

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Галлямов Эльдар Маратович

**Сложнозамещённые в катионной части сегнетоэлектрики типа
бета-трикальцийфосфата**

Специальность 1.4.15. Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 2026

Диссертация подготовлена на кафедре химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

**Научный
руководитель**

Лазорьяк Богдан Иосипович,
доктор химических наук, профессор

**Официальные
оппоненты**

Гавричев Константин Сергеевич,
*доктор химических наук,
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С.Курнакова Российской академии наук,
лаборатория термического анализа и
калориметрии, главный научный сотрудник*

Макарова Ирина Павловна,
*доктор физико-математических наук,
Отделение «Институт кристаллографии
им. А.В.Шубникова» Курчатовского комплекса
кристаллографии и фотоники Национального
исследовательского центра «Курчатовский
институт», лаборатория рентгеновских методов
анализа и синхротронного излучения, ведущий
научный сотрудник*

Казаков Сергей Михайлович,
*кандидат химических наук,
Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
Межкафедральная научно-исследовательская
лаборатория фундаментальных исследований
проблем получения алюминия, старший научный
сотрудник*

Защита диссертации состоится «27» октября 2026 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, химический факультет, аудитория 446.

E-mail: klimashinaes@my.msu.ru (Климашина Е. С., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.8).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М. В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/4047>

Автореферат разослан «__» сентября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Е.С. Климашина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. Сложные фосфаты и ванадаты кальция и стронция в сочетании с различными трехвалентными замещающими катионами, имеющие состав вида $A_9B(VO_4)_7$ или $A_9B(PO_4)_7$ (где $A = Ca, Sr$; $B = \text{кат (III)}$), вызывают повышенный интерес благодаря своим важным для приложений перспективным свойствам. Искомая полифункциональность обеспечивается закономерностями регулируемой структуры синтетических аналогов природного минерала витлокита ($Ca_{18.19}Mg_{1.17}Fe_{0.83}H_{1.62}(PO_4)_{14}$), каковыми часто являются подобные соединения. Закономерно, что такие материалы, изоструктурные β -трикальцийфосфату (β -ТКФ), в последние десятилетия интенсивно исследуются, демонстрируя востребованные сегнетоэлектрические, люминесцентные, нелинейно-оптические, ионопроводящие, каталитические, электрохимические, биоактивные и антибактериальные свойства.

Поэтому направленный синтез сложных ванадатов и фосфатов Ca и Sr с оптимизируемыми характеристиками важен для таких направлений прикладной науки, как создание различных источников света, устройств нелинейной и интегральной оптики, рабочих тел лазеров, детекторов температуры, маркеров для биомедицины и криминалистики, зондов для биовизуализации, чернил для защиты от подделок, материалов фотовольтаики, акустооптики, пигментов, (фото)катализаторов, тканеинженерных каркасов, электрохимических устройств и т.п. В полной мере основные механизмы взаимосвязи состава, структуры и свойств подобных соединений пока не установлены, особенно для сложных ванадатов Sr (отметим, что фосфаты Ca в несколько большей степени изучены).

Это дает основания утверждать, что сохраняется актуальность проведения систематических синтезов сложных Sr/Ca ванадатов и фосфатов при использовании широкого спектра замещающих катионов для контролируемой вариации заселенности конкретных кристаллографических позиций в сочетании с тестированием границ существования твердых растворов и подробным анализом характеристик.

Целью данной работы являлось получение новых сложных ванадатов и фосфатов Ca и Sr с полифункциональными свойствами, анализ комплекса их характеристик, выявление общих закономерностей парадигмы материаловедения.

Для реализации этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Отработка воспроизводимой методологии направленного синтеза соединений со структурой типа β -ТКФ и замещениями Ba, Pb, In, Yb, Mn, Zn, Na, La и Eu.
2. Определение областей существования твердых растворов при катионных замещениях. Исследование рентгенографических, нелинейно-оптических, диэлектрических, проводящих, термических и люминесцентных свойств синтезированных фаз.

3. Установление распределения катионов по позициям кристаллической структуры.
4. Выявление взаимосвязи состав-структура-свойства, включая влияние катионных замещений, на примере синтезированных новых соединений и твердых растворов.

Научная новизна. Впервые получен ряд веществ, синтез которых ранее не описан в литературе, в частности это включало сложные ванадаты Ca/Sr-редкоземельных элементов с добавлением Ba, Pb, In. Для этих новых веществ впервые проведен анализ комплекса их функциональных характеристик. В частности, на примере системы $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ обнаружена необычная и ранее не описанная закономерность изменения люминесцентных свойств при вариации степени катионного замещения, которая состоит в первоначальном линейном росте интенсивности люминесценции в ряду от незамещенных образцов до образцов промежуточных степеней замещения и таком же последующем линейном падении интенсивности люминесценции при возрастании степени замещения от промежуточной до максимальной. Установлено, что сигнал генерации второй оптической гармоники (ГВГ), как правило, слабо зависит от размера катионов, но существенно зависит от наличия катионов с неподеленной парой электронов. Также удалось продемонстрировать, что температура фазового перехода систематически уменьшается по мере увеличения содержания крупных катионов, которое сопровождается увеличением параметров решетки. На примере новых синтезированных систем подтвержден вывод об облегченном перевороте ванадиевого тетраэдра в ходе сегнетоэлектрического фазового перехода для этих соединений в присутствии крупных катионов. Установлено, что на ионный транспорт, помимо общего размера ячейки, дополнительно и в существенно большей степени влияет блокировка транспортных каналов замещающими катионами.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты работы могут быть востребованы при получении новых материалов с настраиваемыми функциональными свойствами. Достигнутое в работе снижение температуры фазового перехода для некоторых из полученных сегнетоэлектриков открывает перспективы выращивания и поляризации монокристаллов на их основе (что также проиллюстрировано в работе) для последующего использования в качестве элементов пьезоманипуляторов, акустооптических преобразователей, рабочих тел лазеров, удвоителей частоты, пьезоэлектрических детекторов и других материалов для высокотехнологичных устройств. Поскольку в работе систематически получен и проанализирован набор соединений различного состава со структурой витлокита, удалось выявить ряд общих закономерностей, которые целесообразно проанализировать с привлечением теоретических моделей, а также осветить в учебном процессе. В частности, эти материалы могут войти в учебные пособия и читаемые курсы лекций химического профиля по химии твердого тела.

Пополнена база данных структур неорганических кристаллов впервые синтезированными и ранее не описанными соединениями (ICSD).

Методология и методы исследования. В работе получены сложные ванадаты и фосфаты Ca и Sr с различными заместителями высокотемпературным твердофазным *методом синтеза* и систематически изучено изменение их свойств при контролируемой вариации катионного состава с использованием таких *методов исследования* как рентгенофазовый анализ (РФА), люминесцентная спектроскопия, детектирование сигнала ГВГ, диэлектрическая спектроскопия (ДС), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДРС), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Личный вклад автора. Автором был самостоятельно выполнен анализ литературы по теме исследования, что позволило обосновать цель работы, поставить решаемые задачи и спланировать эксперименты совместно с научным руководителем и коллегами по лаборатории. Автор самостоятельно синтезировал все образцы, исследованные в ходе работы, а также формировал из них керамику. Автор самостоятельно непосредственно получал дифрактограммы со стандартными временами накопления для всех исследованных в работе образцов, а также проводил их анализ по методу Ле Бейля. Дифрактограммы с увеличенными временами накопления были записаны в ходе совместных работ с лабораторией арктической минералогии Кольского научного центра. Анализ дифрактограмм с целью уточнения структуры по Ритвельду автор проводил под методологическим руководством или совместно с коллегами по лаборатории. Автор принимал непосредственное участие в экспериментах и интерпретировал получаемые результаты в рамках совместных с коллегами по лаборатории и химическому факультету исследований полученных образцов методами ДСК, детектирования сигнала ГВГ, ДС. Автор готовил материалы для роста монокристалла, который был осуществлен в рамках совместных работ. Автор готовил образцы для анализа и интерпретировал получаемые результаты в рамках совместных с коллегами по химическому факультету исследований методами люминесцентной спектроскопии при комнатной и пониженной температуре, СЭМ ЭДРС, ИСП-АЭС. Также автор участвовал в написании текстов всех статей, опубликованных по результатам работы, включая систематизацию данных, подготовку и представление графического материала, его интерпретацию и описание в тексте, формулировку заключений и выводов относительно выявленных закономерностей, внесение исправлений в рукописи в соответствии с замечаниями рецензентов и т.п. Автор был ответственным исполнителем в проекте РНФ 24-23-00061, а также исполнителем и соавтором отчета для проекта РНФ 24-13-00148.

Положения, выносимые на защиту:

1. Области существования синтезированных твердых растворов со структурой типа β -ТКФ (пр. гр. $R\bar{3}c$) и распределение катионов по

позициям, выявленные по результатам исследований. Катионы Sr^{2+} и Ba^{2+} локализованы преимущественно в позицию МЗ, что влияет на ионный транспорт.

2. При замещении более крупными катионами в синтезированных составах со свинцом сигнал ГВГ возрастает, в составах без свинца сигнал не меняется или уменьшается.
3. В синтезированных твердых растворах наблюдается фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик ($R3c \leftrightarrow R\bar{3}c$), температура которого понижается при введении в структуру более крупных катионов. Понижение температуры перехода связано с увеличением элементарной ячейки, что облегчает переворот половины тетраэдров VO_4 в анионной части структуры.
4. Введение крупных катионов заметно изменяет люминесцентные свойства. В $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$ наблюдается максимум интенсивности люминесценции для состава с $x = 4.5$, что связано с максимальным разупорядочением структуры. Интенсивность фотолюминесценции при возбуждении 465 нм выше (в 4 раза) по сравнению с 395 нм. Спектры демонстрируют ультраузкое интенсивное красное излучение.
5. Механизм фазового перехода, который связан с поворотом тетраэдров VO_4 на 60° и незначительным смещением катионов в решетке, выявленный на основе анализа структуры $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$, нелинейно-оптических и диэлектрических свойств. Ионная проводимость имеет изотропный характер.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных заключений и выводов обеспечивается использованием современного оборудования и программного обеспечения, а также применением комплекса методик анализа, результаты которых оказывались внутренне непротиворечивыми и согласованными как друг с другом, так и с литературными данными, описанными для близких или сходных систем. Эксперименты повторялись многократно, при этом была отмечена высокая воспроизводимость всех результатов, вошедших в диссертацию. Результаты диссертации прошли экспертную оценку со стороны научного сообщества, поскольку многократно апробировались в докладах на российских и международных научных конференциях, а также были опубликованы в высокорейтинговых журналах по итогам строгих процедур рецензирования.

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В.Ломоносова по специальности и отрасли наук. Кроме того по результатам диссертации опубликовано 25 тезисов докладов, представленных на различных российских и международных конференциях.

Апробация работы. Результаты работы были представлены как соавторами, так и многократно лично автором, на следующих научных конференциях:

международной конференции «Ломоносов», г. Москва (2021, 2022, 2024), молодежной конференции АПНХ, Московская область, Красновидово (2021, 2022, 2023, 2024, 2025), всероссийской конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах», г. Махачкала (2021, 2025), международной конференции «РедМет», г. Москва (2021, 2022, 2024, 2026), конференции БМФ, Улан-Удэ – Байкал (2022, 2025), конференции молодых ученых по общей и неорганической химии, г. Москва (2023), национальной кристаллохимической конференции, г. Нальчик (2024), Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2024).

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 134 страницах, содержит 39 рисунков, 31 таблицу, 266 источников в списке литературы. Работа состоит из введения, 6 глав (литературный обзор, экспериментальная часть, 4 оригинальные главы), заключения, списка литературы, приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована новизна работы, ее актуальность, место в ряду других исследований, сформулированы цель и задачи.

В **Главе 1** "Литературный обзор" рассмотрено строение витлокитоподобных соединений, изложены результаты анализа фазовых равновесий для этих систем, построения фазовых диаграмм, исследований фазовых переходов, описаны различные материалы, имеющие отношение к направленности работы (главным образом, сложные ванадаты и фосфаты на основе Са и Sr), и обсуждены их свойства. В частности, рассмотрены материалы с нелинейно-оптическими свойствами и способностью к ГВГ, с ионопроводящими, люминесцентными свойствами, с эффектом самоудвоения частоты генерации (для использования в лазерной технике), с иными востребованными оптическими свойствами. По итогам аналитического обзора поставлена задача исследования.

В **Главе 2** "Экспериментальная часть" изложена методология работы. В частности, указаны условия систематически используемого в работе высокотемпературного твердофазного синтеза (включая материалы и реакции), описаны основные особенности проведенных экспериментов с использованием комплекса методов, что включало: РФА, ДС, люминесцентный анализ, измерение сигнала ГВГ, дифференциальный термический анализ (ДТА), ДСК, СЭМ ЭДРС, ИСП-АЭС.

В **Главе 3** изложены результаты исследования твердых растворов $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ [1].

Твердые растворы $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1.0$) получены твердофазным синтезом в закрытой камере с активированным углем. Отсутствие в спектрах люминесценции полос, характерных для Mn^{4+} , подтверждает эффективность восстановления марганца до степени окисления +2 в присутствии углерода.

РФА свидетельствует об образовании однофазных твердых растворов во всем исследованном диапазоне составов. Все дифракционные пики согласуются с эталонной структурой типа β -ТКФ (пр. гр. $R\bar{3}c$), примесные фазы не обнаружены (Рисунок 1а).

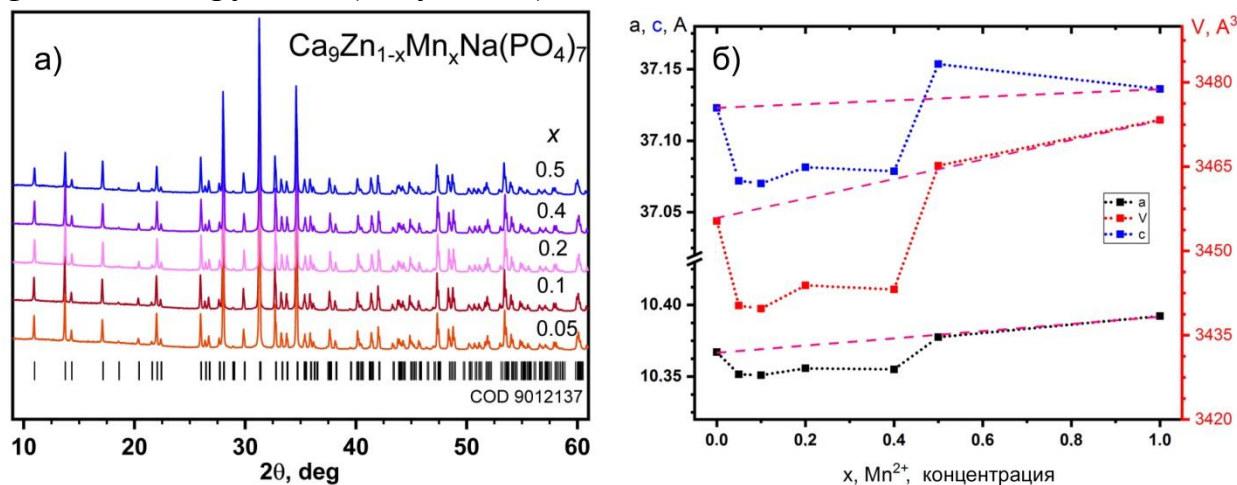


Рисунок 1. Слева (а): часть рентгенограммы $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, штрих-дифрактограмма для $\text{Ca}_{9.5}\text{Zn}(\text{PO}_4)_7$ (COD 9012137). Справа (б): зависимость параметров элементарной ячейки a , c , и объема V от степени замещения x .

Это позволяет утверждать, что ионы Mn^{2+} полностью встраиваются в решетку вплоть до состава $x = 1.0$. Уточнение структуры для составов $0.05 < x < 0.5$ показало, что ионы Mn^{2+} и Zn^{2+} статистически заселяют исключительно октаэдрическую позицию М5, при этом позиции М1–М3 остаются занятыми только кальцием. Параметры элементарной ячейки в целом демонстрируют тенденцию к росту с увеличением x (в частности, при $x \geq 0.5$), что связано с вхождением катионов Mn^{2+} с бóльшим ионным радиусом чем у Zn^{2+} . Однако, для составов с $0.05 \leq x \leq 0.4$ наблюдается отрицательное отклонение от закона Вегарда (Рисунок 1б). Это отклонение обусловлено симметризацией кислородных полиэдров в диапазоне составов до $x = 0.5$, что должно приводить к временному снижению параметров ячейки. При $x > 0.5$ возрастает анизотропия длин связей октаэдров М5, что свидетельствует о накоплении структурных дефектов, вызванных увеличением концентрации более крупных ионов Mn^{2+} и рассогласованием размеров с соответствующим ростом параметров ячейки.

Спектры фотолюминесценции при возбуждении на длине волны $\lambda = 406$ нм (Рисунок 2б) представляют собой широкую красную полосу, обусловленную $d-d$ -переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ ионов Mn^{2+} . Для образцов с низким содержанием марганца ($x \leq 0.2$) дополнительно наблюдаются полосы в области 500–600 нм, связанные с дефектами; их появление объясняется наибольшей неоднородностью локального окружения при малых степенях замещения, когда разница в размерах Mn^{2+} и Zn^{2+} проявляется наиболее резко (что также может давать вклад в отклонение от закона Вегарда, Рисунок 1б).

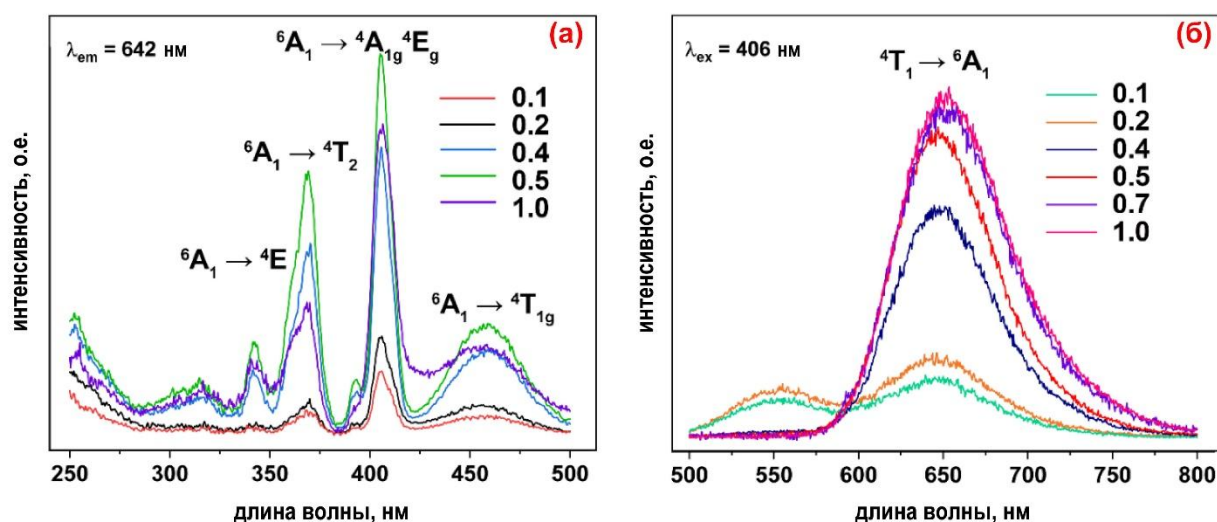


Рисунок 2. Спектры возбуждения и испускания фотолюминесценции для $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$.

По мере роста x статистическое усреднение распределения разных катионов по позиции М5 приводит к исчезновению этих полос, приписываемых дефектам. Интенсивность люминесценции возрастает с ростом x до составов с $x = 0.5$ – 0.7 . Для составов с $x > 0.7$ рост интенсивности замедляется (Рисунок 3а).

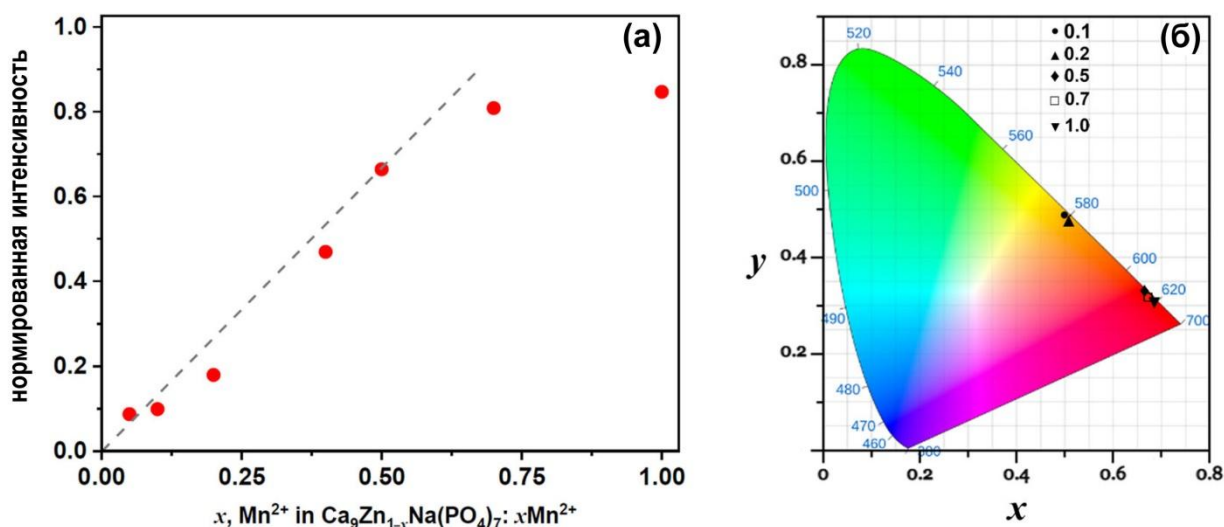


Рисунок 3. Зависимость интенсивности фотолюминесценции (а) и вычисленных координат цветности (б) образцов $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ (возбуждение на 406 нм) от содержания марганца.

Интенсивная люминесценция при возбуждении на 370, 403 и 450 нм (Рисунок 2а) свидетельствует о возможности эффективной накачки люминофоров как УФ-, так и синими светодиодами, что делает данные соединения перспективными для получения красной компоненты излучения в устройствах белого света. Координаты цветности относятся к красной области спектра (Рисунок 3б).

Таким образом, в системе $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ реализуется статистическое замещение Zn на Mn в позиции М5, причем критическим

фактором, определяющим как структурные особенности, так и люминесцентные свойства, является баланс между размерным рассогласованием катионов и дефектообразованием. Оптимальные люминесцентные характеристики достигаются вблизи состава с $x = 0.7$.

В **Главе 4** изложены результаты исследования твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$ [2]. Синтезирована серия с фиксированным содержанием Eu^{3+} и переменным соотношением Sr/Ca , а также соответствующая референсная матрица без Eu^{3+} .

Твердые растворы $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 9$) образуют непрерывный ряд изоморфных замещений со структурой типа β -ТКФ (Рисунок 4а). Замещение Ca^{2+} на более крупный Sr^{2+} закономерно увеличивает параметры и объем элементарной ячейки (Рисунок 4б): относительное изменение объема достигает $\sim 10\%$, что является весьма большим показателем для структур типа витлокиста.

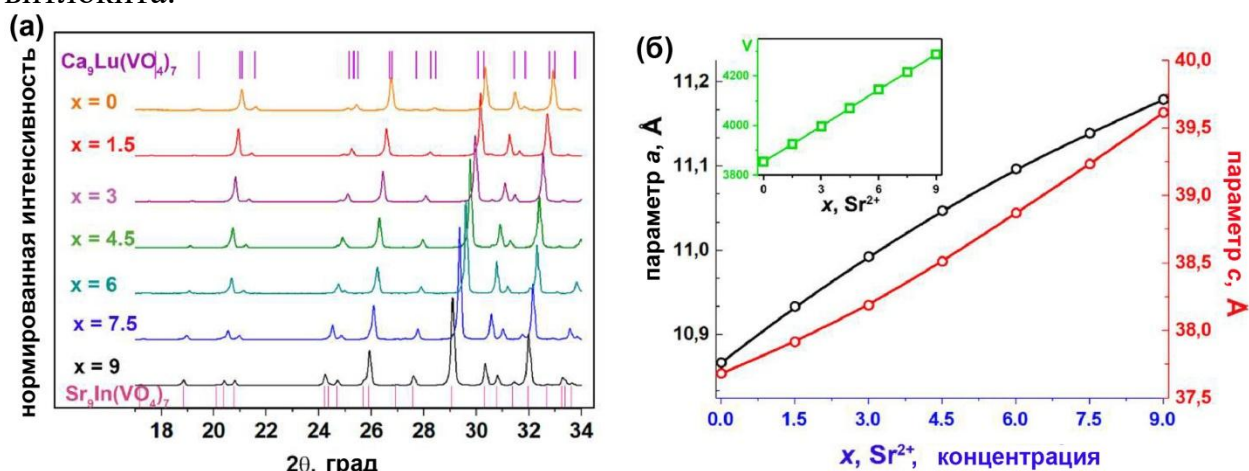


Рисунок 4. Участок рентгенограммы (а) для $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ и параметры ячейки (б) (на врезке для объема ячейки). Показаны отражения Брэгга для $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ (PDF-4 #00-056-1383) и $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{VO}_4)_7$ (COD 1525645).

Структурные данные свидетельствуют о преимущественном заселении позиции М3 катионами Sr^{2+} , тогда как Ca^{2+} локализуется преимущественно в позициях М1 и М2; при этом заполнение М1 и М2 изменяется почти линейно с ростом x , тогда как заселение М3 носит нелинейный характер (Рисунок 5).

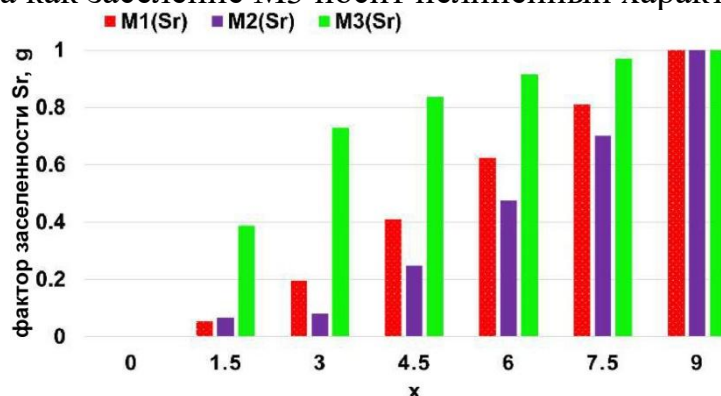


Рисунок 5. Распределение катионов Sr^{2+} по позициям М1, М2 и М3 в структурах $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ ($x = 3, 4.5$ и 7.5).

Увеличение объема ячейки приводит к возрастанию «рыхлости» структуры и снижению стерических препятствий для вращения тетраэдров VO_4 , что проявляется в закономерном понижении температур двух фазовых переходов T_1 и T_2 . (Рисунок 6).

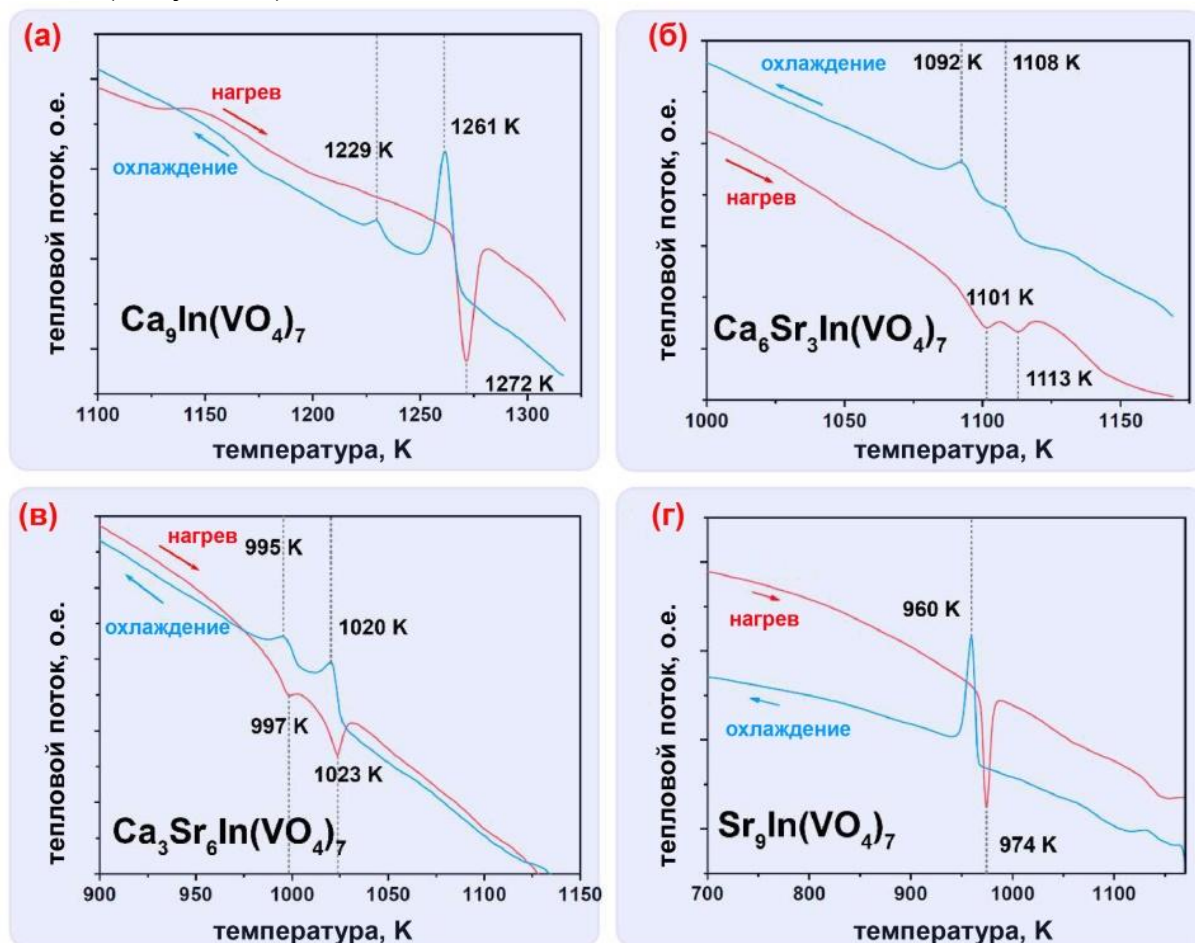


Рисунок 6. Фрагмент кривых ДТА нагрева и охлаждения для образцов $\text{Ca}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ (а), $\text{Ca}_6\text{Sr}_3\text{In}(\text{VO}_4)_7$ (б), $\text{Ca}_3\text{Sr}_6\text{In}(\text{VO}_4)_7$ (в), $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ (г). Скорость нагрева/охлаждения 10 K/мин.

Суммарное снижение температуры фазового перехода T_1 достигает ~300 K, что также является весьма большим показателем для данного структурного типа.

Данные анализа ГВГ и ДТА подтверждают наличие двух последовательных обратимых фазовых переходов, которые связаны с изменением симметрии.

Небольшие тепловые эффекты указывают на то, что структурные изменения при переходах не являются кардинальными: центросимметризация анионной подрешетки достигается вращением половины тетраэдров VO_4 , расположенных на тройной оси, тогда как катионная подрешетка претерпевает лишь малые смещения в пределах своих полиэдров.

Интенсивность сигнала ГВГ монотонно убывает с ростом x , а при нагреве исчезает выше T_2 , что согласуется с картиной сегнетоэлектрического фазового перехода (Рисунок 7).

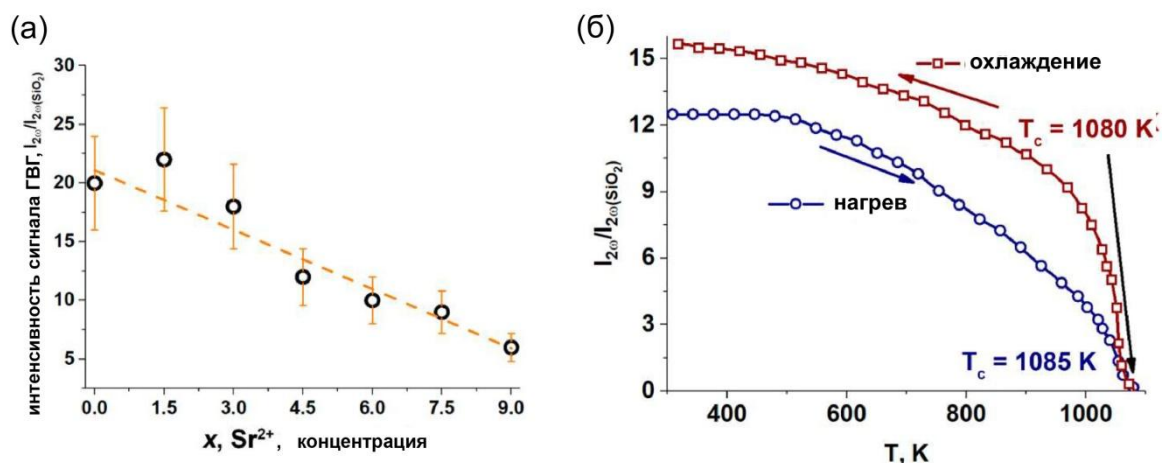


Рисунок 7. Слева (а): изменение сигнала ГВГ ($I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$) для $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ от степени замещения x . Справа (б): зависимость интенсивности сигнала ГВГ от температуры для образца $\text{Ca}_{4.5}\text{Sr}_{4.5}\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$.

Детектированное снижение энергии активации ионного транспорта с ростом x объясняется увеличением размеров каналов для миграции катионов; это позволяет предположить наличие ионной проводимости по Sr^{2+} в ванадатах типа витлокита, аналогично ранее описанной проводимости для Ca^{2+} и Pb^{2+} .

В спектрах фотолюминесценции Eu^{3+} в матрицах $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ доминирует сверхузкая красная полоса при ~ 614 нм, соответствующая электродипольному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; полуширина полосы составляет весьма малую величину ~ 5 нм. Интенсивность других переходов существенно ниже (Рисунок 8б).

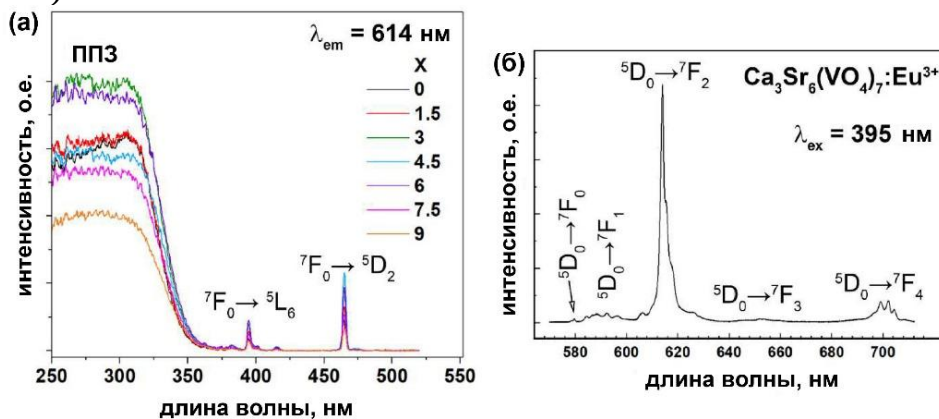


Рисунок 8. Спектры возбуждения при $\lambda_{\text{исп}} = 614$ нм (а) и испускания при $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (б) для образцов $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$ (а) и $\text{Ca}_3\text{Sr}_6\text{In}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ (б)

При этом возбуждение на $\lambda = 465$ нм дает примерно четырехкратное увеличение интенсивности люминесценции по сравнению с возбуждением на $\lambda = 395$ нм, что делает данные люминофоры перспективными для использования с промышленными InGaN-синими чипами (Рисунок 9). Интегральная интенсивность люминесценции демонстрирует линейный рост при вариации состава до $x = 4.5$, а затем аналогичное снижение при больших x (Рисунок 8а, 10а).

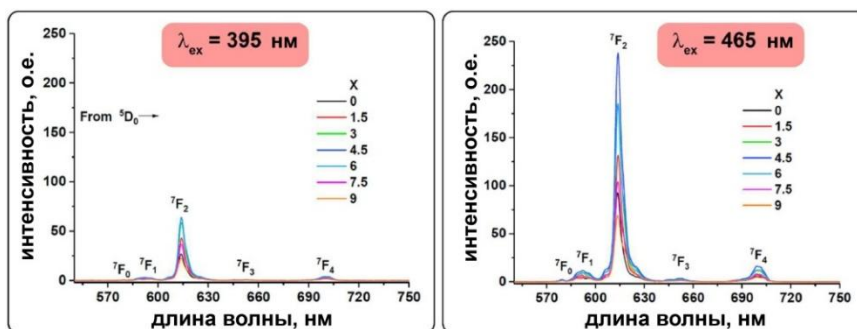


Рисунок 9. Спектр испускания для $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$ при возбуждении на 395 нм и 465 нм.

Параметром, характеризующим чистоту цвета, является коэффициент асимметрии R/O (соотношение красного и оранжевого излучения). Для образцов с $x = 1.5\text{--}6.0$ значения R/O достигают 12.3 (Рисунок 10б), что значительно превышает известные литературные данные в плане чистоты цвета для Eu^{3+} -легированных ванадатов ($R/O \leq 8\text{--}9.5$).

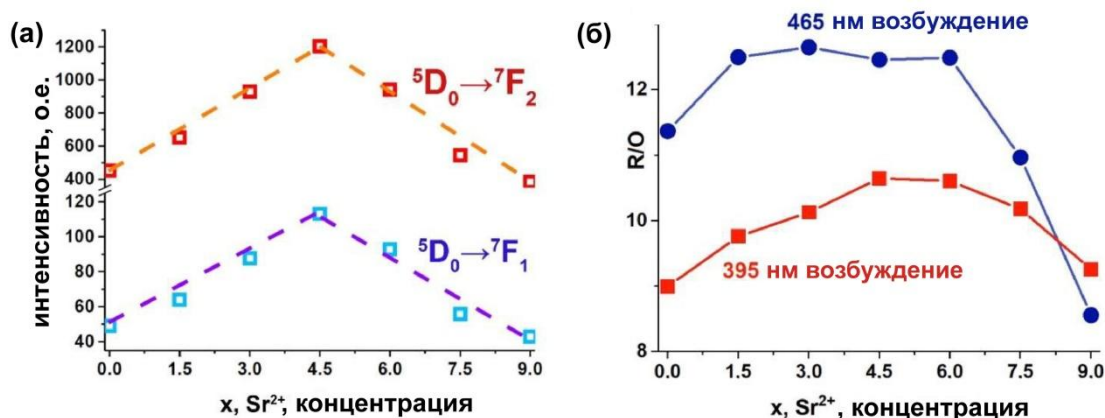


Рисунок 10. Изменение интегральной интенсивности переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ для $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7:1\%\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{\text{возб}} = 395$ нм (а); изменение отношения асимметрии R/O в $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7:1\%\text{Eu}^{3+}$, для спектров испускания при 395 и 465 нм возбуждении (б).

Высокое значение R/O указывает на выраженное понижение локальной симметрии окружения Eu^{3+} . Спектральный анализ полосы перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ показывает, что в $\text{Ca}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ ионы Eu^{3+} распределены по трем кристаллографическим позициям (M1, M2, M3), тогда как в $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ они занимают единственную позицию. С ростом содержания Sr^{2+} в твердых растворах разупорядочение в локальном окружении Eu^{3+} усиливается вплоть до $x = 4.5$, где R/O достигает максимума, после чего при $x > 4.5$ значение R/O резко снижается (Рисунок 10б).

Наблюдаемая корреляция R/O с составом указывает на то, что определяющим фактором является степень искажения полиэдров Eu^{3+} . Максимальное искажение (и, соответственно, максимальное снятие запрета на f-f-переходы) достигается при $x = 4.5$, когда концентрации Ca^{2+} и Sr^{2+} равны и число возможных конфигураций распределения замещающих катионов во второй координационной сфере максимально. Именно это приводит к максимальной интенсивности люминесценции для состава $\text{Ca}_{4.5}\text{Sr}_{4.5}\text{In}(\text{VO}_4)_7$,

который можно рассматривать как наиболее перспективный для применения в светодиодах.

В **Главе 5** изложены результаты исследования образцов $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{R}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{In}, \text{Yb}$), далее обозначаемые как SBIV и SBYV соответственно [3]. Границы однофазных областей составляют $x = 1.75$ для SBIV и $x = 2.0$ для SBYV (Рисунок 11).

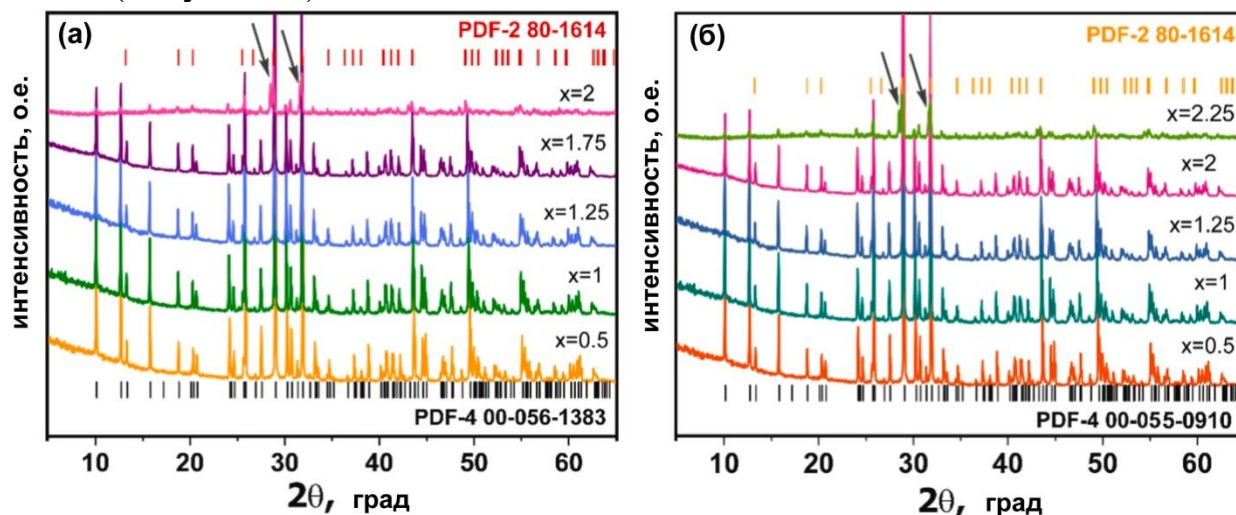


Рисунок 11. Рентгенограммы $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{R}(\text{VO}_4)_7$, $\text{R} = \text{In}$ (а) и $\text{R} = \text{Yb}$ (б). Показаны отражения Брэгга-Вульфа для $\text{Sr}_9\text{In}(\text{VO}_4)_7$ (PDF-4, №00-056-1383), $\text{Sr}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ (PDF-4, №00-055-0910) и $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ (PDF-2, 80-1614).

Введение более крупных катионов Ba^{2+} вместо Sr^{2+} закономерно увеличивает параметры и объем элементарной ячейки, причем это увеличение носит линейный характер для обоих рядов систем (Рисунок 12).

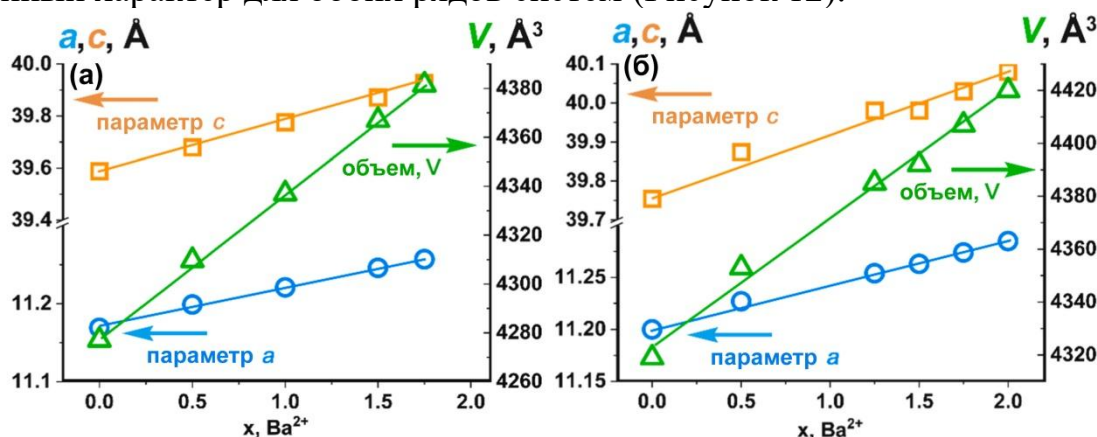


Рисунок 12. Параметры элементарной ячейки a , c и объем V в SBIV (а) и SBYV (б) при вариации x .

Уточнение структуры SBIV показывает, что позиция М5 полностью занята ионами In^{3+} , тогда как позиции М1–М3 совместно заселены Sr^{2+} и Ba^{2+} . Крупные катионы Ba^{2+} преимущественно локализуются в наиболее объемной позиции М3 (Рисунок 13), что согласуется с данными для других витлокитоподобных систем, например, при замещении Pb^{2+} или Sr^{2+} .

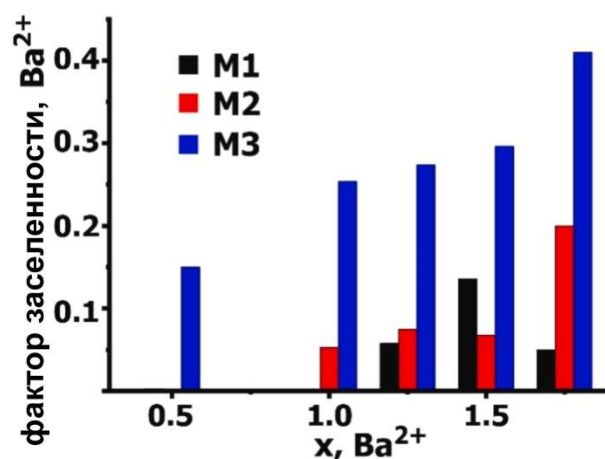


Рисунок 13. Заселение позиций структуры SBIV ионами Ba^{2+} .

Включение Ba^{2+} в позиции M2 и M3 увеличивает расстояния между вершинами кислорода в анионном окружении этих полиэдров (Рисунок 14).

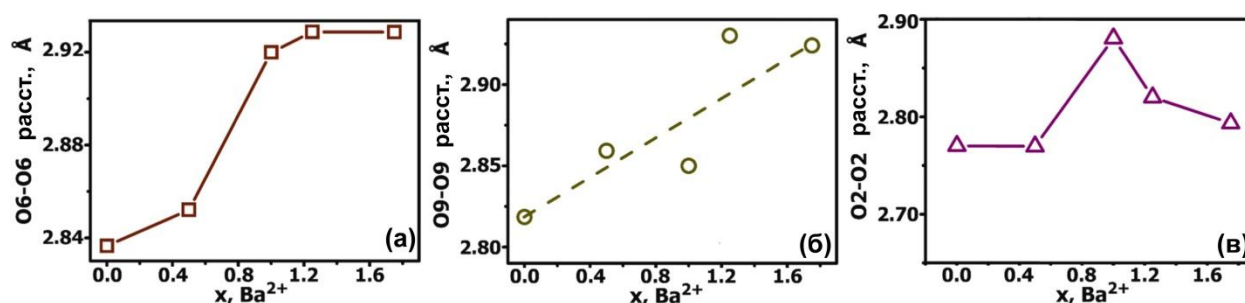


Рисунок 14. Расстояния между атомами кислорода в октаэдрах InO_6 (а, б) и тетраэдрах VIO_4 (в) в кристаллических структурах SBIV в зависимости от x .

Полиэдры вокруг позиции M5, расположенные между позициями M1 и M2, также увеличиваются в размере с ростом x , несмотря на то, что M5 не заселяется Ba^{2+} . Это указывает на опосредованное влияние замещения на геометрию соседних структурных фрагментов. В то же время тетраэдры VIO_4 вблизи M3 демонстрируют немонотонное поведение: их размер возрастает до $x = 1.0$, а затем возвращается к исходному при дальнейшем увеличении x . Такое различие в концентрационных зависимостях для октаэдров $M5O_6$ (монотонное расширение) и тетраэдров VIO_4 (немонотонное поведение с максимумом) обусловлено, с одной стороны, монотонным встраиванием Ba^{2+} в решетку в целом, а с другой — началом заселения также и позиций M1 и M2 при $x=1$, что снимает возможные искажения структуры.

Все синтезированные образцы показали эффективность ГВГ, в 10–15 раз превышающую отклик стандартного кварцевого эталона. Сигнал ГВГ менялся незначительно при увеличении x .

Кривые ДСК для SBIV ($x = 1.5, 2$) выявляют два отчетливых эффекта в диапазоне 740–860 К, проявляющихся как в режиме нагрева (начало пиков 830 К и 790 К), так и в режиме охлаждения (начало пиков 850 К и 810 К), которые указывают на два обратимых фазовых перехода (Рисунок 15).

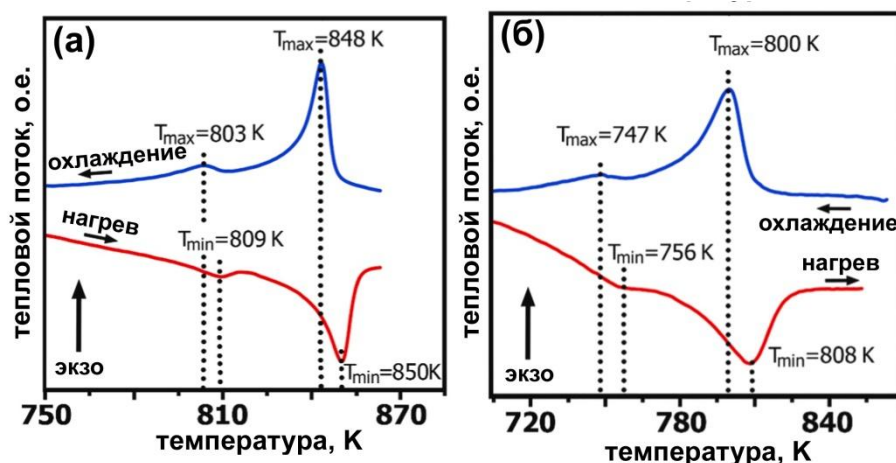


Рисунок 15. Кривые ДСК в режиме нагрева/ охлаждения для $Sr_{7.5}Ba_{1.5}Yb(VO_4)_7$ (а) и $Sr_7Ba_2Yb(VO_4)_7$ (б).

Первый (менее выраженный) переход при более низкой температуре соответствует точке, в которой сигнал ГВГ начинает уменьшаться. Второй переход совпадает с сегнетоэлектрическим-параэлектрическим фазовым переходом, что подтверждается диэлектрическими измерениями (Рисунок 16 а, б) и полным исчезновением сигнала ГВГ. Температура второго эффекта ДСК постепенно снижается с увеличением содержания Ba^{2+} (Рисунок 16 в, г). Включение катионов Ba^{2+} снижает температуры фазового перехода с 959 К до 826 К для SBIV и с 950 К до 800 К для SBYV.

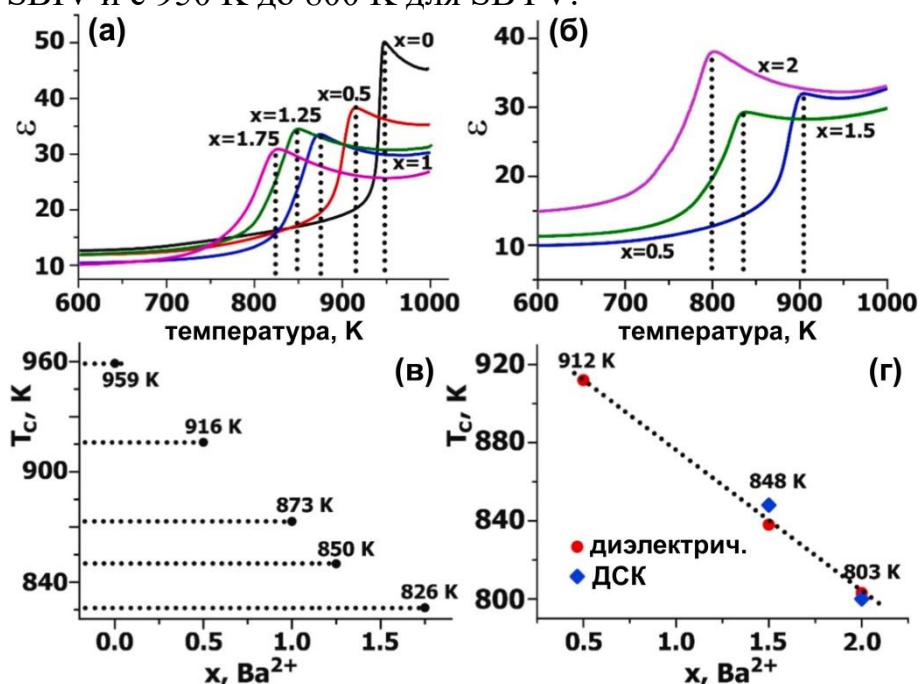


Рисунок 16. Температурная зависимость $\epsilon(T)$ для SBIV ($0 \leq x \leq 1.75$) (а) и SBYV ($0.5 \leq x \leq 2$) (б), сигнал на частоте 100 кГц. Зависимость температуры фазового перехода T_c от x для SBIV (в, ДС) и SBYV (г, ДС и ДСК).

Ионная проводимость σ_{bulk} снижается с ростом x для обеих систем, а энергия активации E_a растет. Наблюдаемые различия в проводимости связаны не с объемом ячейки, а с распределением катионов по позициям M1–M3 из-за разной электронной природы In^{3+} (p-элемент) и Yb^{3+} (f-элемент) при близких

радиусах. Заполнение позиций M1–M3 катионами Ba^{2+} блокирует основные пути миграции Sr^{2+} , что снижает σ_{bulk} и повышает E_a . При малых $x \leq 0.5$ блокировка частично компенсируется расширением решетки (увеличение сечений каналов), а также снижением температуры фазового перехода T_c , что облегчает вращение тетраэдров VO_4 . В итоге конкурируют два эффекта: структурное расширение (увеличивает проводимость) и блокировка каналов катионами Ba^{2+} (снижает). При $x > 0.5$ доминирует блокирующий эффект.

Также в рамках сопоставления были получены две сходные серии твердых растворов витлокитоподобных ванадатов Sr с Pb (вместо Ba) и теми же замещающими In и Yb: $Sr_{9-x}Pb_xIn(VO_4)_7$ (граница однофазности $x = 1.75$) и $Sr_{9-x}Pb_xYb(VO_4)_7$ (граница $x = 2$).

В обоих случаях замещение Sr^{2+} на более крупный Pb^{2+} закономерно увеличивает параметры ячейки и понижает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода (по результатам измерения сигнала ГВГ, ДС и ДСК).

Отмечены выраженные нелинейно-оптические свойства образцов с пр. гр. R3c (Рисунок 17).

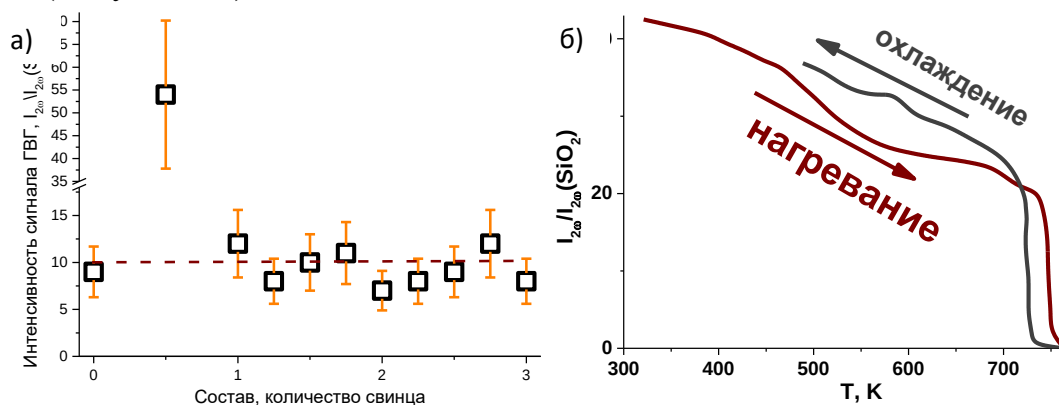


Рисунок 17. а) Отклик ГВГ для серии образцов $Sr_{9-x}Pb_xIn(VO_4)_7$, $x = 0-3$; б) Сигнал ГВГ при нагревании и охлаждении для образца $Sr_{6.25}Pb_{2.75}In(VO_4)_7$.

В **Главе 6** описаны результаты исследования образцов монокристалла $Ca_9La(VO_4)_7$, который ниже обозначен как CLVO [4]. Монокристалл был выращен методом Чохральского.

Кристаллическая структура CLVO была уточнена с использованием монокристаллических данных. Было установлено распределение катионов Ca^{2+} и La^{3+} по структурным позициям. Уточнение структуры показало, что позицию M5 занимают Ca^{2+} , а позиции M1–M3 заполняются статистически Ca^{2+} и La^{3+} .

При нагреве выраженный сигнал ГВГ (изначально $I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2) \sim 40$) уменьшается, а затем исчезает вовсе выше температуры Кюри $T_c \approx 1220$ K, что указывает на фазовый переход и появление центра симметрии (Рисунок 18а). При охлаждении сигнал вновь восстанавливается с небольшим гистерезисом. Кривые ДСК (Рисунок 18б) указывают на наличие двух обратимых фазовых переходов первого рода в образце CLVO.

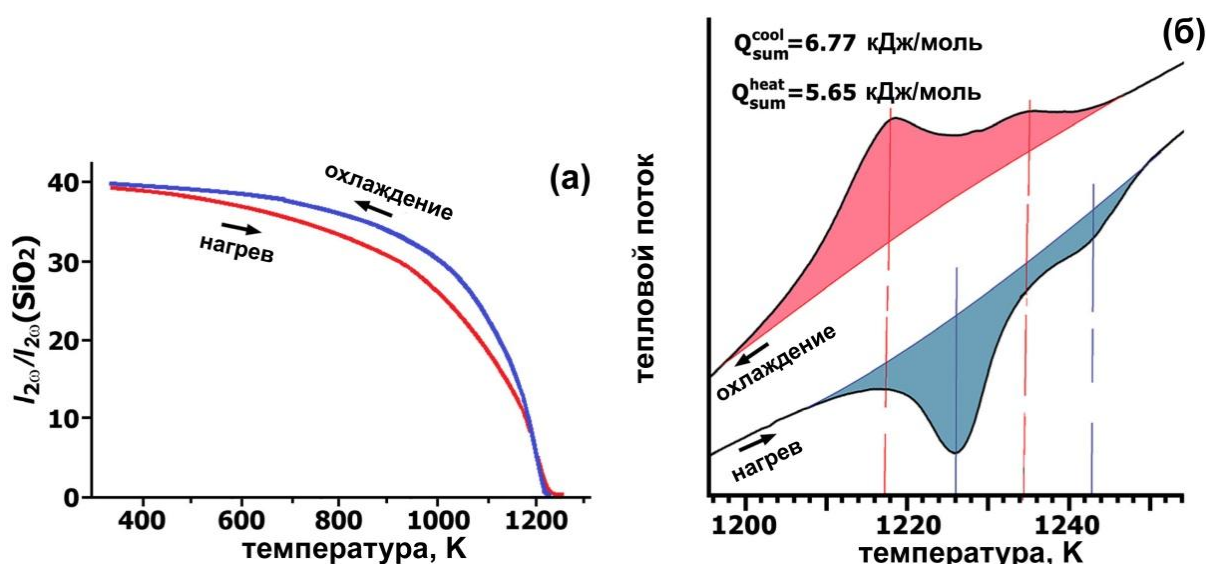


Рисунок 18. Температурная зависимость сигнала ГВГ (а) и кривые ДСК при нагреве/охлаждении (б) для образца $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$.

Метод ДС также подтверждает обратимый сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода при $T_c = 1224$ К при нагреве и 1215 К при охлаждении. Этот переход включает комплексную структурную перестройку, в том числе вращение тетраэдра VO_4 на 60° и незначительные смещения катионов кальция и лантана (Рисунок 19).

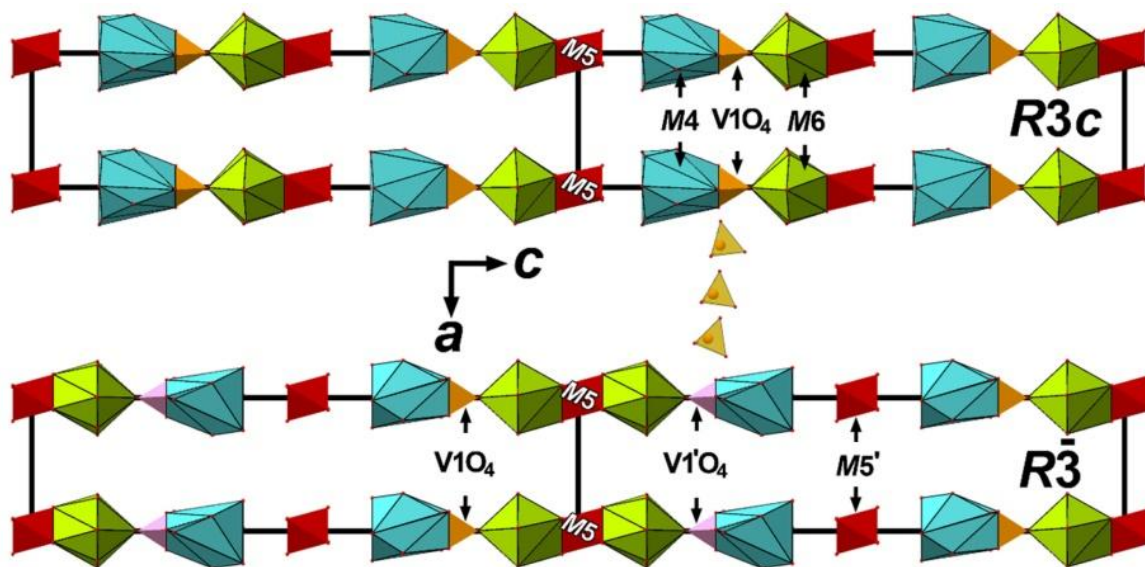


Рисунок 19. Чередование тетраэдров VO_4 , октаэдров M_5O_6 , полиэдров позиций M4 и M6 в сегнетоэлектрической (вверху, с удвоен) и параэлектрической (внизу) фазах структуры $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$.

Проводимость мало изменяется в двух разных основных направлениях кристалла ($\parallel$ и $\perp$ оси c) (Рисунок 20).

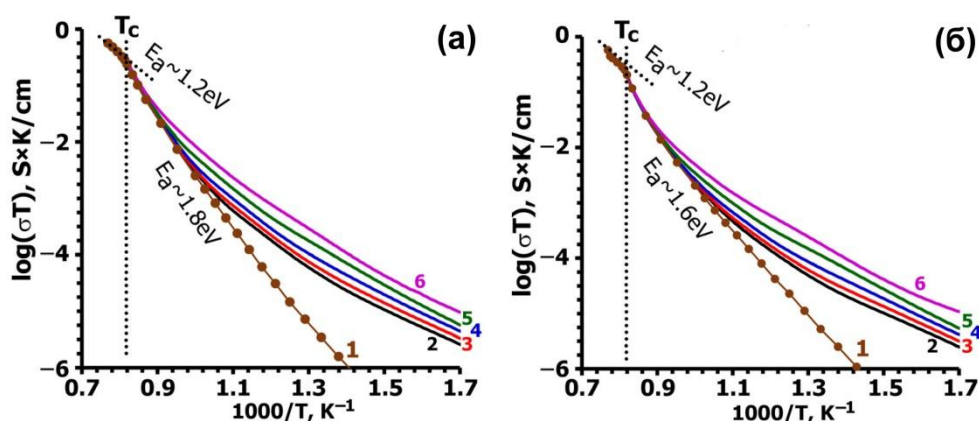


Рисунок 20. Температурные зависимости проводимости, рассчитанной (1) по кривым импеданса, и проводимости, определенные ДС, на частотах 100 Гц (2), 1 кГц (3), 10 кГц (4), 100 кГц (5) и 1 МГц (6) для кристаллических пластин $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$: 1 (а, ||) и 2 (б, $\perp$).

Заключение

Выявлены общие закономерности влияния катионных замещений на нелинейно-оптические, диэлектрические и люминесцентные свойства. Определены области существования твердых растворов при замещении Ca на Sr, Sr на Ba или Pb и распределение катионов по позициям в структурах. В $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ наблюдается линейный рост интенсивности люминесценции до состава с $x = 4.5$ и линейное снижение для составов с $x > 4.5$. Показано, что сигнал ГВГ слабо зависит от размера катионов, но чувствителен к наличию неподеленной пары электронов. Установлено, что катионные замещения существенно влияют на температуру фазового перехода, которая уменьшается при введении в структуру более крупного катиона. Показано, что на ионный транспорт, помимо общего размера ячейки, в большей степени влияет блокировка каналов ионного транспорта иными катионами. Выполненная работа вносит важный вклад в область знания химия твердого тела, поскольку закладывает основы направленного получения сложных ванадатов и фосфатов Sr и Ca с желаемыми полифункциональными свойствами, важными для практических применений.

Основные результаты и выводы

- Определены области существования твердых растворов $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 9$), $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{R}(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1.75$, $\text{R} = \text{In}$; $0 \leq x \leq 2$, $\text{R} = \text{Yb}$), $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1.75$) и $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ ($0 \leq x \leq 1$). Установлено, что все твердые растворы кристаллизуются в структурном типе β -ТКФ (пр. гр. $R3c$) и являются нецентросимметричными. Параметры элементарных ячеек закономерно увеличиваются при замещении катионов Ca^{2+} на Sr^{2+} , Sr^{2+} на Ba^{2+} или Pb^{2+} .
- Методом Ритвельда установлено распределение катионов по позициям в структурах твердых растворов $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$, $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$. Катионы бария в $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ локализованы преимущественно в позицию М3, что препятствует ионному транспорту

стронция через позиции M1 и M2. В твердых растворах $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ катионы свинца начинают заселять позиции M2 и M3, что сохраняет возможность ионного транспорта. В твердых растворах $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ катионы стронция преимущественно занимают позицию M3 при наличии ионной подвижности ионов кальция. Установлено, что энергия активации ионного транспорта также снижается при введении более крупного катиона Sr^{2+} в структуру. При этом ионная проводимость меняется при введении более крупного катиона по итогам конкуренции между расширением решетки и блокированием каналов ионного транспорта крупным катионом.

- Методом генерации второй гармоники установлено, что в твердых растворах $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ с увеличением содержания свинца сигнал ГВГ имеет отчетливую тенденцию к росту в 1.4 раза. В твердых растворах $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ сигнал ГВГ для состава с $x = 0.5$ возрастает в 6 раз. В твердых растворах $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ при замещении Sr^{2+} на Ba^{2+} величина сигнала ГВГ постоянна. В твердых растворах $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ сигнал ГВГ уменьшается в 1.5 раз и 3 раза с ростом x , соответственно. В твердых растворах $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ сигнал ГВГ практически не меняется с изменением x .
- Выявлено, что температура фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик ($R3c \leftrightarrow R\bar{3}c$) для всех изученных твердых растворов понижается при введении в структуру более крупных катионов. В твердых растворах $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ температура фазового перехода уменьшается примерно на 300 градусов с 1261 К до 960 К. Помимо сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается второй фазовый переход, отстоящий по температуре на $\Delta T \sim 30$ градусов. В твердых растворах $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{R}(\text{VO}_4)_7$ замещение стронция на барий сопровождается понижением температуры фазового перехода с 959 К до 826 К ($R = \text{In}$) и с 950 К до 803 К ($R = \text{Yb}$). В твердых растворах $\text{Sr}_{9-x}\text{Pb}_x\text{R}(\text{VO}_4)_7$ температура фазового перехода понижается с 950 К до 873 К (Yb) и с 959 К до 834 К (In). Понижение температуры фазового перехода связано с увеличением объема элементарной ячейки, что облегчает переворот половины тетраэдров VO_4 в анионной части структуры.
- Установлено, что замещающие кальций катионы в структуре типа β -ТКФ заметно изменяют люминесцентные свойства. В твердых растворах $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}(\text{VO}_4)_7$ наблюдается максимум интенсивности люминесценции для состава с $x = 4.5$. Интенсивность фотолюминесценции при возбуждении 465 нм выше (в 4 раза) по сравнению с 395 нм. Полученные спектры фотолюминесценции демонстрируют ультраузкое интенсивное красное излучение ($\lambda = 614$ нм, ширина на половине высоты = 5 нм). Цветовые координаты полностью соответствуют красному стандарту. Интенсивность люминесценции Mn^{2+} в $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ линейно растет в области составов $0.05 \leq x \leq 0.5$, однако при $x = 0.7$ наблюдалось прекращение выраженного роста интенсивности люминесценции, что связано с началом концентрационного тушения.

- Методами диэлектрической спектроскопии и измерения сигнала ГВГ в монокристалле $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ обнаружен обратимый сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода при ~ 1224 К. На монокристаллическом образце $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ изучены его диэлектрические и ионно-проводящие свойства, причем показано, что ионная проводимость имеет изотропный характер. Энергия активации проводимости выше фазового перехода составляет $E_a \sim 1.2$ эВ для двух направлений. На основе анализа структуры, нелинейно-оптических и диэлектрических свойств предложен механизм фазового перехода, который связан с поворотом тетраэдров VO_4 на 60° и незначительным смещением катионов решётки.

Список публикаций автора по теме диссертации

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в ядро РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – химия твердого тела (химические науки):

- 1 Gallyamov E.M., Titkov V.V., Lebedev V.N., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I., Deyneko D.V. Mn^{2+} luminescence in $\text{Ca}_9\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ solid solution, $0 \leq x \leq 1$ // Materials. — 2023. — vol. 16. № 12. — P. 4392. EDN: HXKMPL. (объем 0.93 п.л., Импакт-фактор 3,2 (JIF), вклад автора = 0.4).
- 2 Lazoryak B.I., Belik A.A., Gallyamov E.M., Titkov V.V., Stefanovich S.Yu., Maragaeva V.N., Spassky D.A., Mosunov A.V., Baryshnikova O.V., Deyneko D.V. Structure-properties correlations in whitlockite-type ultra-narrow red phosphors $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{VO}_4)_7$ // Materials Research Bulletin. — 2025. — vol. 186. — P. 113349. EDN: FOSKIS. (объем 1.4 п.л., Импакт-фактор 5,7 (JIF), вклад автора = 0.35).
- 3 Gallyamov E.M., Stefanovich S.Yu., Titkov V.V., Baryshnikova O.V., Mosunov A.V., Tsurkov I.N., Aksenov S.M., Deyneko D.V., Morozov V.A., Lazoryak B.I. Cation ordering and ferroelectric-type phase transitions in new Sr-based whitlockite-related $\text{Sr}_{9-x}\text{Ba}_x\text{R}(\text{VO}_4)_7$ (R = In, Yb) vanadates // Ceramics International. — 2026. — vol. 52. № 11. — pp. 15388–15398. EDN: BCMXXG. (объем 1.2 п.л., Импакт-фактор 5,6 (JIF), вклад автора = 0.5).
- 4 Baryshnikova O.V., Lazoryak B.I., Morozov V.A., Stefanovich S.Yu., Mosunov A.V., Gallyamov E.M., Aksenov S.M., Deyneko D.V. Temperature evolution of crystal structure, ferroelectricity and ionic conductivity of $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ // Molecules. — 2026. — vol. 31. № 6. — P. 984. EDN: OUUBJO. (объем 1.3 п.л., Импакт-фактор 4,6 (JIF), вклад автора = 0.25).

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает самую глубокую благодарность своему научному руководителю, Лазоряку Богдану Иосиповичу, за постоянную многолетнюю заботу и неизменную поддержку, проявленную им по отношению ко всем аспектам моей работы. Автор благодарен Сергею Юрьевичу Стефановичу за неоценимый вклад в помощь мне на многотрудном пути формирования научной команды, написании научных трудов. Автор очень признателен Оксане Владимировне Барышниковой за множество усилий, которые были ей вложены за время моего обучения. Автор признателен Владимиру Вячеславовичу Титкову за помощь с тем, что могло отвлекать от написания диссертации. Автор признателен Дине Валерьевне Дейнеко за практическое руководство и наставничество в вопросах освоения написания статей в ведущие издания. Автор выражает глубокую благодарность Владимиру Анатольевичу Морозову за помощь с интерпретацией результатов расшифровки структуры. Автор глубоко признателен Александру Викторовичу Мосунову за те усилия, что он приложил при совместном изучении приготовленных керамических образцов. Автор благодарен Сергею Михайловичу Аксенову за помощь в сложных случаях, касающихся структуры. Автор признателен Юрию Юрьевичу Дихтяру за ценные консультации на этом трудном пути. Автор благодарен Евгении Сергеевне Жуковской за готовность помочь. Автор благодарен Владимиру Николаевичу Лебедеву за помощь в трудных ситуациях. Автор выражает признательность Валерии Николаевне Марагаевой за помощь в отработке метода приготовления керамических образцов.