

также влияние всех этих процессов на термическое поведение боратов.

В настоящей работе приводятся данные о термическом поведении вонсенита и халсита, исследованных комплексом *in situ* низкотемпературных методов ($5 \leq T \leq 500$ К): монокристаллической и порошковой рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии и магнитометрии. Особое внимание уделено описанию механизмов термических деформаций кристаллических структур обоих оксоборатов.

Структура халсита впервые уточнена в анизотропном приближении. Магнитные свойства исследованы методом магнитометрии (VSM) и впервые определены для халсита. В обоих минералах выявлены каскады магнитных переходов и определены их критические температуры. По данным низкотемпературной рентгеновской дифракции, эти процессы сопровождаются аномалиями на параметрах ячейки и теплового расширения оксоборатов вблизи критических температур.

1. Mir M., Guimarães R.B., Fernandes J.C., Continentino M.A., Doriguetto A.C., Mascarenhas Y.P., Ellena J., Castellano E.E., Freitas R.S., Ghivelder L. Structural Transition and Pair Formation in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ // Phys. Rev. Lett. 2001. No. 87. P. 147201.
2. Medrano C.P.C., Sadrollahi E., Da Fonseca R.G.M., Passamani E.C., Freitas D.C., Continentino M.A., Sanchez D.R., Litterst F.J., Baggio-Saitovitch E. Magnetic properties of $\text{Ni}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ ludwigite // Phys. Rev. B. 2021. No. 103. P. 064430.
3. Biryukov Y.P., Filatov S.K., Vagizov F.G., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S. Thermal Expansion of FeBO_3 and Fe_3BO_6 Antiferromagnets Near the Neel Temperature // J. Struct. Chem. 2018. No. 59. P. 1980–1988.
4. Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Dmitrieva N.V., Filatov S.K. Thermal Behavior of Antiferromagnets FeBO_3 and Fe_3BO_6 at Negative Temperatures. // Glass. Phys. Chem. 2019. V. 45. No. 2. P. 159–161.
5. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Shablinskii A.P., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing $[\text{OM}4]^{n+}$ and $[\text{OM}5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by *in situ* high-temperature Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis. // Acta Cryst. 2020. B76. P. 543–553.

ПОЛИМЕРНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОПТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ ПОРОШКАМИ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

Бойко А.А.¹, Подденежный Е.Н.¹, Дробышевская Н.Е.¹, Здравков А.В.², Химич Н.Н.³

¹Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Военно-медицинская академия им. С.М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

В качестве люминофора-преобразователя в светодиодных источниках освещения чаще всего используются порошки иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ($\text{YAG}:\text{Ce}$), распределенные равномерно в полимерном компаунде [1, 2]. Новая идея удаления люминофора от поверхности InGaN чипа синего излучения дает возможность более гибких подходов к конструированию люминесцентных преобразователей, которые могут быть изготовлены на основе композиционных материалов [3]. Целью данной работы является изучение новых методов синтеза наноструктурированных порошков $\text{YAG}:\text{Ce}$ путем термохимических реакций (горения) с использованием в качестве горючего смеси карбамида и гексаметилентетрамина, и их применение для изготовления люминесцентных полимерно-кристаллических композитов-светопреобразователей.

Для изучения физико-химических, структурных и люминесцентных свойств синтезированных материалов были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-7), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп TESCAN, Чехия). Спектры люминесценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра СДЛ-2 при комнатной температуре.

Для получения люминесцентного ультрадисперсного порошка $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ твердые ингредиенты $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; карбамид – $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде, затем добавляли в раствор гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ в качестве дополнительного горючего. Полученный раствор помещали в термостойкой чаше в сушильный шкаф с температурой $80\text{--}100^\circ\text{C}$ и при помешивании концентрировали раствор до состояния вязкого геля (1,5–2 часа). Далее закрывали чашу алюминиевой фольгой с отверстиями для выхода газов и ставили

в муфельную печь, нагретую до температуры 350°C. В печи под воздействием быстрого нагрева проходит бурная химическая реакция окисления–восстановления, инициируемая с помощью ГМТА, температура повышается до 1200–1300°C; далее прекурсор выдерживали в печи при температуре 650°C в течение 1 часа. За время выдержки удаляются остаточные молекулы воды, выгорают органические остатки и после остывания печи формируется пенообразный губчатый продукт ярко желтого цвета [4]. Агломераты подвергаются размолу в планетарной мельнице в течение 15 мин (рис. 1б).

Средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) частиц (условный диаметр D) определяли по величине уширения рентгенографических максимумов по формуле Шеррера [5]. Расчет дал значение $D=45,3$ нм для порошка YAG:Ce, полученного горением в муфельной печи с прокаливанием. Данные анализа РФА-спектров говорят о том, что в процессе горения формируется основная кристаллическая фаза – иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ пространственной группы Ia3d кубической сингонии (карточка PDF № 33-40 по каталогу JCPDS-1996).

Пленочные образцы полимерно-кристаллических композитов в виде дисков и ленты шириной 100 мм и толщиной 0,5 мм формовали из смеси полиэтилена высокого давления ПЭВДи люминесцентного порошка. Наполнитель в композите составлял 10, 20, 30 % от общей массы.

Полимерно-кристаллические оптические композиты при возбуждении синим светом люминесцируют в широкой полосе в диапазоне 470 – 750 нм с центром на 550 нм (желто-зеленое излучение). Увеличение концентрации порошка YAG:Ce от 10 до 20 мас.% приводит к росту интенсивности примерно в 2,5 раза.

Макет прибора с люминесцентным преобразователем состоит из блока питания и трех светодиодов синего цвета излучения с длиной волны излучения 470 нм. При включении светильника синее излучение светодиодов возбуждает в полимерно-кристаллическом преобразователе желто-зеленую люминесценцию, а суммарное излучение светильника воспринимается глазом как яркий белый свет (рис. 2).

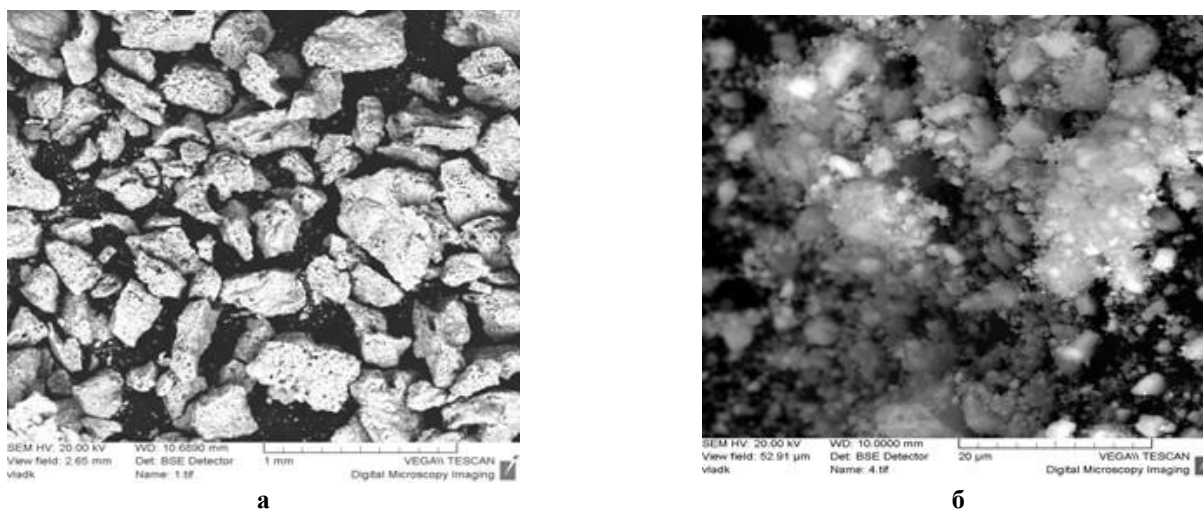


Рис.1. Морфология порошков YAG:Ce, полученных методом горения в смеси карбамида и ГМТА: а – порошок сразу после синтеза; б – после размолу в планетарной мельнице



Рис. 2. Макет светодиодного светильника с полимерно-кристаллическим светопреобразователем

Таким образом, можно констатировать, что оптические полимерно-кристаллические композиционные материалы с наноструктурированным порошком иттрий-алюминиевого граната, полученного методом термохимических реакций, могут быть использованы для создания светопреобразователей плоских источников белого света, возбуждаемых матрицами светодиодов синего цвета излучения.

1. Серова В.Н. Нанокompозиты на основе прозрачных полимеров// Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 221–227.

2. Пат. 2405804 РФ, МПК С09К11/80. Полимерная люминесцентная композиция для получения белого света, возбуждаемая синим светодиодом //Т. К. Лазарева, Т.И. Андреева, В.С. Осипчик; 10.12.10.

3. High Performance Flexible Phosphor Sheet [Electronicresource] // Phosphor Tech Corporation: <http://www.phosphortech.com/RadiantFlex.php>.07.05.21.

4. Пат. 22052 Респ. Беларусь, МПК С30В 29/28. Способ получения наноструктурированного порошка иттрий-алюминиевого граната, легированного церием // О.В. Давыдова, Н.Е. Дробышевская, Е.Н. Подденежный, А.А. Бойко; 30.08.18.

5. Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. № 1. С. 26–36.

НЕКОВАЛЕНТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КРИСТАЛЛАХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Бокач Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Супрамолекулярная сборка с участием комплексов металлов находит применение в самых разных областях, от катализа до материаловедения, фотофизики и биоорганической химии. По сравнению с органическими соединениями, комплексы металлов как правило имеют большее количество центров, способных образовывать нековалентные взаимодействия. Наличие нескольких центров взаимодействия усложняет контроль за образованием супрамолекулярных агрегатов, но в то же время такое разнообразие открывает более широкие возможности для тонкой настройки целевых структур и, в конечном итоге, свойств.

Нековалентные взаимодействия с участием комплексов металлов можно разделить на две условные большие группы – в первой в роли центров нековалентных взаимодействий выступают атомы или группы атомов неметаллов из состава лигандов, во второй в образовании контактов участвует непосредственно металлоцентр. Первая группа нековалентных взаимодействий более многочисленна благодаря большему количеству участвующих атомов и большей стерической доступности центров взаимодействия. Такие контакты с участием лигандов часто являются структуроопределяющими для строения комплекса или его аддуктов в твердой фазе. Группа контактов с участием металлоцентра представлена в меньшей степени, но и она достаточно разнообразна и может быть подразделена на металлофильные взаимодействия, семикоординацию, водородную связь, галогенную связь, анагостические и агостические взаимодействия, металл–π контакты и др.

В докладе будут обсуждаться особенности строения комплексов переходных металлов и их аддуктов с различными донорами галогенной связи. Галогенная связь, представляющая собой вид притягивающего нековалентного взаимодействия между электрофильной областью атома галогена (σ-дыркой) и нуклеофильной областью той же или иной молекулы, выбрана для рассмотрения как активно изучающееся в последние десятилетия явление. Особое внимание будет уделено следующим моментам:

1. Целенаправленный выбор комплексов для создания необычных типов галогенных связей, влияние строения комплекса на возможность появления тех или иных нековалентных взаимодействий;

2. Образование необычных несимметричных бифуркатных галогенных связей $I \cdots (N, O)$ в аддуктах нитрогуанидинатных комплексов никеля (II) с донорами галогенной связи [1];