

02

Влияние допирования железом и магнием на высокотемпературную стабильность и физико-химические свойства танталатов висмута

© С.В. Некипелов^{1,2}, Н.А. Жук², М.Г. Кржижановская³, В.Н. Сивков¹

¹ Коми научный центр Уральского отделения РАН,
167982 Сыктывкар, Россия

² Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина,
167001 Сыктывкар, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: nekipelovsv@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2023 г.

В окончательной редакции 03.07.2023 г.

Принята к публикации 30.10.2023 г.

Получены термически стабильные до температуры 1140°С пирохлоры танталатов висмута, допированные атомами железа и магния: $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ ($x = 0 - 1$). Исследовано влияние содопирования Fe и Mg на их кристаллическую структуру. Параметр элементарной ячейки твердых растворов равномерно увеличивается от 10.4871(2) Å ($x = 0$) до 10.54607 Å ($x = 1$). По данным XPS- и NEXAFS-спектроскопии установлено, что ионы в данных твердых растворах находятся в зарядовых состояниях $\text{Bi}(+3)$, $\text{Mg}(+2)$, $\text{Fe}(+3)$, $\text{Ta}(+5 - \delta)$. Атомы-допанты железо и магний внедряются в позиции атома тантала, не искажая симметрию кристаллической решетки.

Ключевые слова: танталаты висмута, пирохлоры, XPS, NEXAFS.

DOI: 10.61011/OS.2023.11.57002.4917-23

Введение

Висмутсодержащие пирохлоры являются перспективным материалами благодаря своим отличным диэлектрическим свойствам — высоким значениям диэлектрической проницаемости, малым значениям диэлектрических потерь в мегагерцовом диапазоне частот и регулируемому температурному коэффициенту емкости. В связи с этим материалы на основе таких пирохлоров могут быть использованы при изготовлении многослойных керамических конденсаторов, диэлектрических резонаторов, термисторов, толстопленочных резисторов и коммуникационных элементов, генераторов или фильтров СВЧ [1,2].

В кубической структуре пирохлора (общая формула $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) находятся крупные восьмикоординированные катионы А (Bi) и относительно небольшие октаэдрические катионы В (Ta, Nb, Ti) [2,3]. Структура содержит две взаимопроникающие слабо взаимодействующие подрешетки: подрешетка B_2O_6 состоит из октаэдров $[\text{BO}_6]$, соединенных в вершине угла; подрешетка $\text{A}_2\text{O}'$ имеет антикристобалитную структуру и образована тетраэдрами $[\text{O}'\text{A}_4]$. При этом танталат висмута с эквивалентным количеством ионов висмута (III) и тантала (V) не образует пирохлорной структуры и кристаллизуется в структурном типе BiTaO_4 [4]. Структура пирохлора может быть стабилизирована при равном соотношении атомов Bi(III) и Ta(V) путем легирования ионами, ионный радиус которых меньше, чем у Bi^{3+} (например, атомы $3d$ -элементов). При этом, как правило, большая

часть атомов легирующей примеси размещается в октаэдрической позиции В, делая незаполненной подрешетку висмута $\text{A}_2\text{O}'$, что и повышает устойчивость пирохлора. Поэтому особый интерес представляют тройные пирохлоры, содержащие переходные металлы [5]. Преимущество висмутсодержащих тройных пирохлоров связано с возможностью замены катионов Bi^{3+} в А-положениях малыми катионами С (Mg, Cu, Ni, Cr). В результате одни и те же ионы могут занимать две неэквивалентные позиции А и В. Полезным обстоятельством является тот факт, что комплексным висмутсодержащим пирохлорам соответствуют широкие области гомогенности за счет структурной гибкости кристаллической решетки пирохлора. Находясь в пределах одного структурного типа и изменяя качественный и количественный составы, можно существенно варьировать свойства пирохлора, что позволяет изучать влияние химического состава на его физико-химические характеристики. При этом остается открытым вопрос о зарядовом состоянии как атомов матрицы (висмута и тантала), так и атомов внедрения (допирования), а также о позиции в структуре кристалла, в которую внедряются атомы-допанты.

В настоящей работе показана возможность образования пирохлоров танталатов висмута, легированных атомами магния и железа, и отмечено влияние ионов магния и железа на структуру и физико-химические свойства пирохлоров.

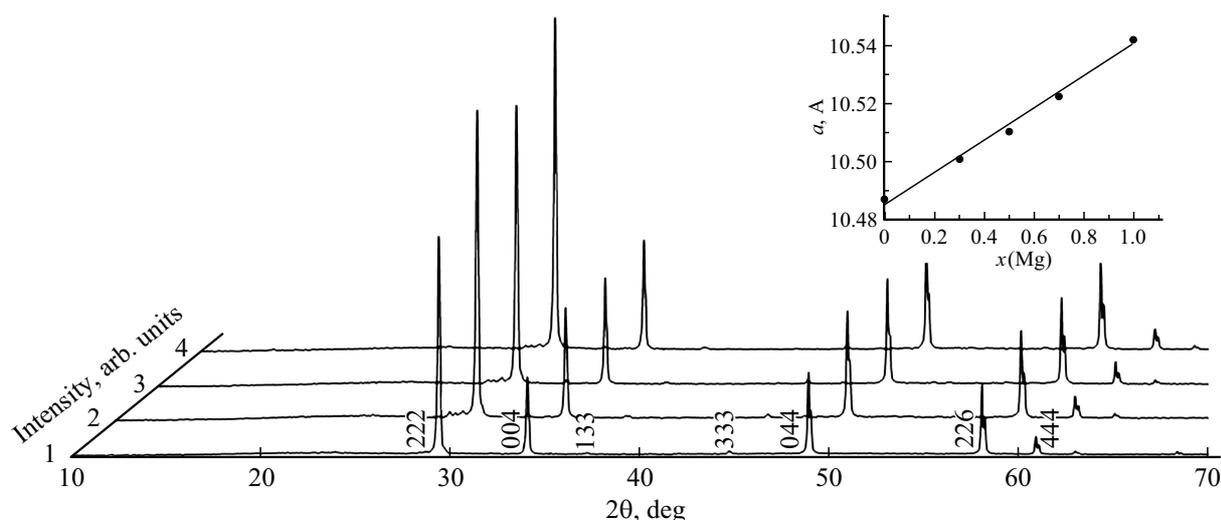


Рис. 1. Рентгенограммы и зависимость параметра элементарной ячейки от содержания ионов магния $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ ($x = 1$ (1), 0.7 (2), 0.5 (3), 0.3 (4)). На вставке — зависимость параметров решетки от степени допирования атомами магния.

Результаты и обсуждение

Твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ ($x = 0 - 1$) были синтезированы по стандартной керамической технологии, подробно описанной в [6] и основанной на высокотемпературной обработке стехиометрической смеси оксидов MgO , Bi_2O_3 , Fe_2O_3 , Ta_2O_5 . Смесь прекурсоров тщательно растиралась до однородного порошка и прессовалась. Затем образцы в форме дисков диаметром 1 см прокаливали в несколько стадий при температурах 650 (10 h), 850 (10 h), 950 (10 h) и 1050°C (10 h) в течение 40 h. После каждого прокаливания образцы тщательно перетирали и снова прессовали.

Термическое поведение при высоких температурах исследовали методом порошковой высокотемпературной рентгеновской дифракции (HTXRD, high-temperature X-ray diffraction) с использованием рентгеновского дифрактометра RigakuUltima IV (излучение $\text{Co K}\alpha$). Все образцы также были исследованы методами рентгеноабсорбционной (NEXAFS, near edge X-ray absorption fine structure) спектроскопии в режиме полного выхода электронов (TEY, total electron yield) на станции наноФЭС на Курчатовском источнике синхротронного излучения (НИЦ „Курчатовский институт“) и рентгеноэлектронной (XPS, X-ray photoelectron spectroscopy) спектроскопии с использованием рентгеновского спектрометра Thermo Scientific ESCALAB 250Xi с системой компенсации зарядки образцов в ресурсном центре „Физические методы исследования поверхности“ Научного парка Санкт-Петербургского университета.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все исследованные образцы кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой $Fd\bar{3}2$ (рис. 1). В результате расчета параметра элементарной ячейки образцов $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ установлено, что постоянная ячейки с ростом концентрации магния и уменьше-

нием содержания железа равномерно увеличивается от 10.4871 ($x = 0$) до 10.54607 Å ($x = 1$), подчиняясь закону Вегарда (зависимость параметра элементарной ячейки от содержания магния показана на вставке рис. 1). Этот факт, во-первых, свидетельствует об образовании непрерывного ряда твердых растворов и, во-вторых, об однотипном и равномерном распределении ионов железа и магния в одной системе кристаллографических позиций.

Изучение термического поведения проводили методом HTXRD в диапазоне 30–1200°C для образца $\text{Bi}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ в интервале 30–1200°C. Параметр элементарной ячейки a равномерно увеличивается от 10.50183 (30°C) до 10.57607 Å (1110°C). Равномерное изменение константы ячейки свидетельствует об отсутствии фазовых превращений и термической стабильности пирохлора в рассматриваемом интервале температур. Выше 1100°C, вероятно, происходит термическая диссоциация твердого раствора. Следует отметить, что предельная температура фазовой стабильности $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ снижается с увеличением содержания магния от 1140 ($x = 0$) до 1050°C ($x = 0.5$), что может быть связано с изменением характера связи MeO ($\text{Me} - \text{Fe(III)}$, Mg(II)) в октаэдре с ковалентного на ионный и количеством кислородных вакансий, дестабилизирующих структуру.

При этом значения коэффициента теплового расширения (КТР) $\text{Bi}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ равномерно и слабо увеличиваются от $3.6 \cdot 10^{-6}$ до $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале температур 30–1050°C. В связи с этим железо-магниевого пирохлоры можно отнести к слабо расширяющимся соединениям с изотропным термическим расширением. Учитывая, что переходные ионы располагаются в основном в октаэдрических позициях, можно говорить о слабом влиянии природы легирующей

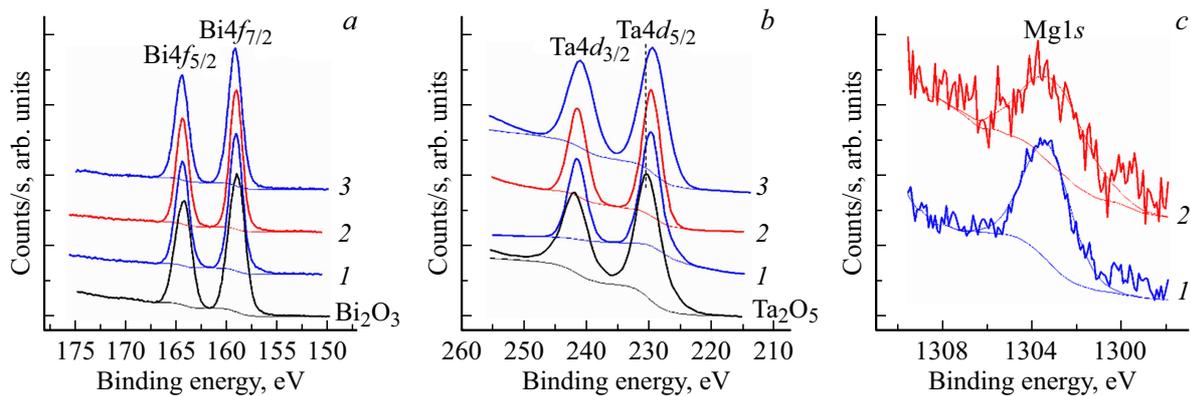


Рис. 2. XPS (a) $\text{Bi}4f$ -, (b) $\text{Ta}4d$ -, (c) $\text{Mg}1s$ -спектры образцов $\text{Bi}_2\text{MgTa}_2\text{O}_9$ (1), $\text{Bi}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ (2) и $\text{Bi}_2\text{FeTa}_2\text{O}_9$ (3).

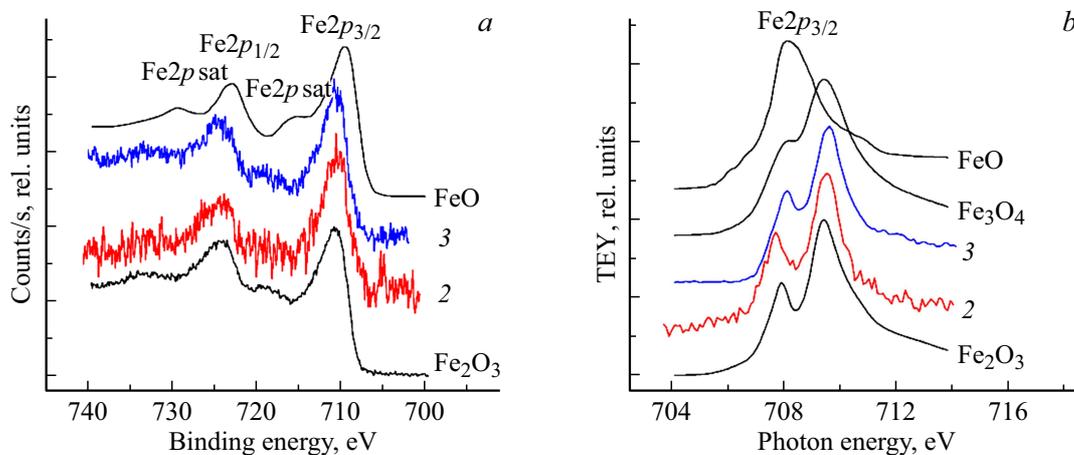


Рис. 3. (a) XPS- и (b) NEXAFS $\text{Fe}2p$ -спектры образцов $\text{Bi}_2\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ (2) и $\text{Bi}_2\text{FeTa}_2\text{O}_9$ (3).

ших примесей, распределенных в трехмерной катионной подрешетке В, на тепловое расширение пироксидов.

Исследования электронного состояния атомов в пироксиде танталата висмута, легированного атомами железа и магния, проводились методами NEXAFS- и XPS-спектроскопии. Полученные XPS-спектры танталатов висмута-магния и танталатов висмута-железа и соответствующих оксидов представлены на рис. 2 и 3, а. Отметим лишь некоторые особенности полученных спектров. Во-первых, легирование ионами железа существенно не меняет спектральные характеристики ионов висмута, тантала и магния (рис. 2). Следовательно, электронное состояние этих ионов остается неизменным. При этом из сравнения со спектрами соответствующих оксидов и с известными из литературы данными по энергиям связи [7,8] зарядовое состояние данных атомов в рассматриваемой структуре пироксидов соответствует ионам Mg(II) , Bi(III) . В то время как в $\text{Ta}4d$ -спектрах атомов тантала энергетическое положение пиков имеет характерный сдвиг в сторону меньших энергий по сравнению с энергией связи в пятивалентном оксиде тантала Ta_2O_5 , что характерно для случая уменьшения эффективного положительного заряда. Это предполагает, что атомы

тантала могут иметь одинаковый эффективный заряд меньше пяти: $+(5 - \delta)$. По-видимому, наблюдаемый сдвиг обусловлен замещением позиций тантала ионами магния (II) и железа (III) с меньшим эффективным зарядом.

XPS $\text{Fe}2p$ -спектры железа (рис. 3, а) в исследуемых образцах пироксидов демонстрируют две широкие интенсивные полосы, соответствующие энергиям связи $\text{Fe}2p_{3/2}$ - и $\text{Fe}2p_{1/2}$ -уровней. Кроме этого, наблюдаются два малоинтенсивных сателлитных пика. Сравнение со спектрами оксидов железа по энергетическому положению пиков и особенно сателлитных полос показывает их сходство со спектрами Fe_2O_3 , что позволяет предположить, что атомы железа рассматриваемых пироксидов имеют эффективный заряд +3. Аналогичный вывод о зарядовом состоянии атомов железа (Fe^{3+}) следует из анализа NEXAFS $\text{Fe}2p_{3/2}$ -спектров пироксидов по сравнению с аналогичными спектрами оксидов (рис. 3, б). Все рассмотренные результаты, основанные на анализе рентгеноструктурных и рентгеноспектральных данных, указывают на то, что атомы магния и железа внедряются в позиции атома тантала (позиция В в структуре пироксидов).

Таким образом, были синтезированы образцы керамики танталатов висмута, допированные атомами магния и железа, термически однородные и устойчивые до температуры 1140°C. Внедрение атомов магния и железа происходит без искажения пространственной симметрии пирохлора и происходит в позиции атома тантала (позиция В в структуре пирохлора).

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Giampaoli, T. Siritanon, D. Day, J. Li, M. Subramanian. *Prog. Sol. St. Chem.*, **50**, 16 (2018). DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2018.06.001
- [2] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V.S. Rao. *Prog. Solid State Chem.*, **15** (2), 55 (1983). DOI: 10.1016/0079-6786(83)90001-8
- [3] R.A. McCauley. *J. Appl. Phys.*, **51** (1), 290 (1980). DOI: 10.1063/1.327368
- [4] D. Zhou, X.Q. Fan, X.W. Jin, D.W. He, G.H. Chen. *Inorg. Chem.*, **55**, 11979 (2016). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b02153
- [5] C. Khaw, K. Tan, C. Lee, A. West. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 671 (2012). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.012
- [6] N.A. Zhuk, N.A. Sekushin, V.G. Semenov, A.V. Fedorova, A.A. Selyutin, M.G. Krzhizhanovskaya, V.P. Lutoev, B.A. Makeev, V.V. Kharton, D.N. Sivkov, A.D. Shpynova. *J. Alloys Comps.*, **903**, 163928 (2022). DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.163928
- [7] J.F. Moulder. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1992), 261 p.
- [8] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <https://srdata.nist.gov/xps/>