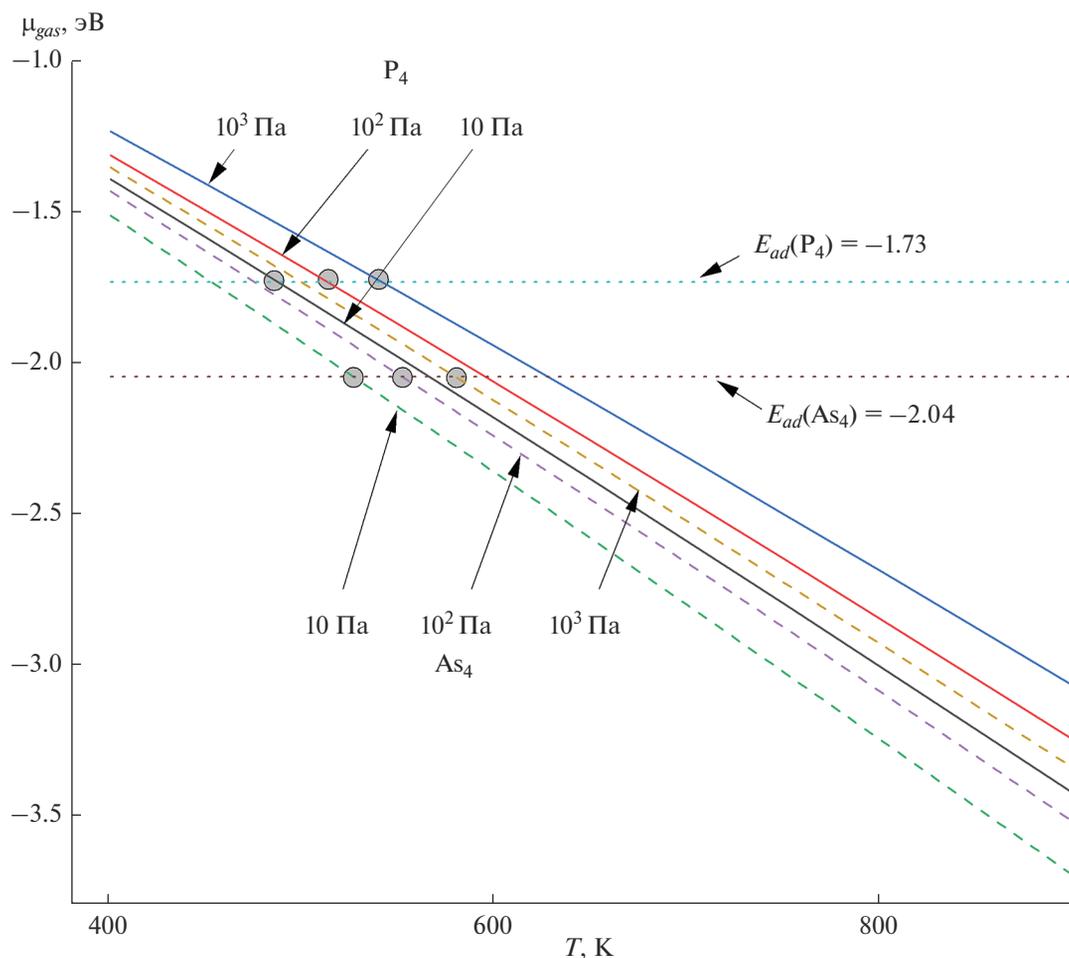


Рис. 2. Температурные зависимости потенциала тетрамеров мышьяка и фосфора в газовой фазе при разных значениях парциального давления.

Таблица 2. Результаты вибрационного анализа

Молекула	ν, cm^{-1}	
	настоящая работа	данные [13]
As ₂	417	446
P ₂	777	792
As ₄	343	—
P ₄	602	—
AsH ₃	2313	—
PH ₃	2456	—

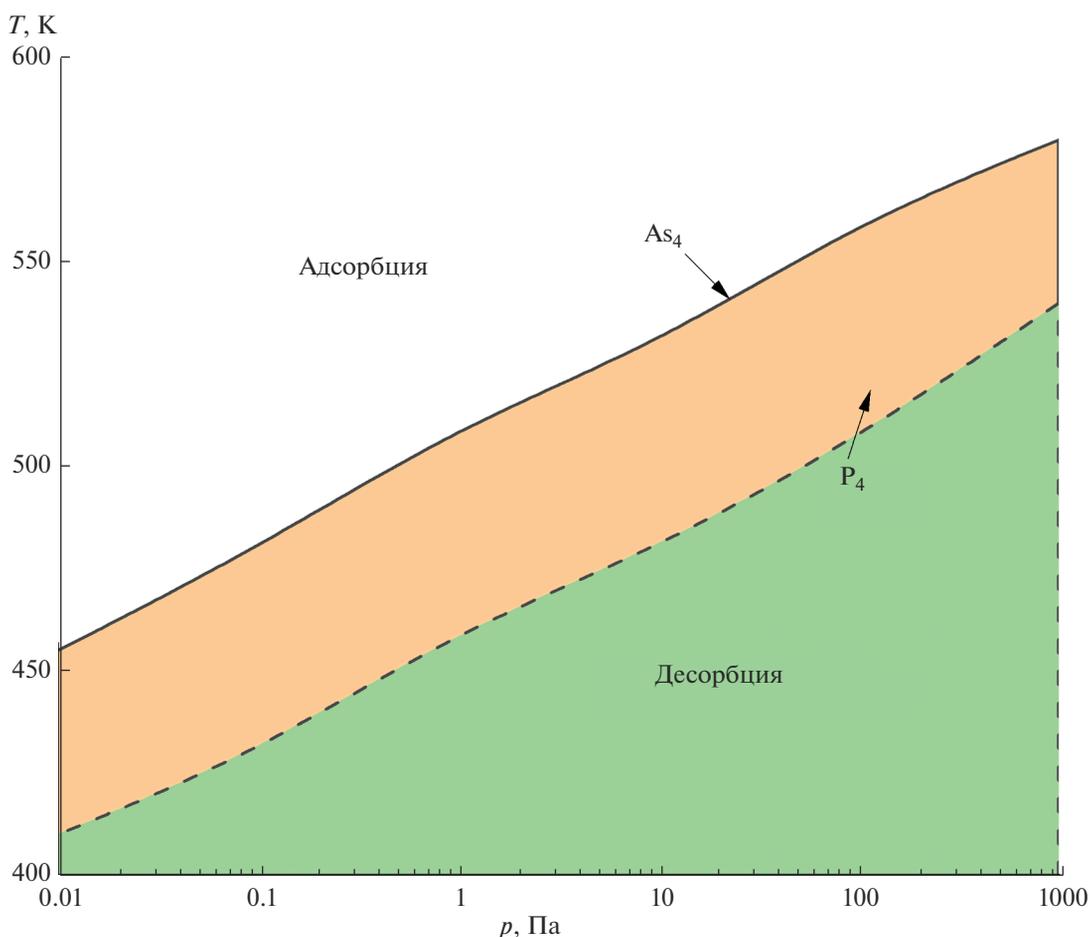
Молекулы реагентов и продуктов пиролиза, для которых было определено основное состояние методом геометрической оптимизации, были размещены на поверхности арсенида галлия ориентации (100). Выбранная ориентация поверхности типична при проведении роста по методу МОС-гидридной эпитаксии. При этом моделировалась нереконструированная поверхность, так как при типичных температурах роста ($t \geq 500^\circ\text{C}$)

и предварительном отжиге в атмосфере газа-носителя локально упорядоченная структура поверхности разрушается [23]. Результаты расчетов энергий систем “молекула в газовой фазе”, “поверхность” и “адсорбированная молекула + поверхность”, а также рассчитанные по ним энергии адсорбции (в атомных единицах – единицах Хартри, и в электронвольтах) представлены в табл. 1.

Для нахождения частотных характеристик молекул (ν_i) проведен вибрационный анализ. Результаты вычислений и литературные данные представлены в табл. 2. Видно, что используемый в настоящей работе подход применим для определения частот колебаний молекул.

По данным табл. 2 с использованием выражения (2) построены зависимости потенциала тетрамеров мышьяка и фосфора в газовой фазе от температуры при разных значениях парциального давления (10, 10², 10³ Па) (рис. 2).

На рис. 2 горизонтальная линия показывает рассчитанный потенциал адсорбции (табл. 2). Из хода зависимостей видно, что тетрамер фосфора при равенстве парциальных давлений проявляет

**Рис. 3.** Диаграмма состояния равновесия адсорбции–десорбции для тетрамеров мышьяка и фосфора.

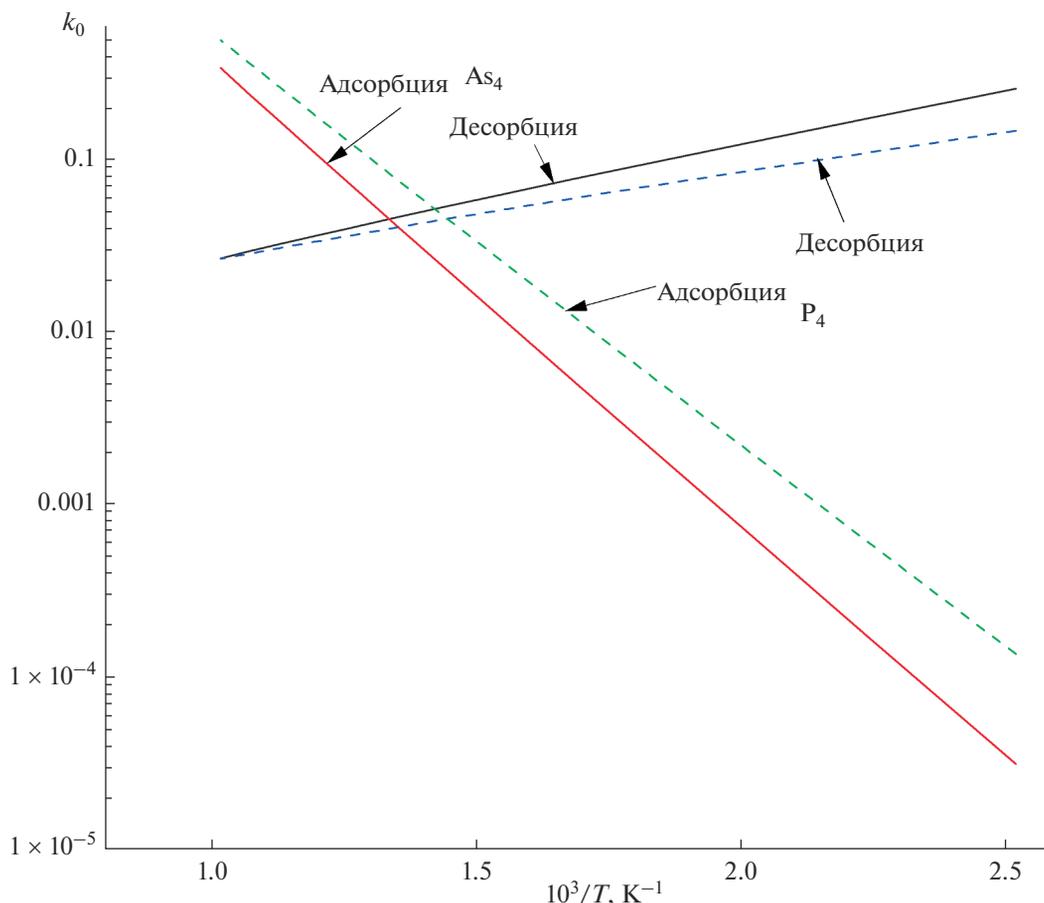


Рис. 4. Температурные зависимости констант скорости адсорбции и десорбции для тетрамеров мышьяка и фосфора при парциальном давлении 10 Па: пунктиром обозначены данные для P₄, сплошной линией – для As₄.

большую склонность к десорбции. Это хорошо согласуется с экспериментом [23]. В точках пересечения с линией потенциала в газовой фазе (выделены окружностями) наблюдается равновесие адсорбции–десорбции. Таким образом построена фазовая диаграмма состояния равновесия адсорбции–десорбции для тетрамеров мышьяка и фосфора (рис. 3).

Для симуляции КМК активационные барьеры определены по уравнению (9) следующим образом:

$$\Delta\mu_{ad} = E_{ad} - \mu_{gas},$$

$$\Delta\mu_d = E_d - \Delta\mu_{ad},$$

где значения E_{ad} получены по методу DFT (табл. 2), значение μ_{gas} рассчитано по уравнению (2), а $E_d = -E_{ad}$. Значение активационного барьера диффузии принято равным 0.4 эВ [13]. Пример полученной зависимости констант скорости адсорбции и десорбции для тетрамеров фосфора и мышьяка при парциальном давлении 10 Па без учета коэффициента $k_0 \frac{k_B T}{h}$ представлен на рис. 4. Видно, что

интенсивность адсорбции убывает с ростом температуры значительно быстрее роста интенсивности десорбции, которая является активационным процессом.

Адсорбция симулировалась по КМК для 10000 частиц, изначально расположенных в газовой фазе. При этом в цепи Маркова (выражение (8)) учитывались также темпы десорбции и диффузии. Аналогично, симуляция десорбции проведена для 10000 частиц, изначально находящихся в адсорбированном состоянии. Результаты симуляции для As₄ и P₄ представлены на рис. 5.

Из результатов симуляции видно, что при равной температуре для достижения одинакового количества адсорбированных атомов тетрамеров мышьяка и фосфора необходимо не менее чем десятикратное увеличение парциального давления последнего. При этом адсорбированные молекулы фосфора значительно легче десорбируются, что также требует порядка десятикратного повышения парциального давления для получения требуемых концентраций тетрамеров на поверхности. Это хорошо согласуется с практическим

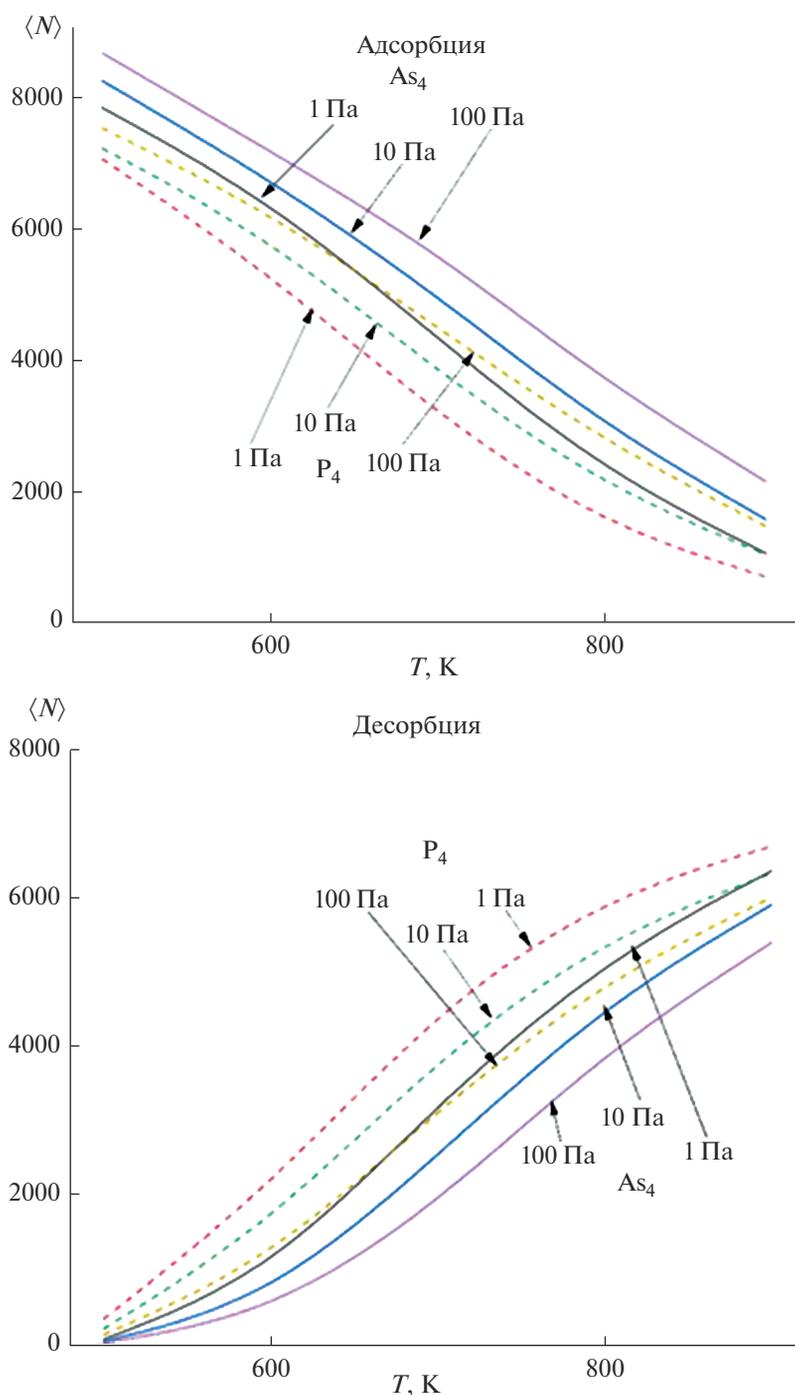


Рис. 5. Результаты симуляции адсорбционно-десорбционного поведения As_4 и P_4 на поверхности GaAs(100).

опытом [24, 25]. Исходя из того, что количество молекул на поверхности есть произведение результатов адсорбции и десорбции (в долях от общего количества), результаты симуляции можно представить в виде кривой Аррениуса, которая позволяет оценить энергию активации процесса осаждения. Это уравнение Аррениуса, полученное из первых принципов, применено вместо эм-

пирической зависимости в расчетной методике работы [11] по определению состава твердого раствора $GaAs_xP_{1-x}$, получаемого в условиях МОС-гидридной эпитаксии. Результаты представлены на рис. 6.

Из данных рис. 6 видно, что применение результатов симуляции адсорбции и десорбции для расчета состава твердых растворов $GaAs_xP_{1-x}$ по-

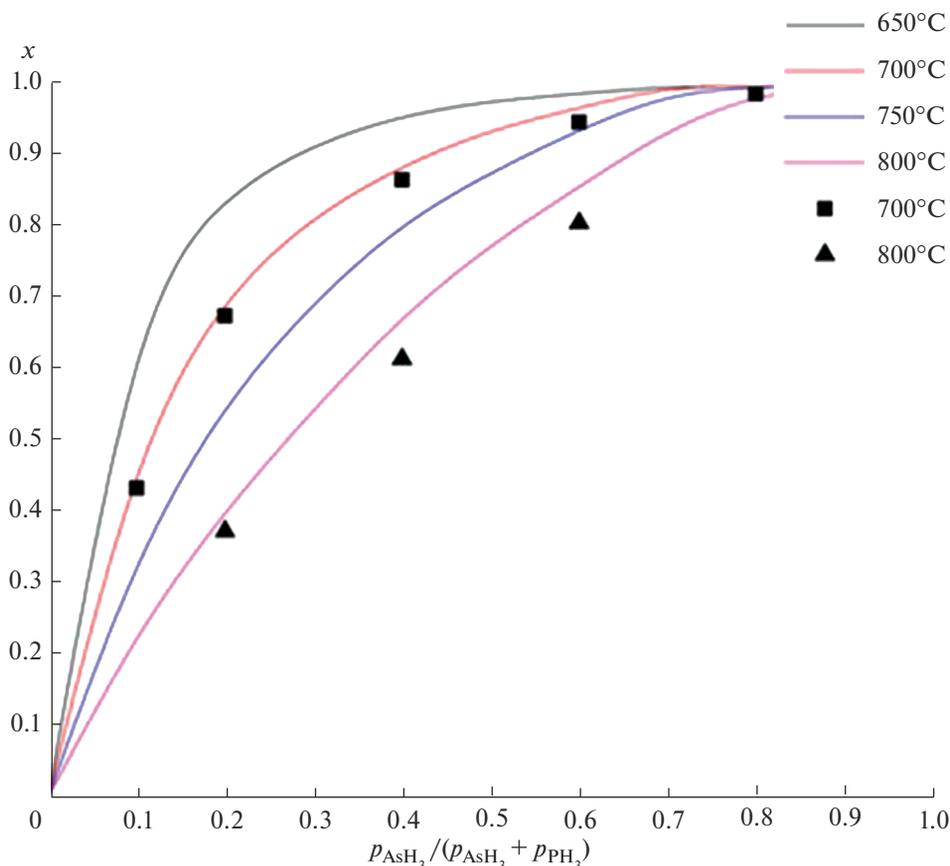


Рис. 6. Зависимости изопериодного с GaAs состава твердого раствора $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ от исходного отношения фосфина и арсина при температурах роста от 650 до 800°C: линиями обозначены результаты расчета, экспериментальные данные представлены маркерами.

казывает высокую точность. Относительная погрешность не превышает 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом DFT определены потенциалы адсорбции и десорбции продуктов пиролиза с подложкой в процессе роста $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}/\text{GaAs}$ в условиях МОС-гидридной эпитаксии. Проведена симуляция поведения продуктов пиролиза на поверхности роста с учетом адсорбции, десорбции и диффузии кинетическим методом Монте-Карло. Рассчитан состав твердых растворов $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ для заданных потоков источников мышьяка и фосфора, значений температуры и давления парогазовой смеси с учетом результатов симуляции. Относительная погрешность при определении состава не превышает 10%. Предложенный алгоритм применим для расчета составов и в других многокомпонентных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crump P., Dong W., Grimshaw M., Wang J., Patterson S., Wise D., DeFranza M., Elim S., Zhang S., Bougher M., Patterson J., Das S., Bell J., Farmer J., DeVito M., Martinsen R. 100-W+ Diode Laser Bars Show > 71% Power Conversion from 790-nm to 1000-nm and Have Clear Route to >85% // Proc. SPIE. 2007. V. 6456. P. 64560M-1-11. <https://doi.org/10.1117/12.704496>
2. Wang Y., Yang Y., Qin L., Wang C., Yao D., Liu Y., Wang L. 808nm High-Power High-Efficiency GaAsP/GaInP Laser Bars // Proc. SPIE—Int. Soc. Opt. Eng. 2008. V. 7135. P. 71350N-1-8. <https://doi.org/10.1117/12.803301>
3. Li P., Jiang K., Zhang X., Tang Q., Xia W., Li S., Ren Z., Xu X. 20.8W TM Polarized GaAsP Laser Diodes of 808nm Wavelength // Proc. SPIE. 2013. V. 8605. P. 860510-1-5. <https://doi.org/10.1117/12.2002983>
4. Безотосный В.В., Васильева В.В., Винокуров Д.А., Капитонов В.А., Крохин О.Н., Лешко А.Ю., Лютецкий А.В., Мурашова А.В., Налет Т.А., Николаев Д.Н., Пухтин Н.А., Попов Ю.М., Слипченко С.О., Стан-

- кевич А.Л., Фетисова Н.В., Шамахов В.В., Тарасов И.С. Мощные лазерные диоды с длиной волны излучения 808 нм на основе различных типов асимметричных гетероструктур со сверхшироким волноводом // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 3. С. 357–360.
5. Дегтярева Н.С., Кондаков С.А., Микаелян Г.Т., Горлачук П.В., Ладугин М.А., Мармалюк А.А., Рябоштан Ю.Л., Яроцкая И.В. Непрерывные мощные лазерные линейки спектрального диапазона 750–790 нм // Квантовая электроника. 2013. Т. 43. № 6. С. 509–511.
 6. Levy M., Berk Y., Karni Y. Effect of Compressive and Tensile Strain on the Performance of 808 nm QW High Power Laser Diodes // Proc. SPIE. 2006. V. 6104. P. 93–104.
<https://doi.org/10.1117/12.645815>
 7. Stringfellow G.B. Organometallic Vapor-Phase Epitaxy. Theory and Practice. Cambridge: Academic Press, 1999. P. 572.
 8. Fukui T., Kobayashi N. Vapor-Solid Distribution Relation in MOCVD GaAs_xP_{1-x} and InAs_xP_{1-x} // J. Cryst. Growth. 1985. V. 71. № 1. P. 9–11.
 9. Zhong L., Ma X., Wang S., Liu S. 808 nm GaAsP/GaN Laser Diode Arrays Grown by MOCVD Using AsH₃ and TBP // IEEE 2008 International Nano-Optoelectronics Workshop (i-Now). Tokyo, 2008. V. 12. P. 237–238.
 10. Chen D., Cheng G., Hicks R.F., Noori A.M., Hayashi S.L., Goorsky M.S., Kanjolia R., Odedra R. Metalorganic Vapor-Phase Epitaxy of III/V Phosphides with Tertiarybutylphosphine and Tertiarybutylarsine // J. Cryst. Growth. 2004. V. 270. P. 322–328.
 11. Максимов А.Д., Эйстрих-Геллер В.Ю., Мармалюк А.А., Ладугин М.А., Багаев Т.А., Горлачук П.В., Яроцкая И.В. Модель расчета состава твердых растворов GaAsP в условиях МОС-гидридной эпитаксии // Неорг. материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 362–368.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17040121>
 12. Samuelson L., Omling P., Grimmeiss H.G. Alloying Mechanisms in MOVPE GaAs_{1-x}P_x // J. Cryst. Growth. 1983. V. 61. P. 425–426.
 13. Kangawa Y., Akiyama T., Ito T., Shiraishi K., Nakayama T. Surface Stability and Growth Kinetics of Compound Semiconductors: An Ab Initio-Based Approach // Materials. 2013. V. 6. P. 3309–3360.
 14. Blinder S.M. Chapter 14 – Density Functional Theory. Introduction to Quantum Mechanics (Second edition). Amsterdam: Elsevier, 2021. P. 235–244.
 15. Hasnip P.J., Refson K., Prober M.I.J., Yates J.R., Clark S.J., Pickard C.J. Density Functional Theory in the Solid State // Philos. Trans. R. Soc. A. 2014. V. 372. P. 20130270.
 16. Andersen M., Panosetti C., Reuter K. A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations. // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 202–223.
 17. Laidler K.J. Chemical Kinetics. N.Y.: Harper & Row, 1987. P. 272.
 18. Nørskov J.K., Bligaard T., Logadottir A., Bahn S., Hansen L.B. et al. Universality in Heterogeneous Catalysis // J. Catal. 2002. V. 209. № 2. P. 275–278.
 19. Michaelides A., Liu Z.-P., Zhang C.J., Alavi A., King D.A., Hu P. Identification of General Linear Relationships between Activation Energies and Enthalpy Changes for Dissociation Reactions at Surfaces // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 3704–3705.
 20. Kühne I.T.D., Iannuzzi M., Del Ben M., Rybkin V.V., Seewald P. CP2K: An Electronic Structure and Molecular Dynamics Software Package – Quickstep: Efficient and Accurate Electronic Structure Calculations // J. Chem. Phys. 2020. V. 152. № 19. P. 194103-1-48.
 21. Светогоров В.Н., Акчуринов Р.Х., Мармалюк А.А., Ладугин М.А., Яроцкая И.В. Расчет упругонапряженной гетероструктуры Al_xGa_yIn_{1-x-y}As/InP с квантовыми ямами для эффективных лазерных излучателей // Рос. технол. журн. 2018. Т. 6. № 2. С. 46–54.
 22. Jordan A.S., Robertson A. Copyrolysis of AsH₃ and PH₃ in the Epitaxial Growth of Ternary and Quaternary III–V Alloys // J. Cryst. Growth. 1994. V. 137. P. 224–230.
 23. Kobayashi Y., Kobayashi N. Chemical-Bonding Structure of InP Surface in MOVPE Studied by Surface Photo-Absorption // J. Electron. Mater. 1996. V. 25. P. 691–624.
 24. Smeets E.T.J.M., Cox A.M.W. Influence of Alkyl Substituents of Oms and Operating Pressure on the Quality of In_xGa_{1-x}As/InP Heterostructures Grown by OMVPE // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. № 1–3. P. 347–353.
 25. Biefeld R.M. The Preparation of InAs_{1-x}Sb_x alloys and strained-layer superlattices by MOCVD // J. Cryst. Growth. 1986. V. 77. № 1–3. P. 392–399.

УДК 54.057+66-97

ОСОБЕННОСТИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ РАСПЛАВА $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{GeO}_2$ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2022 г. Т. В. Бермешев¹, *, В. П. Жереб¹, М. П. Бундин¹, О. В. Юшкова¹,
А. С. Ясинский^{1,3}, Д. С. Ворошилов¹, В. М. Беспалов¹, А. Н. Залогов¹,
Е. Ю. Подшибякина¹, О. В. Якивчук¹, Е. В. Мазурова²

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук,
Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

³IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Intzestraße, 3, Aachen, 52056 Germany

*e-mail: irbis_btv@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г.

После доработки 29.01.2022 г.

Принята к публикации 04.02.2022 г.

Исследовано влияние термической обработки расплава (40 мол. % Bi_2O_3 и 60 мол. % GeO_2), температуры начала его охлаждения и скорости охлаждения на фазовый состав, макро- и микроструктуру образующихся при кристаллизации твердых фаз. Изучена роль платины в процессе формирования метастабильного состояния расплава и, как следствие, образования метастабильных фаз при кристаллизации. С помощью рентгенофазового анализа, оптической и растровой электронной микроскопии установлено, что основными факторами, определяющими формирование фазового состава продуктов кристаллизации образцов состава 40 : 60 мол. % (Bi_2O_3 : GeO_2), являются предварительная термическая обработка расплава, обеспечивающая наиболее полную реализацию метастабильного равновесия в расплаве (термодинамический фактор), и его взаимодействие с твердыми оксидами платины на стенках и дне тигля (кинетический фактор). Показано, что при медленных скоростях охлаждения (с печью) расплав кристаллизуется с образованием смеси фаз, состоящей из метастабильного Bi_2GeO_5 и эвтектоида ($\text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \alpha\text{-GeO}_2$). При этом возможен распад этой метастабильной смеси с частичным или полным переходом в стабильное состояние с образованием $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Установлено, что высокоскоростное охлаждение расплава сопровождается образованием либо стекла (закалка с тиглем в воду), либо смеси метастабильного Bi_2GeO_5 и аморфной составляющей.

Ключевые слова: германат висмута, кристаллизация расплава, метастабильные фазы, термическая обработка расплава, распад метастабильных состояний

DOI: 10.31857/S0002337X22040029

ВВЕДЕНИЕ

Германат висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с кристаллической структурой эвлитина (КСЭ) обладает комплексом свойств (высокий световой выход, малая радиационная длина, негигроскопичность, большая эффективная молекулярная масса, повышенная химическая и термическая стойкость, высокая плотность, и др.), делающим его уникальным сцинтилляционным материалом [1]. Высокая радиационная стойкость $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ обеспечивает его применение в качестве детекторов с актикомптоновской защитой, в рентгеновских и позитронных томографах, в диагностических медицинских устройствах [2, 3], в астрофизике [4–6]. Влияние высоких доз γ -излучения на оптические и сцинтилляционные свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ также было исследовано в работе [7].

В последние годы его рассматривают как перспективный материал для анодов в литий-ионных батареях большой емкости [8–10].

Преимущественно используются монокристаллы $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ оптического качества, которые выращивают из стехиометрического расплава. Этому способствует конгруэнтный характер плавления этого соединения при относительно невысоких температурах (1044°C) [11]. Однако возможность кристаллизации расплавов германата висмута с образованием метастабильных фаз [12] существенно осложняет технологию получения его монокристаллов. Именно поэтому исследователям и мировым производителям монокристаллов удобнее использовать для выращивания уже готовый, заранее синтезированный, германат (либо силикат) висмута, который не требуется перегре-

вать, подвергая расплав риску перехода в метастабильное состояние [13, 14].

В настоящее время известно довольно много способов синтеза, которые могли бы быть использованы для получения исходной шихты: твердофазный [15], гидротермальный [16], сольво-термический [9], химический [17], плавление [18] (в том числе методом расплавленных солей [19, 20]), лазерное спекание [21], золь–гель [22], закалка с отжигом [23], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [24] и т.п. Но при всех своих преимуществах указанные способы синтеза $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ довольно длительны, трудоемки и требуют дополнительного оборудования и компонентов реакции. Также часть из них (например, золь–гель, гидротермальный синтез) не позволяют получить конечный материал должной чистоты, а любые примеси негативным образом сказываются на качестве выращиваемых монокристаллов.

Синтез $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ сплавлением исходных оксидов (Bi_2O_3 и GeO_2) в стехиометрическом отношении (2 : 3) для получения оптически совершенных монокристаллов с КСЭ, как правило, не рассматривается из-за кристаллизации метастабильных фаз при охлаждении. Управлять процессом кристаллизации расплава в отсутствие затравки стабильной фазы практически невозможно из-за недостаточной изученности влияния условий охлаждения расплава на процесс его затвердевания.

Характер фазовых отношений и природа метастабильных состояний в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ у разных исследователей имеет существенно различную интерпретацию [25–28]. Однако в работе [29] было показано, что основным фактором, определяющим формирование фазового состава продуктов кристаллизации расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$, является предварительная термическая обработка расплава, характеризующаяся температурами его изотермической выдержки (60 мин) и начала последующего охлаждения, которые обеспечивают переход расплава в метастабильное состояние, сопровождающееся значительным (184°C, 1044–860°C) переохлаждением и наиболее полной реализацией метастабильного равновесия в расплаве. При этом была подтверждена связь фазового состава продуктов кристаллизации расплава с температурами начала его охлаждения, относящимися к разным температурным зонам в области жидкого состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ (рис. 1а). Там же было показано, что метастабильные фазы могут быть образованы не только при медленном охлаждении с печью, но и в случае довольно высоких скоростей охлаждения (закалка в воду).

Цель нашей работы состояла в исследовании влияния различных условий термообработки расплава (изотермической выдержки, температуры начала охлаждения и скорости охлаждения) рас-

плава, содержащего 40 мол. % Bi_2O_3 и 60 мол. % GeO_2 , на фазовый состав, макро- и микроструктуру образующихся кристаллических фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы массой 10 г, полученные смешением в эквимолярном отношении оксида висмута(III) в α -модификации квалификации “ос. ч.” и оксид германия(IV) в рутилоподобной модификации полупроводниковой чистоты, помещали в платиновый тигель (при закалке в воду) либо в платиновую чашу (на воздухе и с печью, для более удобного извлечения закристаллизованного после охлаждения материала) и нагревали в электрической печи сопротивления (LMV 02/12) в воздушной атмосфере до температуры, лежащей в зоне *C* (1200°C), со скоростью ~20°C/мин, затем выдерживали в изотермических условиях 1 ч.

Режимы последующей термообработки расплава представлены на рис. 2 и в табл. 1. Для режима, представленного на рис. 2а, расплав охлаждали от $t_{\text{нач. охл}}$ тремя различными способами: закалка в воду, охлаждение на воздухе или же медленное охлаждение с печью. Для других режимов после изотермической (температура зоны *C*) выдержки в течение 1 ч расплав охлаждали до более низкой температуры – 1120°C (зона *B*) или до 1060°C (зона *A*), выдерживали около 1 ч, а затем также охлаждали тремя вышеописанными способами (рис. 2б, 2в).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закалка в воду. Рентгенофазовый анализ показал, что образцы, полученные при закалке тигля с расплавом в воду из всех температурных зон, находятся в аморфном состоянии (рис. 3). При этом на дифрактограмме образца, закаленного из зоны *C* (рис. 3а), видны два небольших пика около углов 11° и 28°, которые показывают, что в материале, по видимому, присутствует порядка 2–5 мас. % метастабильной фазы Bi_2GeO_5 .

На фотографиях образцов хорошо видно, что расплав, закаленный из зоны *C*, затвердевает с образованием либо полностью черного, либо черно-желтого стекла (рис. 4а) с крупными кристаллическими включениями на поверхности – там, где расплав контактировал с воздухом. При охлаждении из более низких температурных зон (*B* и *A*) расплав становится полностью желтым прозрачным стеклом. При этом на поверхности расплава, затвердевшего из *B*-зоны, кристаллических участков на поверхности раздела стекло/воздух визуаль-но меньше (рис. 4б), чем при охлаждении из зоны *C*, а из зоны *A* – практически совсем не наблюдается (рис. 4в).

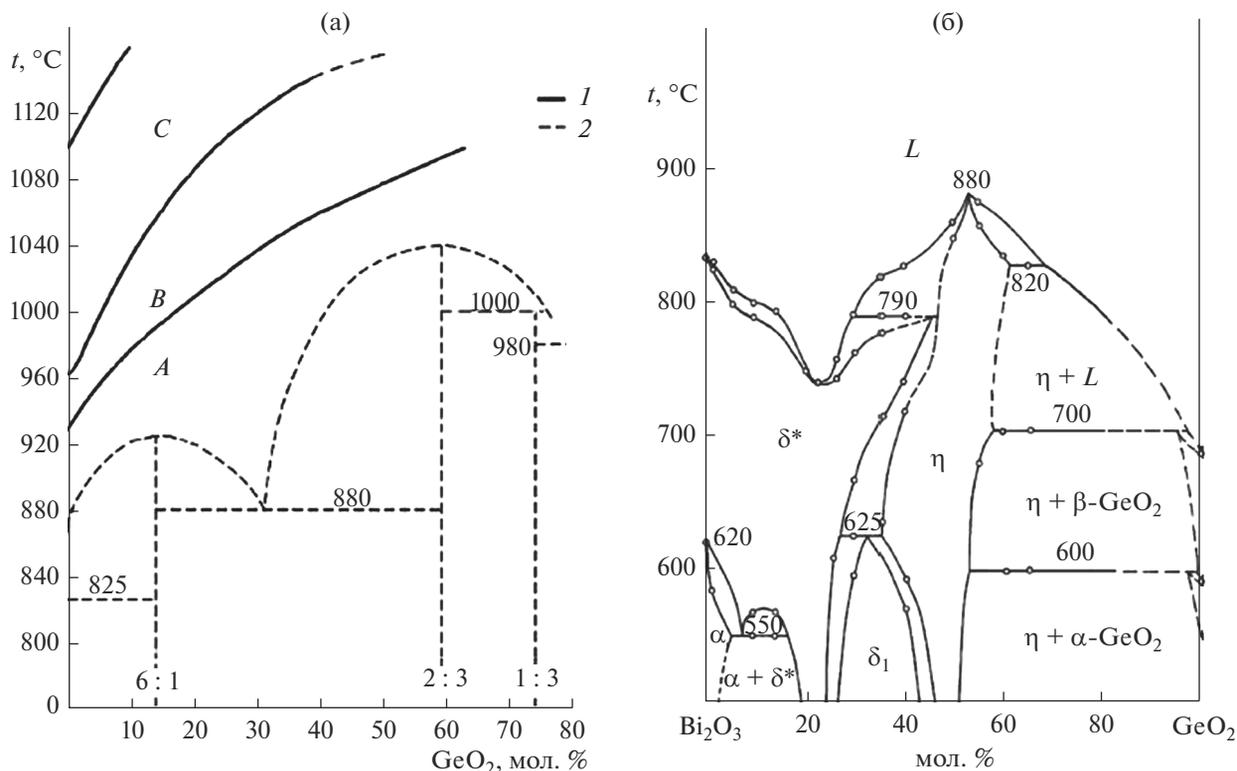


Рис. 1. Границы температурных зон (*I*) в области расплава на фазовой диаграмме (*2*) стабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (а) [29]; фазовая диаграмма метастабильного равновесия этой системы, построенная по результатам охлаждения расплавов от температур, лежащих в зоне *B* (б) [24, 29, 30].

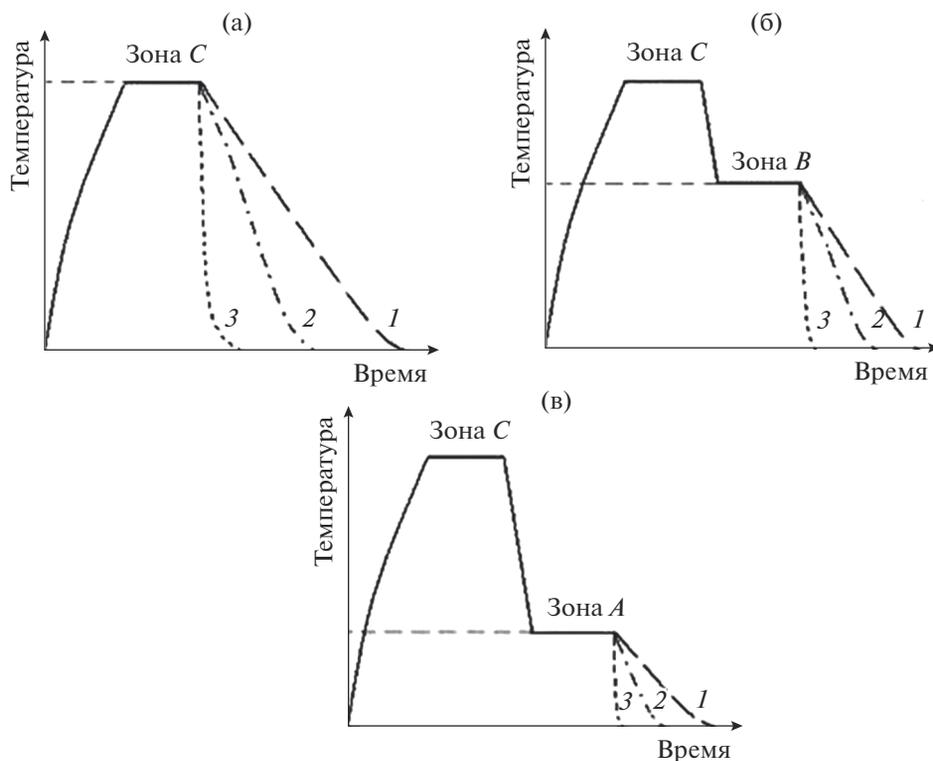


Рис. 2. Схема режимов термообработки расплава при различных температурах начала охлаждения ($t_{\text{нач. охл}}$), относящихся к различным температурным зонам (рис. 1): верхняя часть зоны *C* (а), зона *B* (б) и зона *A* (в): *I* – охлаждение с печью, *2* – охлаждение на воздухе, *3* – охлаждение тигля в воде (закалка в воду).

Таблица 1. Условия термообработки расплава 40 мол. % Vi_2O_3 –60 мол. % GeO_2 и фазовый состав образующихся кристаллов

Схема нагрева и охлаждения расплава (рис. 2)	$t_{\text{нач. охл.}}^{\circ\text{C}}$	Способ охлаждения тигля с расплавом	Фазовый состав продуктов кристаллизации (по результатам РФА)
а	1200 (выдержка 1 ч)	В воде	Стекло
		На воздухе	Стекло, Vi_2GeO_5
		С печью	Vi_2GeO_5 , эвтектоид ($\text{Vi}_2\text{GeO}_5 + \alpha\text{-GeO}_2$) с возможным частичным или полным распадом данной смеси до $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
б	1120 (выдержка 1 ч)	В воде	Стекло
		На воздухе	Стекло, Vi_2GeO_5
		С печью	Vi_2GeO_5 , эвтектоид ($\text{Vi}_2\text{GeO}_5 + \alpha\text{-GeO}_2$) с возможным частичным или полным распадом данной смеси до $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
в	1060 (выдержка 1 ч)	В воде	Стекло
		На воздухе	Стекло, Vi_2GeO_5
		С печью	Vi_2GeO_5 , эвтектоид ($\text{Vi}_2\text{GeO}_5 + \alpha\text{-GeO}_2$) с возможным частичным или полным распадом данной смеси до $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

Форма кристаллов, присутствующих на поверхности затвердевшего расплава, характерна для метастабильного соединения Vi_2GeO_5 , что хорошо согласуется с данными РФА.

Охлаждение на воздухе. РФА образцов, полученных охлаждением расплава на воздухе из разных температурных зон, показывает, что во всех случаях мы получаем чистое метастабильное соединение Vi_2GeO_5 (рис. 5). Но также на дифрактограмме присутствует и небольшое гало, особенно хорошо различимое вблизи самого интенсивного пика в районе $2\theta = 29^\circ$, которое указывает на содержание в материале некоторого количества аморфной составляющей. Исходя из метастабильной диаграммы состояния (рис. 1б) можно предположить, что это избыточный $\alpha\text{-GeO}_2$, ставший аморфным из-за относительно высокой скорости охлаждения расплава.

Макроструктура образцов, закристаллизованных охлаждением на воздухе из разных температурных зон, имеет схожее с Vi_2GeO_5 строение в виде ориентированных блоков пластин сероватого оттенка (рис. 6). По мере снижения температуры начала охлаждения образцы становятся более светлыми и приобретают желтоватый оттенок (рис. 6в).

Микроструктура образцов, полученных охлаждением расплава в тигле на воздухе из всех температурных зон, имеет схожее строение и представляет собой протяженные светлые кристаллы, распо-

ложенные на более темной, сероватого оттенка, “подложке” (рис. 7). Общий характер микроструктуры схож с классической дендритной структурой. Структура хорошо видна даже без травления и в большом количестве изобилует порами.

По результатам РЭМ можно сделать вывод о том, что материал довольно неоднороден по своему химическому составу даже внутри каждой отдельной фазовой составляющей (табл. 2, 3).

Дендриты более обогащены висмутом, чем междендритное пространство. Исходя из этого, а также из соотношения элементов в них можно сделать вывод о том, что дендриты – это Vi_2GeO_5 (табл. 2, рис. 8). Междендритное пространство содержит гораздо больше германия, чем дендриты, но при этом в свою очередь содержит также и значительное количество висмута, практически равное содержанию германия.

Исходя из полученных данных, а также метастабильной диаграммы состояния (рис. 1б) можно с уверенностью сказать, что образец состоит из первичных кристаллов Vi_2GeO_5 (дендриты) и эвтектоидной смеси $\text{Vi}_2\text{GeO}_5 + \alpha\text{-GeO}_2$. Эвтектоидная смесь на микрофотографиях и на изображениях РЭМ не имеет характерного строения (зернистая, пластинчатая, игольчатая или скелетная), так как находится в аморфном состоянии, что также хорошо согласуется с результатами РФА.

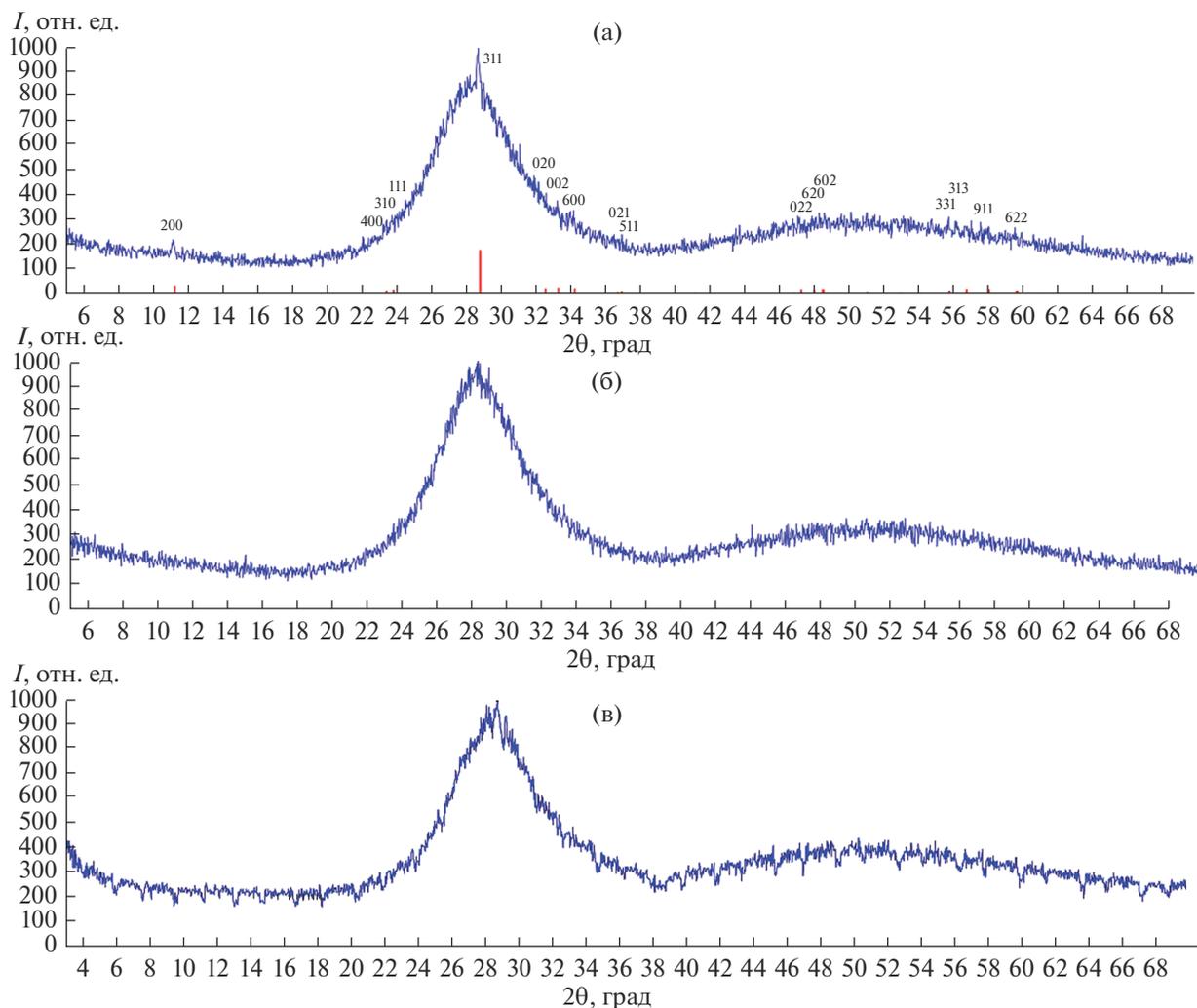


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных закалкой расплавов в воду из зоны *C* (а), *B* (б) и *A* (в).

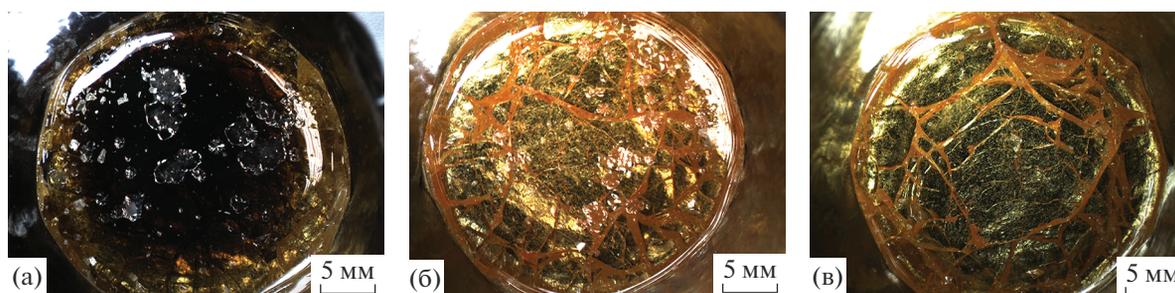


Рис. 4. Макроструктура образцов, полученных закалкой расплава в тигле в воду из разных температурных зон: а – зона *C*, б – *B*, в – *A*.

Охлаждение с печью. Макроструктура образцов, охлажденных с печью, представляет собой темно-серый массив крупных кристаллов, имеющих схожее с Bi_2GeO_5 строение в виде ориентированных блоков пластин (рис. 9).

При таких низких скоростях охлаждения, как, например, охлаждение с печью, согласно диаграмме состояния, в большинстве случаев мы также получаем материал, состоящий из первичных кристаллов Bi_2GeO_5 и эвтектидной смеси

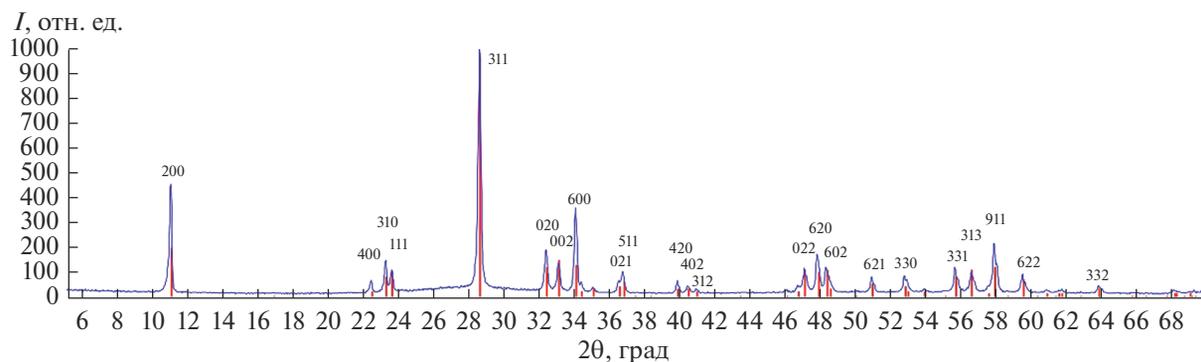


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных охлаждением расплава с тиглем на воздухе из зон *C*, *B* и *A*.



Рис. 6. Макроструктура образцов, полученных охлаждением расплава в тигле на воздухе из разных температурных зон: а – зона *C*, б – *B*, в – *A*.

$\text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \alpha\text{-GeO}_2$ (рис. 10а). Но при этом эвтектоид будет находиться уже не в аморфном, а в поликристаллическом состоянии, хорошо различимом не только на дифрактограмме в виде характерных пиков, но и на микрофотографии. При этом зачастую в материале может содержаться некоторое количество стабильного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (рис. 10б), по-видимому, образующегося из-за частичного

распада метастабильной фазы Bi_2GeO_5 в результате ее длительного нахождения при довольно высоких температурах в случае охлаждения с печью.

Учитывая тот факт, что содержание $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ достигает 10 мас. %, но на микрофотографии его обнаружить не удастся, можно предположить, что образование $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ происходит именно в эвтектоиде, богатом оксидом германия. В пользу

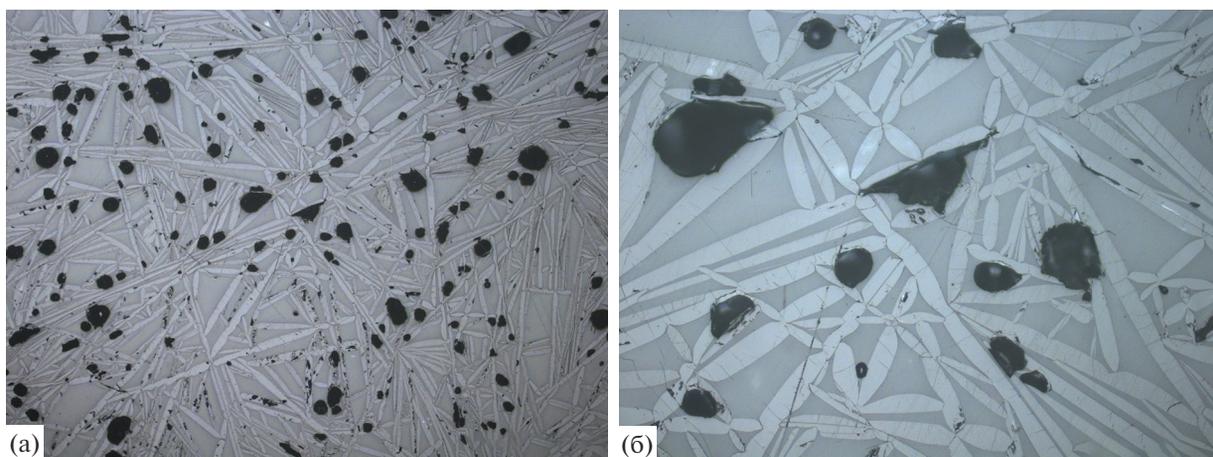


Рис. 7. Микроструктура образцов, полученных охлаждением расплава с тиглем на воздухе из зон *C*, *B* и *A*: а – $\times 50$, б – $\times 200$.

Таблица 2. Химический состав образца, охлажденного на воздухе от температуры зоны *C*, полученный по результатам микрорентгеноспектрального анализа

Элемент	Концентрация элементов (дендриты), ат. %		Концентрация элементов в междендритном пространстве (эвтектоид), ат. %	
	среднее значение	диапазон значений	среднее значение	диапазон значений
Bi	28.4 ± 2.1	24.9–31.2	22.5 ± 2.7	18.1–25.4
Ge	17.5 ± 2.2	14.5–20.8	22.4 ± 2.8	17.8–26.4
O	54.1 ± 3.1	49.8–59.7	55.0 ± 2.9	49.8–58.4

Таблица 3. Химический состав образца, охлажденного с печью от температурных зон *C* и *B*, полученный по результатам микрорентгеноспектрального анализа

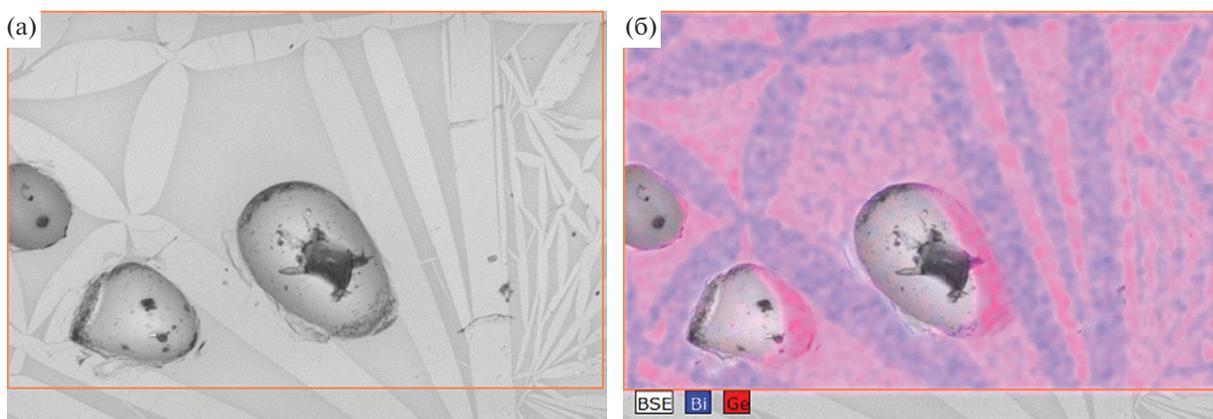
Элемент	Средняя концентрация, ат. %			
	охлаждение из зоны <i>B</i> (нет распада)		охлаждение из зоны <i>C</i> (частичный распад с образованием до 10 мас. % $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$)	
	первичные кристаллы	эвтектоид	первичные кристаллы	эвтектоид
Bi	27.2 ± 1.1	12.0 ± 1.1	28.7 ± 1.3	13.0 ± 0.9
Ge	15.5 ± 1.3	25.7 ± 1.4	15.4 ± 2.1	25.2 ± 1.5
O	57.3 ± 1.0	62.4 ± 0.9	55.8 ± 1.9	61.9 ± 1.4

этой версии говорит факт активного изменения концентрации элементов в самом эвтектоиде (табл. 3, рис. 11) по сравнению с охлаждением на воздухе (в образцах, полученных охлаждением с печью, эвтектоидная смесь будет содержать существенно меньше висмута, чем аморфный эвтектоид, полученный охлаждением на воздухе), а также то, что на микрофотографиях в метастабильных кристаллах Bi_2GeO_5 отсутствуют признаки распада (рис. 12).

При этом в образце, в котором не произошел частичный распад, и там, где он произошел (табл. 2), концентрации элементов очень близки друг к другу и не превышают статистической погрешности.

Микроструктура образцов состоит из первичных светлых кристаллов Bi_2GeO_5 и темного пластинчатого эвтектоида $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \alpha\text{-GeO}_2$ (рис. 12). Образцы, также, как и при охлаждении на воздухе, содержат множество пор и трещин. Трещины располагаются преимущественно поперек протяженных кристаллов Bi_2GeO_5 .

Распад метастабильного состояния расплава. Помимо возможности распада метастабильной смеси в твердом, уже закристаллизовавшемся, материале, как это мы рассматривали выше, возможен также распад в расплаве. Подобный распад может происходить и при довольно высоких

**Рис. 8.** РЭМ-изображение образца, полученного охлаждением на воздухе из зоны *C* ($\times 500$): а – общий вид, б – картирование по распределению Bi и Ge.

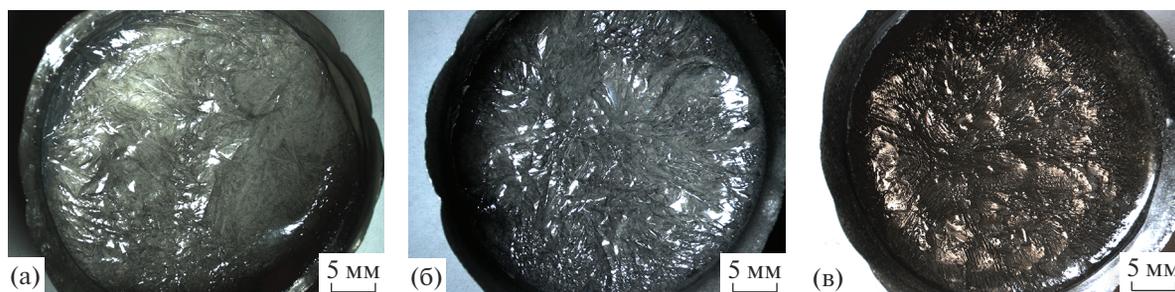


Рис. 9. Макроструктура образцов, полученных охлаждением расплава в тигле с печью из разных температурных зон: а – зона С, б – В, в – А.

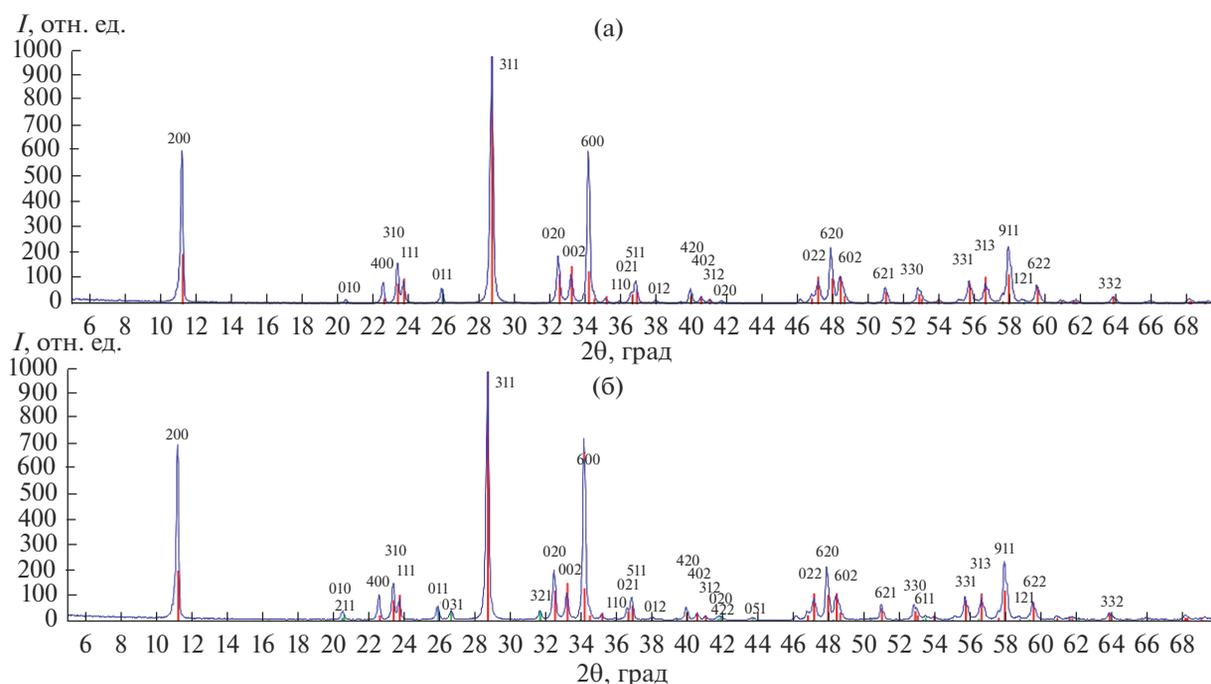


Рис. 10. Дифрактограммы образцов, полученных охлаждением расплава с тиглем с печью из зоны В (а), из зон С и А (б); красный цвет – Bi_2GeO_5 , синий – $\alpha\text{-GeO}_2$, зеленый – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

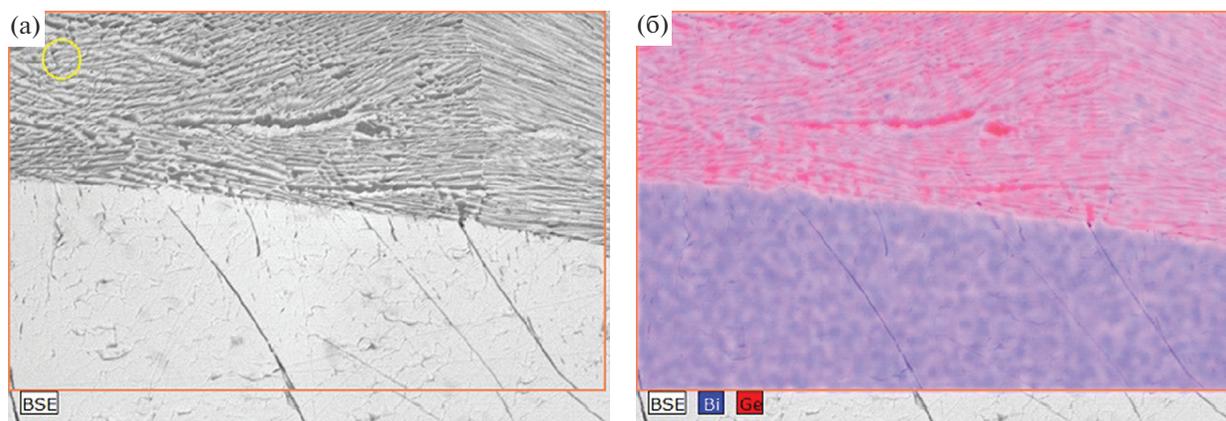


Рис. 11. РЭМ-изображение образца, полученного охлаждением с печью из зоны В ($\times 500$): а – общий вид, б – картирование по распределению Вi и Ge.

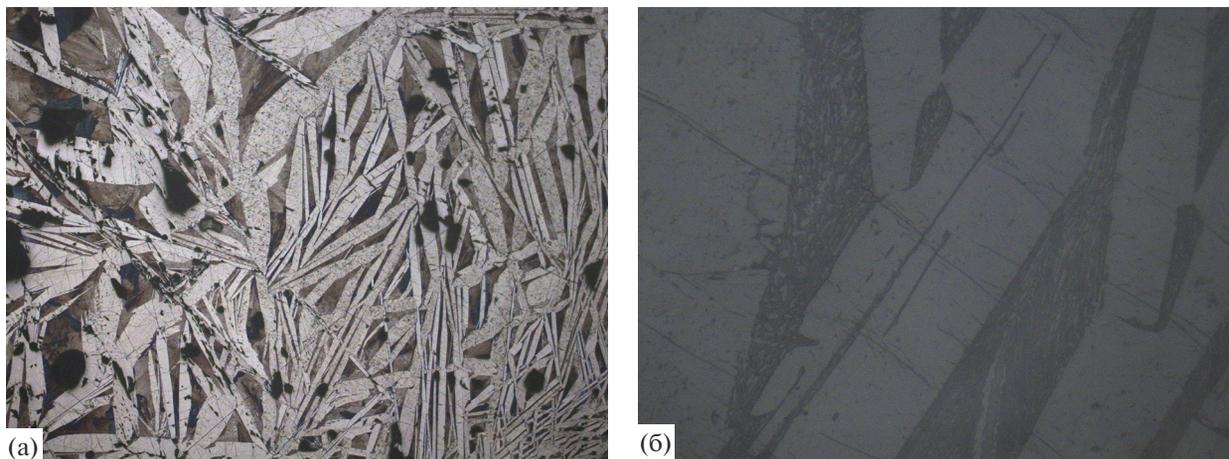


Рис. 12. Микроструктура образцов, полученных охлаждением расплава с тиглем в печи от температур, относящихся к зонам С, В и А: а – $\times 50$, б – $\times 1000$.

скоростях охлаждения, например, при охлаждении на воздухе и при медленном охлаждении с печью. Его отличие будет заключаться в том, что в данном случае будет меняться не кристаллическая структура уже твердого материала, а структура переохлажденного расплава, в котором будет происходить зародышеобразование новой, стабильной фазы ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$). При этом данный процесс будет сопровождаться большим экзотермическим эффектом, известным как “самораскалывание”, и лавинообразным ростом новой стабильной фазы.

Увеличение температуры, вызванное зарождением и ростом новой фазы, легко заметить невооруженным глазом по мгновенному повышению интенсивности свечения как расплава, так и уже закристаллизовавшегося материала (рис. 13). При этом данный эффект может вызывать частичное или даже полное расплавление уже закристаллизованного материала, который изначально был сформирован как метастабильный материал, и переходу его в стабильное состояние (рис. 14). Таким образом, эффект “самораскалывания” может полностью, или почти полностью, перевести весь объем плавки в стабильное состояние. Наиболее ярко этот эффект наблюдается при охлаждении расплава на воздухе.

Как показано в работе [29], основным фактором, определяющим формирование фазового состава продуктов кристаллизации, является предварительная термическая обработка расплава, характеризующаяся температурами его изотермической выдержки и начала охлаждения, которые обеспечивают наиболее полную реализацию метастабильного равновесия в расплаве. При охлаждении метастабильного расплава в отсутствие факторов, разрушающих это состояние [32], наблюдается его переохлаждение относительно температуры плавления стабильного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и происходит зарождение

и рост метастабильных фаз. Однако в данном процессе важную роль будет играть не только состояние расплава, но и характер его взаимодействия с материалом тигля, в котором он находится.

В работе [33] авторы исследовали растворение платинового контейнера при выращивании монокристаллов германата, силиката и титаната висмута со структурой силленита, где в монокристалле были обнаружены включения Pt.

Можно предполагать, что при взаимодействии расплава, содержащего оксид висмута и оксид германия, с контейнером из платинородиевого сплава (Pt–Pt/Rh 10%) может образоваться твердый раствор со структурой пирохлора $\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$, содержащий пропорциональное исходному металлическому сплаву количество висмутата родия $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6.8}$ [34].

В работе [35] при отжиге сегнетоэлектрической энергонезависимой памяти в конденсаторе Pt/SBT/Pt (где SBT – фаза Ауривиллиуса $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$), отметили, что сплав Bi–Pt быстро поглощает кислород в окислительной среде. В отличие от окисления металлического Bi до $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ количество кислорода, введенного в сплав Bi–Pt, превышало количество выделяемого кислорода. Хотя широкие пики дифракции рентгеновских лучей затрудняют идентификацию фаз, прибавка веса около 6.8% образца при 700°C в атмосфере O_2 соответствует окисленной фазе с составом $\text{Bi}_2\text{PtO}_{4.3}$. Интересно отметить, что оксид Bi–Pt выделяет кислород при температуре выше 700°C и образец снова превращался в смесь $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ и Pt. Эта реакция правдоподобна, поскольку известно, что на воздухе оксид PtO_2 выделяет кислород и превращается в металлическую Pt при температуре выше 550°C .

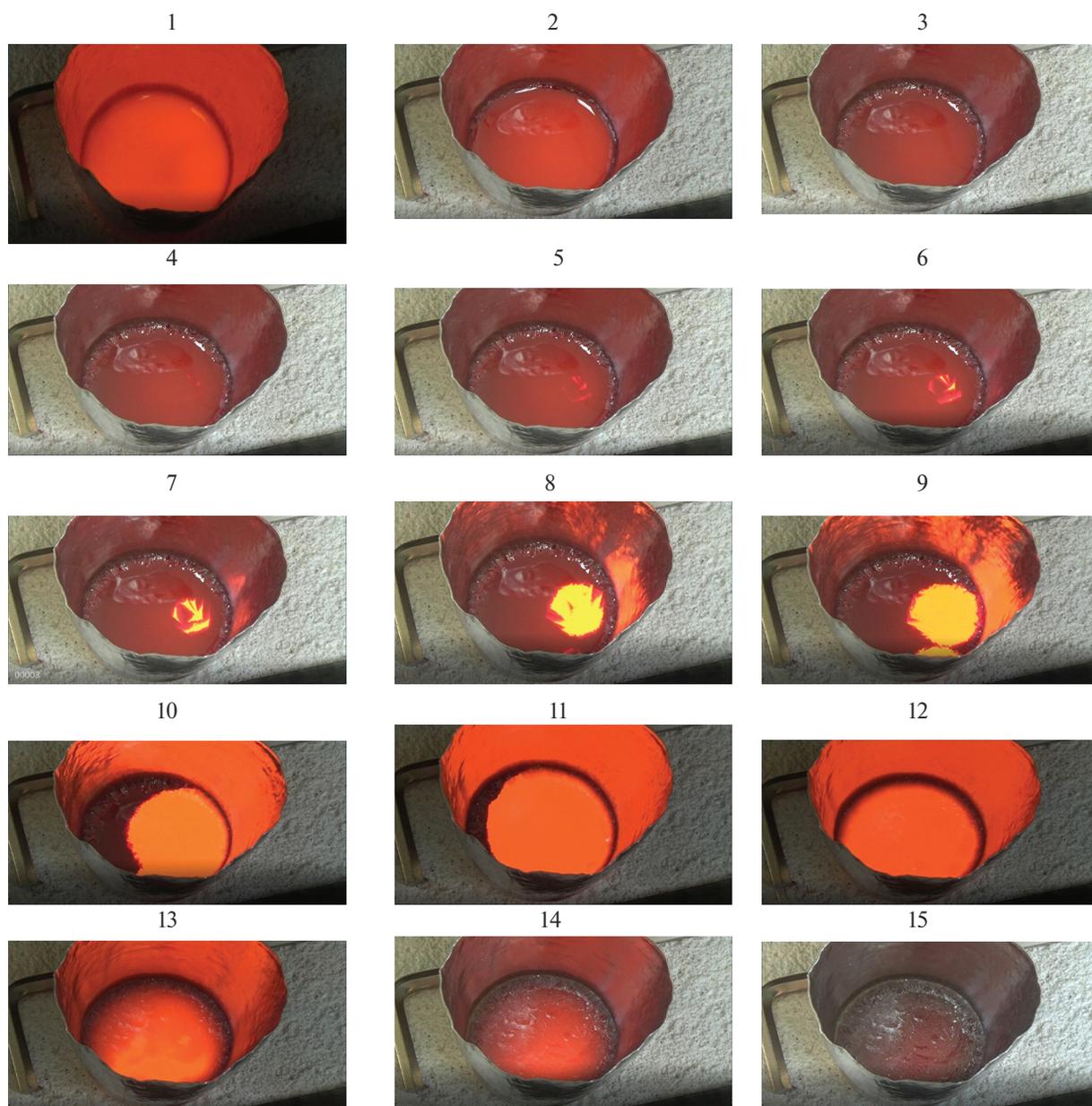


Рис. 13. Пример “самораскалывания” расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ составов 1 : 1 и 2 : 3 при охлаждении на воздухе (последовательность указана цифрами: 1 – начало охлаждения, 15 – конец съемки).

В работе [36], где изучали влияние состава атмосферного газа на смачивание расплавом ВГО подложки из Ir, было показано, что пониженное (до 0.1 мбар) парциальное давление O_2 не сопровождается смачиванием расплавом иридиевой подложки. Кроме того, с помощью РФА на межфазной границе с подложкой Ir были обнаружены слой $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, а также следы IrO_2 , Bi и Ge, что позволило предложить механизм взаимодействия расплава германата висмута (ВГО) с Ir. По аналогии с механизмом взаимодействия металлического иридия с расплавом ВГО, предложенным в работе [36], а также в соответствии с ре-

зультатами [37, 38] можно представить, что между расплавом и оксидом PtO_2 , образующимся на поверхности платинового тигля, протекает следующая реакция:



В работе [38] было показано, что определяющую роль в процессе взаимодействия Pt с оксидным висмутосодержащим расплавом играет окисление платины, которое может осуществляться как растворенным в расплаве кислородом, так и собственными кислородсодержащими ионами расплава. Установлено, что в процессе взаимодействия пла-

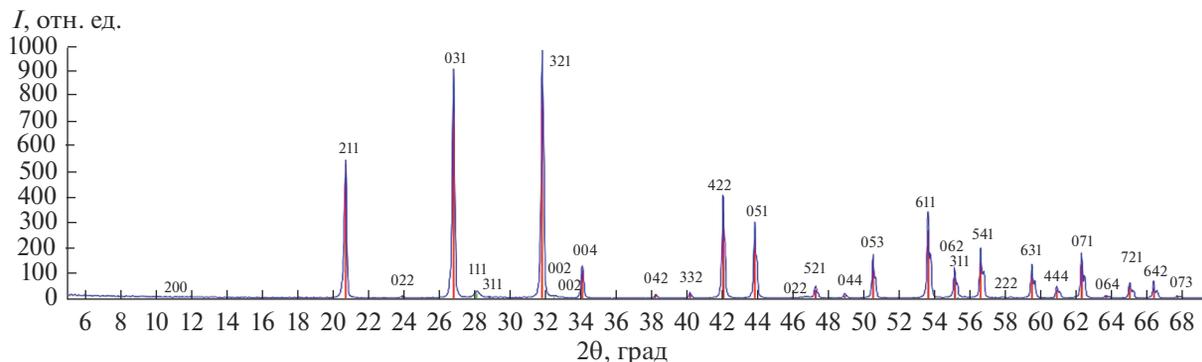


Рис. 14. Дифрактограмма образца, полученного охлаждением на воздухе из зоны C, в котором произошло “самораскалывание”: красный цвет – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (97 мас. %), зеленый цвет – $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (2.5 мас. %), синий цвет – Bi_2GeO_5 (0.5 мас. %).

тины с расплавом с увеличением температуры изменяется фазовый состав оксидной пленки на платине. При температуре выше 1200°C основную долю в пленке составляет PtO , что связано с термической нестабильностью высших оксидов платины. Кроме того, в составе такой пленки обнаружен продукт ее взаимодействия с расплавом – соединение Bi_2PtO_4 . Это соединение изоструктурно Bi_2CuO_4 [39, 40] и содержит перовскитоподобные элементы структуры, способные обеспечить зарождение и стабилизацию фаз со структурой Ауривилиуса.

В указанных условиях кристаллическая структура и состояние твердой поверхности могут существенно влиять на процесс кристаллизации метастабильного расплава, находящегося с ней в контакте. Близость кристаллических структур пироксенов и перовскитов указывает на то, что продукты взаимодействия расплава с поверхностью платинового контейнера следует рассматривать как “затравочные кристаллы” для формирования метастабильной фазы из переохлажденного метастабильного расплава – очевидный аналог принципа ориентационно-размерного соответствия Данкова–Конобеевского для твердофазных превращений [41, 42]. По-видимому, этому процессу способствует полимеризация расплава, богатого оксидом германия, при которой образующиеся GeO^{4-} -тетраэдры взаимодействуют с высокотемпературным оксидом платины (Bi_2PtO_4), подстраиваясь под его структуру. Взаимодействие с низкотемпературным оксидом платины ($\text{Bi}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$) маловероятно, т.к. при температурах выше 1053 K он распадается на оксид висмута, платину и кислород [38].

Таким образом, зная этапы формирования метастабильного расплава и метастабильных соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$, а также условия, приводящие к их нарушению, мы можем с помощью термической обработки расплава и режимов

его охлаждения управлять фазообразованием в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования позволяет утверждать, что основными факторами, определяющими формирование фазового состава продуктов кристаллизации образца состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{GeO}_2 = 40 : 60$ мол. %, являются предварительная термическая обработка расплава, обеспечивающая наиболее полную реализацию метастабильного равновесия в расплаве (термодинамический фактор), и его взаимодействие с твердыми оксидами платины на стенках и дне тигля (кинетический фактор). Продукты взаимодействия расплава с оксидами платины являются “затравками” при кристаллизации метастабильных фаз из метастабильного расплава. Переохлаждению расплава и формированию его метастабильного состояния способствует изменение его структуры при полимеризации $[\text{GeO}^{4-}]$ -тетраэдров. Взаимодействие такого расплава с высокотемпературным оксидом платины (Bi_2PtO_4) обеспечивает при охлаждении формирование слоистой структуры метастабильной фазы Bi_2GeO_5 .

Показано, что при низких скоростях охлаждения (с печью) расплав кристаллизуется с образованием смеси фаз, состоящей из метастабильного Bi_2GeO_5 и эвтектоида $\text{Bi}_2\text{GeO}_5 + \alpha\text{-GeO}_2$. При этом возможен распад этой метастабильной смеси с частичным или полным переходом в стабильное состояние с образованием $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Установлено, что высокоскоростное охлаждение расплава сопровождается образованием либо стекла (закалка с тиглем в воду), либо смеси метастабильного Bi_2GeO_5 и аморфной составляющей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы ФСРЗ-2020-0013).

Использовано оборудование Красноярского краевого научно-исследовательского центра Федерального исследовательского центра “Красноярский научный центр СО РАН”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шульгин Б.В., Полупанов Т.И., Кружалов А.В., Скориков В.М. Ортогерманат висмута: кристаллографические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства. Свердловск: Внешторгиздат, 1992. 170 с.
2. Hueso-Gonzalez F., Biegun A.K., Dendooven P., Enghardt W., Fiedler F., Golnik C., Heidel K., Kormoll T., Petzoldt J., Romer K.E. Comparison of LSO and BGO Block Detectors for Prompt Gamma Imaging in Ion Beam Therapy // *J. Instrum.* 2015. V. 10. P. 09015. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/10/09/P09015>
3. Ashraf M.R., Bruza P., Krishnaswamy V., Gladstone D.J., Pogue B.W. Technical Note: Time-Gating to Medical Linear Accelerator Pulses: Stray Radiation Detector // *Med. Phys.* 2018. V. 46. № 2. P. 1044–1048. <https://doi.org/10.1002/mp.13311>
4. Hagino K., Odaka H., Sato G. et al. Origin of the In-Orbit Instrumental Background of the Hard X-ray Imager Onboard Hitomi // *J. Astron. Telesc. Instrum. Syst.* 2020. V. 6. № 4. 046003. <https://doi.org/10.1117/1.JATIS.6.4.046003>
5. Tong-suo L.U., Shi-jun L.E.I., Jing-jing Z., Jin C., Jian W.U. Study of Track Reconstruction for DAMPE // *Chin. Astron. Astrophys.* 2017. V. 41. P. 455–470. <https://doi.org/10.1016/j.chinastron.2017.08.012>
6. Yuan L., Ni H., Ji Z., Chen J., Song G., Qi X., Li X., Sun S., Wang S. High Light Response Uniformity in Industrial Growth of 600-mm-Long BGO Crystals for DArk Matter Particle Explorer // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2018. V. 65. № 7. P. 1403–1407. <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2844459>
7. Нуритдинов И., Саудахмедов К.Х. Влияние высоких доз γ -облучения на сцинтилляционные и оптические свойства кристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1102–1106. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21100109>
8. Rodriguez J.R., Belman-Rodriguez C., Aguila S.A., Zhang Y., Liu H., Pol V.G. Bismuth Germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), a Promising High-Capacity Lithium-Ion Battery Anode // *R. Soc. Chem. Commun.* 2018. V. 54. P. 11483–11486. <https://doi.org/10.1039/C8CC05861J>
9. Xu J., Weib W., Zhang X., Liang L., Xu M. Lotus-Stalk $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ As Binder-Free Anode For Lithium And Sodium Ion Batteries // *Chin. Chem. Lett.* 2019. V. 30. P. 1341–1345. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.03.005>
10. Liu H.X., Rodriguez J.R., Pol V.G., Zhang Y. First-Principles View of the Interaction between Li and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Anodes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 26967–26971. <https://doi.org/10.1039/D0CP04744A>
11. Сперанская Е.И., Ариакунни А.А. Система Bi_2O_3 – GeO_2 // *Журн. неорган. химии.* 1964. Т. 9. № 2. С. 414–421.
12. Жереб В.П., Скориков В.М. Влияние метастабильных фаз на совершенство монокристаллов стабильных соединений с оксидом висмута // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39. № 11. С. 1365–1372.
13. Новоселов И.И., Макаров И.В., Федотов В.А., Иванникова Н.В., Шубин Ю.В. Синтез оксидной висмутгерманиевой шихты для выращивания монокристаллов // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 4. С. 429–433.
14. Паничуркин Д.С. Изучение закономерностей формообразования и качества кристаллов германатов и силикатов висмута, выращенных низкоградиентным методом Чохральского: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2011.
15. Aldica G., Polosan S. Investigations of the Non-Isothermal Crystallization of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (2:3) Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2012. V. 358. P. 1221–1227. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.02.025>
16. Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D., Egorysheva A.V. Effect of Different Organic Additives on the Shape, Size and Scintillation Properties of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Powders Synthesized by the Microwave-Hydrothermal Method // *Adv. Powder Technol.* 2021. V. 32. № 1. С. 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.11.028>
17. Kobayashi K., Ikeda T., Mihara S., Hirai K., Akashi T., Sakka Y. Room-Temperature Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ from Aqueous Solution // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2015. V. 54. P. 6S1. <https://doi.org/10.7567/JJAP.54.06FJ03>
18. Бурачас С.Ф., Пирогов Е.Н., Бондарь В.Г., Салийчук Е.К., Горишний Ю.В., Кривошеин В.И., Федорова Н.Н.: Патент “Способ получения монокристаллов германата висмута со структурой эвлитина”. СССР. № 1603844. 1988.
19. Кобзарь-Зленко В.А., Иванов Н.П., Нагорная Л.Л.: Патент “Способ получения германата висмута”. СССР. № 1773870. 1990.
20. Гайтко О.М., Веселова В.О., Володин В.Д., Егорышева А.В. Синтез высокодисперсного ортогерманата висмута в расплаве NaCl/KCl // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 6. С. 648–652.
21. Macedo Z.S., Hernandez A.C. Laser Sintering of Bismuth Germanate ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. № 7. P. 1870–1872. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00367.x>
22. Secu M., Secu C.E., Tite T., Polosan S. Sol-Gel Processing of Bismuth Germanate Thin-Films // *Coatings.* 2020. V. 10. № 3. P. 255. <https://doi.org/10.3390/coatings10030255>
23. Zhao J., Huang L., Zhao S., Xu S. Enhanced Luminescence in Tb^{3+} -Doped Germanate Glass Ceramic Scintillators Containing CaF_2 Nanocrystals // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. P. 1720–1725. <https://doi.org/10.1111/jace.16095>
24. Веселова В.О., Гайтко О.М., Володин В.Д., Голодухина С.В., Егорышева А.В. Синтез высокодисперс-

- ного $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ методом СВЧ в условиях микроволнового воздействия // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1327–1334.
25. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
26. Corsmit G., Van Driel M.A., Elsenaar R.J. et al. Thermal Analysis of Bismuth Germanate Compounds // J. Cryst. Growth. 1986. V. 75. P. 551–560. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90101-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90101-6)
27. Tissot P., Lartigue H. Study of the System $\text{GeO}_2\text{--Bi}_2\text{O}_3$ // Thermochem. Acta. 1988. V. 127. P. 377–383. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(88\)87514-2](https://doi.org/10.1016/0040-6031(88)87514-2)
28. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Stable and Metastable Phase Equilibrium in System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ // J. Cryst. Growth. 1996. V. 167. P. 171–175. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(96\)00090-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(96)00090-5)
29. Жереб В.П., Бермешев Т.В., Каргин Ю.Ф., Мазурова Е.В., Денисов В.М. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ при различных условиях охлаждения // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 782–797.
30. Тананаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. Исследование образования метастабильных фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2(\text{GeO}_2)$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2024–2028.
31. Zhereb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorg. Mater. 2003. V. 39. № 2. P. S121–S145. <https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000008890.41755.90>
32. Майер А.А., Фомченков Л.П., Горащенко Н.Г., Грачева Н.А. Исследование высокотемпературного синтеза соединений висмута со структурой силленита // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1973. Т. 76. С. 85–89.
33. Takamori T., Boland J.J. Platinum Erosion During The Growth of Sillenite-Type Crystals // J. Mater. Sci. Lett. 1991. V. 10. № 16. P. 972–974.
34. Takamori T., Boland J.J. On Pyrochlore-Type Bismuth Platinum Oxide // J. Cryst. Growth. 1991. V. 112. № 4. P. 660–662.
35. Shimakawa Y., Kubo Y. Crystal Structures, Ferroelectric Properties, and Chemical Reactions of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$: Solid-State Chemistry of SBT Materials for FeRAMs // MRS Proceedings. 1999. V. 596. P. 131–142. <https://doi.org/10.1557/PROC-596-131>
36. Duffar T., Bochu O., Dusserre P. Effect of Oxygen on the Molten BGO/Ir Wetting and Sticking // J. Mater. Sci. 2009. V. 45. № 8. P. 2140–2143. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-4041-3>
37. Skorikov V.M., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Gospodinov M. Growth of Sillenite-Structure Single Crystals // Inorg. Mater. 2005. V. 41. № 1. P. S24–S46.
38. Воскресенская Е.Н. Взаимодействие платины с расплавленными висмутсодержащими оксидами. Автореф. дис. ... к. х. н. Москва: ИОНХ АН СССР, 1983. 24 с.
39. Schwartz K.B., Prewitt C.T. Structural and Electronic Properties of Binary and Ternary Platinum Oxides // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. № 1. P. 1–21. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(84\)90096-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(84)90096-9)
40. Tsang C.-F., Meen J.K., Elthon D. Phase Equilibria of the Bismuth Oxide–Copper Oxide System in Oxygen at 1 Atm // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 12. P. 3119–3124. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04558.x>
41. Данков П.Д. Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия // Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР. 1943. Т. 16. № 1. С. 82–96.
42. Конобеевский С.Т. О природе связей в металлах // Доклады на совещании по теории металлических сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1952. С. 4.

ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ РАН ИЗОТОВ АЛЕКСАНДР ДМИТРИЕВИЧ (1951–2022)

DOI: 10.31857/S0002337X22040145



ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ РАН
ИЗОТОВ АЛЕКСАНДР ДМИТРИЕВИЧ (1951–2022)

25 января 2022 года в возрасте 70 лет после тяжелой непродолжительной болезни ушел из жизни член редколлегии журнала “Неорганические материалы” член-корреспондент РАН Александр Дмитриевич Изотов.

Изотов Александр Дмитриевич – крупный ученый в области физикохимии и технологии неорганических материалов, автор свыше 200 научных трудов, в том числе научного открытия, 9 монографий, ряда патентов и обзоров.

А.Д. Изотов в 1974 г. окончил Московский институт стали и сплавов по специальности Физика металлов и по распределению поступил на работу в ИОНХ им. Н.С. Курнакова АН СССР в лабораторию химической термодинамики. В 1979 году защитил кандидатскую, а в 1991 году – диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук. С 1994-го по 2015-й он заведующий лаборатории термодинамических основ неорга-

нического материаловедения (с 2013 г. – лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов). С 2002 по 2009 годы был заместителем директора ИОНХ по научной работе.

Александром Дмитриевичем Изотовым разработана и развита новая концепция в теории разрушения конструкционных материалов (керамики) при интенсивных механических и тепловых нагрузках. А.Д. Изотов внес большой вклад в теорию устойчивости твердых тел, выдвинул и обосновал термодинамические критерии перехода твердых тел от хрупкого к пластическому состоянию в условиях динамического нагружения. Работы А.Д. Изотова о механизмах разрушения тел под воздействием высокоскоростного удара отмечены премией им. С.И. Мосина.

Важное значение имеет цикл работ А.Д. Изотова и его учеников по изучению синергетики и фрактальной термомеханики неорганических материалов, кинетики и механизмов растворения оксидов металлов в кислых средах, в частности, для получения наночастиц оксидов металлов заданного размера. Также им выдвинута и обоснована фрактальная модель описания температурной зависимости термодинамических параметров.

Значительный вклад внесен А.Д. Изотовым в развитие теоретических методов анализа структурной и фазовой устойчивости неорганических веществ и материалов. Выполненные им теоретические расчеты и оценки позволили доказать открытую закономерность морфотропии в гомологических рядах полупроводник–металл. Эта работа признана научным открытием (№ 196).

Александр Дмитриевич Изотов многие годы тесно сотрудничал с журналом: был автором, рецензентом, внештатным научным редактором. На протяжении 26 лет А.Д. Изотов был членом редколлегии журнала “Неорганические материалы”.

Редколлегия и редакция журнала “Неорганические материалы” выражают глубокие соболезнования близким и коллегам Александра Дмитриевича. Светлая память о нем останется в наших сердцах.