

## Структурообразование в образцах оксида висмута при воздействии синхротронного излучения

*П.О. Шалаев<sup>1</sup>, Л.И. Квеглис<sup>1</sup>, В.П. Жереб<sup>1</sup>, Г.С. Бектасова<sup>2</sup>, Т.В. Бермешев<sup>1</sup>, Н.И. Разумов<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет (Красноярск, Россия)

<sup>2</sup>Восточно-Казахстанский университет им. С. Аманжолова (Усть-Каменогорск, Казахстан)

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, Россия)

## Structure Formation in Samples of Bismuth Oxide under External Exposure

*P.O. Shalaev<sup>1</sup>, L.I. Kveglis<sup>1</sup>, V.P. Zhereb<sup>1</sup>, G.S. Bektasova<sup>2</sup>, T.V. Bermeshev<sup>1</sup>, N.I. Razumov<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Siberian Federal University (Krasnoyarsk, Russia)

<sup>2</sup>Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan)

<sup>3</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Исследованы образцы фазы  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , известной как твердый электролит, имеющий очень высокую ионную проводимость. В данной работе исследуется структурообразование, вызванное воздействием синхротронного излучения (СИ), направленного на поверхность кристалла  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . СИ отличается от излучения, получаемого от других источников, широким спектральным диапазоном (от инфракрасного до жесткого рентгеновского) и высокой интенсивностью. В процессе этого воздействия были получены дифракционные картины, расшифровке которых посвящена работа. Выявлен полиморфизм, возникающий в образце  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при воздействии СИ как пример неравновесного фазового перехода. В сложных соединениях процессы перераспределения растворенных атомов в развивающихся микроструктурах пока непонятны, в связи с тем что при облучении возможно радиационно-усиленное фазообразование. Обнаруженная на дифракционных картинах текстура может быть результатом ударно-волновой нагрузки, поступающей от СИ. Этот процесс возникает из набора оптических фононов с разными длинами волн. При сильном электрон-фононном взаимодействии создаются деформации кристаллической решетки, приводящие к смещению атомов, которые удалось зафиксировать при расшифровке дифракционных картин.

**Ключевые слова:** оксид висмута, дифракционные исследования, полиморфизм, синхротронное излучение, ударно-волновое нагружение.

In this work, samples of the  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  phase are investigated. This phase is known as a solid electrolyte and has a very high ionic conductivity. The investigated structure formation is caused by synchrotron radiation (SR) directed to the surface of a  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  crystal. SR differs from radiation received from other sources in its wide spectral range (from infrared to hard X-ray) and high intensity. Diffraction patterns obtained during the exposure process are decoded and studied in this work. The study reveals the polymorphism that forms a phase sample of  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  under the action of SR as an example of a nonequilibrium transition. In complex compounds, the processes of redistribution of elements in the composition of microstructures are not yet understood due to the fact that radiation-enhanced phase formation is possible during irradiation. The texture found in the diffraction pattern can be explained as the result of the shock-wave load coming from the SR.

This process arises from a collection of optical phonons with different wavelengths. Deformations of the crystal lattice are created under a strong electron-phonon interaction. It leads to a displacement of atoms which is recorded during the decoding of the diffraction patterns.

**Keywords:** bismuth oxide, shock-wave loading, diffraction studies, polymorphism, synchrotron radiation.

**Введение**

Оксид висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  обладает уникальным сочетанием химических и физических свойств, что обеспечивает его широкое применение при создании газовых сенсоров, антиотражающих покрытий, фотоэлектрических батарей, топливных элементов, оптоэлектронных устройств и т.д. [1–3]. Последнее время интерес к  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  возрос из-за возможности использовать его в качестве фотокатализатора видимого диапазона [2]. Кроме высокой эффективности, преимуществом фотокатализатора на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  является его безопасность, поскольку он считается нетоксичным и неканцерогенным. Число работ, посвященных методам синтеза и исследованию фотокаталитических свойств оксида висмута различного фазового состава и морфологии, неуклонно растет.

Термически активированный переход метастабильных кристаллических фаз в состояние стабильного равновесия любопытен с различных точек зрения. Необратимый распад энергонасыщенного состояния может протекать как мартенситное превращение, но может лимитироваться диффузией. В зависимости от характера перехода могут изменяться свойства продуктов превращения. Сведения, касающиеся интервалов устойчивости метастабильных состояний как при термическом, так и при других, не тепловых, формах воздействия, представляют большой интерес.

Известно о существовании многочисленных полиморфных модификаций оксида висмута (III): стабильных  $\alpha$ - (моноклинная,  $P21c$ ) и  $\delta$ - (высокотемпературная, кубическая гранецентрированная,  $Fm\bar{3}m$ ) фаз, а также метастабильных  $\beta$ - (тетрагональная,  $P4b2$ ),  $\gamma$ - (кубическая, объемноцентрированная,  $I23$ ) и  $\epsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (орторомбическая,  $Pbnb$ ) [1].  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  существует вплоть до температуры 730 °С, при которой переходит в  $\delta$ -фазу. Последняя остается стабильной до температуры плавления оксида висмута — 825 °С. При охлаждении из расплава первой кристаллизуется  $\delta$ -фаза, которая последовательно превращается в  $\beta$ - и  $\alpha$ -фазу при 650 °С и 540 °С соответственно, или в  $\gamma$ - и  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при 640 °С и 540 °С. Также в зависимости от условий может наблюдаться переход  $\delta \rightarrow \alpha$  (при 640 °С) без образования промежуточных метастабильных модификаций или  $\delta \rightarrow \gamma$  превращение с сохранением  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до комнатной температуры.

Влияние как на макроструктуру материала, так и на механизм перехода метастабильного соединения в стабильное состояние может оказывать и давление электромагнитных волн, подобно ударно-волновому нагружению (УВН) [3].

Так как некоторые висмутосодержащие оксидные соединения представляют из себя пьезо- и сегнетоэлектрики, важно выяснить возможность воздействия давления электромагнитных волн на их поляризацию.

Известно [4, 5], что облучение материалов высокоинтенсивным электромагнитным излучением может создавать градиенты энергии в облучаемом материале,

что приводит к возбуждению отдельных атомов материала и созданию в этом материале градиента плотности и может интерпретироваться как ударная волна. Кроме того, электромагнитное излучение оказывает давление на облучаемый материал, что также может создавать градиенты энергии и плотности в этом материале. Это является следствием того, что электромагнитное излучение, как и любой материальный объект, обладающий энергией  $E$  и движущийся со скоростью  $v$ , также обладает импульсом  $p = Ev/c^2$ .

Задача данного исследования — сделать анализ изменений дифракционных картин, полученных в процессе облучения образцов  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  синхротронным излучением.

**Материалы и методы исследования**

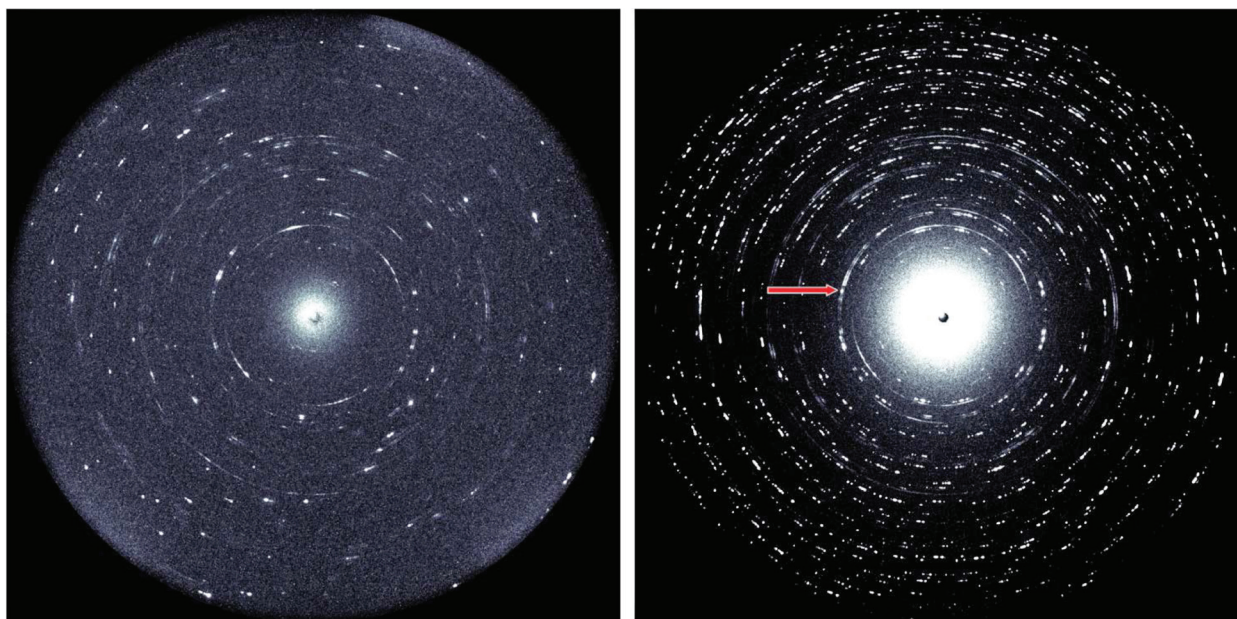
В данной работе исследуется структурообразование, вызванное потоком электромагнитных волн высокоинтенсивного синхротронного излучения рентгеновского спектра с установки ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН [6], направленного на поверхность кристалла  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . При помощи монохроматоров можно выделить из широкого спектра излучение с требуемыми параметрами.

Одновременно с облучением в этом же СИ была получена серия дифракционных картин на экспериментальной станции «Дифрактометрия при энергии квантов 33–34 кэВ» Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения при ИЯФ СО РАН [6]. Энергия фотонов СИ составляла 33–34 кэВ, мощность излучения 6 мВт, время экспозиции 300 с.

**Результаты и их обсуждение**

На рисунке приведены дифракционные картины образца  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , снятые во время облучения СИ в разных режимах. На рисунке а приведена дифрактограмма, полученная в стационарных условиях, а на рисунке б — дифрактограмма, полученная методом качания образца на 30° за 300 секунд.

Расшифровка дифрактограмм производилась с использованием таблиц ASTM [7]. Результаты расшифровки представлены в таблице (см. стр. 71). На рисунке б отчетливо видны точечные рефлексии, свидетельствующие о появлении зародышей новой фазы, возникшей в процессе облучения и качания образца. Рефлексы, полученные от кристаллитов фаз, присутствующих в образце, имеют форму дуги. Рефлексы, полученные от зародышей новых фаз, возникших в процессе облучения СИ и качания, имеют форму точек. Скорость роста зародышей кристаллитов новых фаз меньше, чем скорость качания, поэтому рефлексы от этих фаз не успевают сформировать дуги. На рисунке б стрелка указывает на эволюцию кристаллических структур: точка находится по соседству с расщепленными на два кольца рефлексиями. В зоне расщепления мы видим смещения рефлексии не только по радиусу, но и по углам. Все перечисленные в таблице фазы испытывают подобную трансформацию.



а

б

Дифракционная картина образца  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , снятая во время облучения СИ: а — в стационарных условиях; б — полученная методом качания образца на  $30^\circ$  за 300 секунд

Структуры, выявленные в образце  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при расшифровке дифракционных картин

Номера карточек	Тип решетки
27-51	Sys. Cubic S.G. $\text{Im}\bar{3}\text{m}$
27-49	Sys. Tetragonal S.G. $\text{I4}/\text{mmm}$
16-654	Sys. Cubic S.G. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
18-244	Sys. Tetragonal S.G. $\text{P-4b2}$
27-50	Sys. Tetragonal S.G. $\text{P-42}^1\text{c}$
27-52	Sys. Cubic S.G. $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$
29-236	Sys. Tetragonal S.G. $\text{P-4b2}$
41-1449	Sys. Monoclinic S.G. $\text{P2}^1/\text{b}$
26-214	Sys. Cubic S.G. $\text{Im}\bar{3}\text{m}$
5-519	Sys. Rhombohedral S.G. $\text{R-3m}$
27-54	Sys. Rhombohedral S.G. $\text{R}\bar{3}\text{m}$

Таким образом, приходим к заключению, что под влиянием СИ происходит образование новых фаз за счет смещения атомов. СИ перемещает и поляризует не только легкие атомы кислорода, но и тяжелые атомы висмута. Кооперативные смещения атомов происходят бездиффузионным путем с нулевой энергией активации. Такое возможно, так как СИ инициирует процесс фазового старения. При этом формируются кристаллиты, которые имеют вытянутую форму, и их появление когерентно согласованно. Это следует из регулярного взаимного расположения точечных рефлексов на дифрактограмме [8]. Такую регулярность обеспечивает действие волн пластической деформации, возникающих при взаимодействии фотонов высоких энергий (33–34 кэВ, с длиной волны 0,03685 нм) с кристаллитами  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Волны пласти-

ческой деформации зарождаются при преобразовании фотонов в фононы [9].

В условиях пластической деформации, возникающей под воздействием давления СИ, возможен процесс поляризации  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Ориентационная поляризуемость может возникать благодаря УВН, создаваемому давлением электромагнитных волн с энергией 34 кэВ. Эта энергия поглощается кристаллической решеткой, и зарождается поток фононов с энергией  $54 \cdot 10^{-16}$  Дж и частотой  $\nu = 8 \cdot 10^{18}$  Гц. Для переключения химической связи и дальнейшего смещения атома достаточно частоты  $10^{-13}$  Гц [5].

#### Выводы

1. Обнаружены изменения фазового состава после ударного волнового нагружения (УВН) исходных оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

2. Продемонстрирован полиморфизм, возникающий при УВН образца  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в условиях облучения электронами синхротронной установки.

Авторы благодарят старшего научного сотрудника Института ядерной физики СО РАН Алексея

Игоревича Анчарова за проведение исследований на экспериментальной станции «Дифрактометрия при энергии квантов 33-34 кэВ» Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения при ИЯФ СО РАН.

### Библиографический список

1. Cornei N., Tancret N., Abraham F., Mentré O. New  $\epsilon$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Metastable Polymorph // *Inorganic Chemistry*. 2006. Vol. 45 (13). DOI: <https://doi.org/10.1021/ic0605221>.
2. Wu Y., Lu G. The roles of density-tunable surface oxygen vacancy over bouquet-like  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in enhancing photocatalytic activity // *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014. Vol. 16. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CP54461C>.
3. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутосодержащих системах : монография. М., 2003.
4. Colin D. Sonnichsen, Dallas P. Strandell, Patrick J. Brosseau and Patanjali Kambhampati. Polaronic quantum confinement in bulk  $\text{CsPbBr}_3$  perovskite crystals revealed by state-resolved pump/probe spectroscopy // *Phys. Rev. Research*. 3. Vol. 3. Iss. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevResearch.3.023147>.
5. Гуревич А.Г. Физика твердого тела : учеб. пособие для студентов физ. спец. ун-тов и техн. ун-тов / Физ.-техн. ин-т им. А.Ф. Иоффе РАН. СПб., 2004.
6. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V. M. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. Volume 470, Issues 1–2, 1 September 20013. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01029-4](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01029-4).
7. International Center of Diffraction Data // 12 Campus Boulevard Newtown Square, PA 19073-3273 USA // [www.icdd.com](http://www.icdd.com) (дата обращения 15.02.2021).
8. Квеглис Л.И. Физика металлов как основа создания металлических наноматериалов : уч. пособие. Красноярск, 2019.
9. Панин В.Е., Панин А.В., Перевалова О. Б., Шугуров А.Р. Мезоскопические структурные состояния на наномасштабном уровне в поверхностных слоях титана и его сплава  $\text{Ti-6Al-4V}$ , создаваемые ультразвуковой и электронно-пучковой обработкой. // *Физическая мезомеханика*. 2018. Т. 21. № 5. DOI: [10.24411/1683-805X-2018-15001](https://doi.org/10.24411/1683-805X-2018-15001).