

02 Рентгеноспектральные исследования допированных марганцем танталатов висмута-цинка

© С.В. Некипелов^{1,2}, Н.А. Жук^{1,2}, О.В. Петрова¹, В.Н. Сивков¹

¹ Коми научный центр Уральского отделения РАН,
Сыктывкар, Россия

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

e-mail: nekipelovsv@mail.ru

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

В окончательной редакции 07.06.2024 г.

Принята к публикации 30.10.2024 г.

Получены термически стабильные пирохлоры танталатов висмута, допированные атомами марганца и цинка: $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ ($x = 0.3, 0.7$). По данным XPS- и NEXAFS-спектроскопии установлено, что ионы в данных твердых растворах находятся в зарядовых состояниях Bi ($+3 - \delta$), Zn ($+2$), Ta ($+5 - \delta$), а ионы марганца в образцах имеют преимущественно степень окисления 2^+ и 3^+ , при этом доля последних возрастает с увеличением содержания марганца.

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

DOI: 10.61011/OS.2024.11.59494.6436-24

Введение

Пирохлоры являются важным классом материалов в различных технологических применениях благодаря широкому спектру практически полезных свойств, среди которых отмечают металлическую и ионную проводимость, сверхпроводниковые и сегнетоэлектрические свойства. Материалы на основе пирохлоров используются в твердотельных устройствах в качестве тонкопленочных резисторов, термисторов и коммуникационных элементов, фотокатализаторов, применяются как компоненты керамических форм для радиоактивных отходов. Благодаря отличным диэлектрическим свойствам возможности регуляции диэлектрических свойств электрическим полем, низкой температуре спекания, оксидные пирохлоры перспективны в качестве диэлектриков для многослойных керамических конденсаторов, перестраиваемых микроволновых диэлектрических компонентов, резонаторов, устройств для СВЧ-приложений [1,2]. При этом дополнительное допирование атомами, в частности атомами 3d-металлов, приводит к существенному изменению вышеперечисленных свойств.

В работе получена новая непрерывная серия образцов допированных марганцем танталатов висмута-цинка $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ и наблюдалось влияние ионов марганца на их физические свойства.

Результаты и обсуждение

Образцы $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ ($x = 0.3, 0.7$) синтезированы из оксидов ZnO , Bi_2O_3 , Mn_2O_3 , Ta_2O_5 методом твердофазной реакции. Тонко растертую и однородную смесь оксидов в стехиометрических количествах запрес-

совывали в компакты в форме дисков (диаметр — 10 mm, толщина 3–4 mm) с помощью ручного пресса. Высокотемпературную обработку образцов осуществляли поэтапно, при температуре 650, 850, 950, 1050°C в течение 15 h на каждом этапе прокаливания. Эксперименты с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводились на лабораторной установке Escalab 250 Xi ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. В качестве источника ионизирующего излучения использовалась рентгеновская трубка с Al K α -излучением (1486.6 eV). Для нейтрализации заряда образца в экспериментах использовалась ионно-электронная система компенсации заряда. Все пики были откалиброваны относительно пика C1s при 284.6 eV. Образцы исследованы методами NEXAFS-спектроскопии на экспериментальной станции НаноФЭС Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения „КИСИ-Курчатов“ [3]. NEXAFS-спектры получены методом регистрации полного электронного выхода (total electron yield, TEY) с энергетическим разрешением 0.5 eV.

XPS-спектры для $\text{Bi}_2\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Ta}_2\text{O}_{9.5-\Delta}$ ($x = 0.3$ и 0.7) представлены на рис. 1 и 2,а. Для сравнения приведены спектры исходных оксидов, используемых при синтезе образцов. При сравнении XPS Bi4f-спектров исследуемого образца и оксида Bi_2O_3 (рис. 1,а) можно отметить, что энергетическое положение и ширина пиков в спектрах образцов практически полностью совпадают и хорошо коррелируют с соответствующими спектрами оксида. Также наблюдается небольшое относительное смещение полос поглощения $\text{Bi}4f_{7/2}$ и $\text{Bi}4f_{5/2}$ в область меньших энергий относительно Bi_2O_3

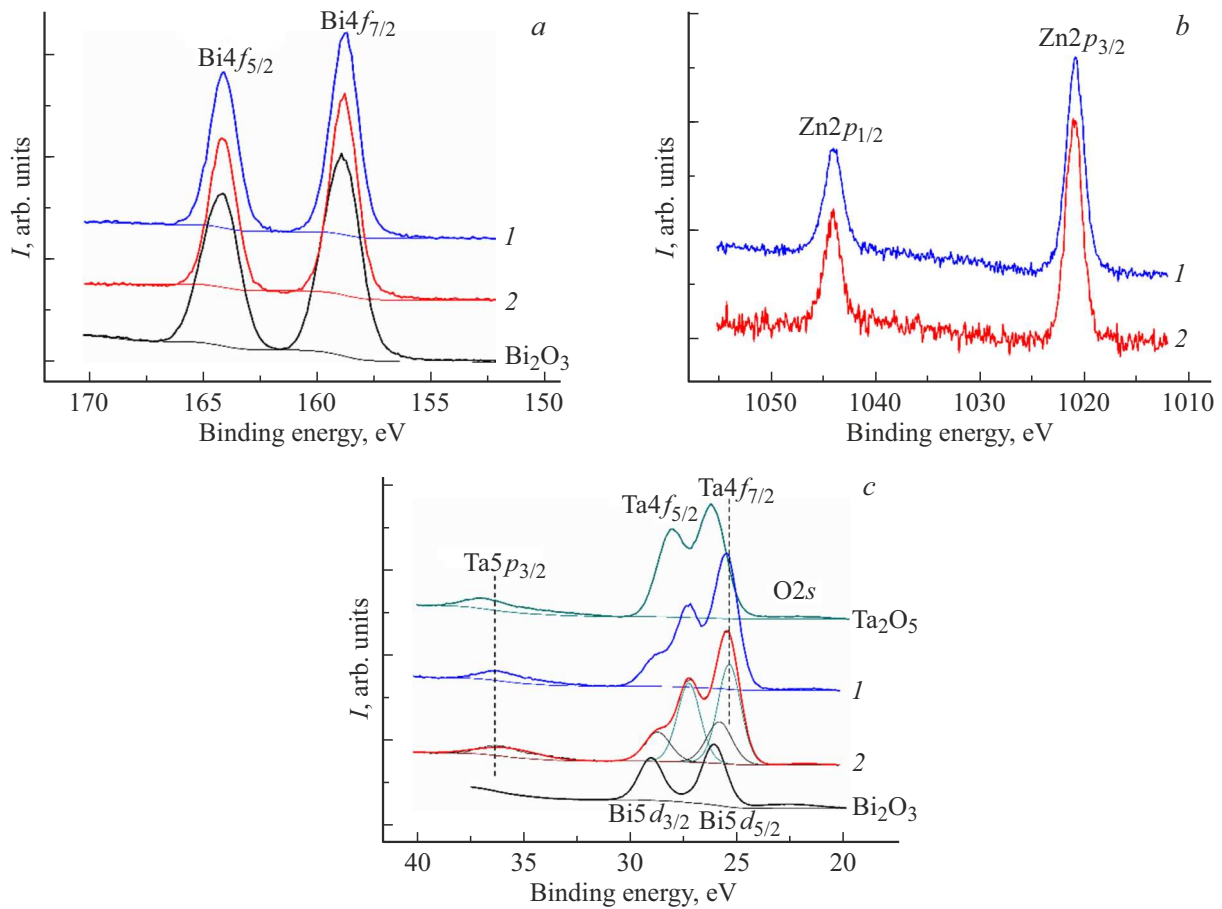


Рис. 1. (a) XPS $Bi4f_{7/2}$ - и $Bi4f_{5/2}$ -спектры висмута; (b) XPS $Zn2p$ -спектры; (c) XPS-спектры тантала и висмута в образцах $Bi_2Zn_{0.7}Mn_{0.3}Ta_2O_{9.5-\Delta}$ (1) и $Bi_2Zn_{0.3}Mn_{0.7}Ta_2O_{9.5-\Delta}$ (2).

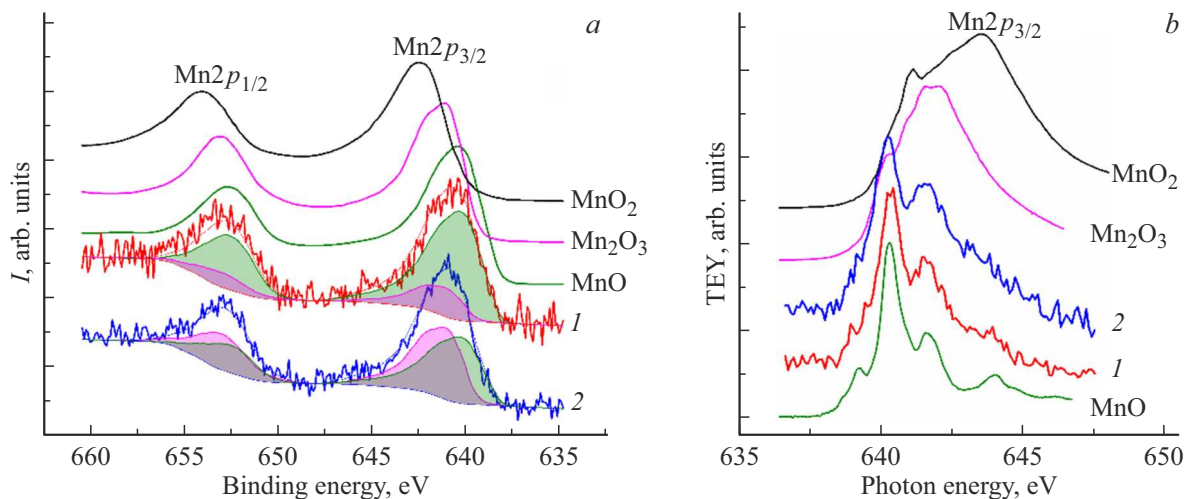


Рис. 2. XPS (a) и NEXAFS (b) $Mn2p$ -спектры в образцах $Bi_2Zn_{0.7}Mn_{0.3}Ta_2O_{9.5-\Delta}$ (1) и $Bi_2Zn_{0.3}Mn_{0.7}Ta_2O_{9.5-\Delta}$ (2).

и друг друга. Например, полоса $Bi4f_{5/2}$ изменяет свое положение от 164.10 eV ($x = 0.7$) до 164.13 eV ($x = 0.3$) по сравнению со спектром оксида (164.29 eV), что означает уменьшение эффективного заряда ионов висмута с ростом x (Zn) и связано с размещением некоторой доли

двухвалентных ионов в позиции висмута. Наблюдаемая концентрационная зависимость также свидетельствует о возможном распределении ионов цинка в позиции висмута по сравнению с ионами марганца при больших значениях x (Zn). Энергетическое положение пиков в

XPS Zn2*p*-спектрах, показанных на рис. 1, *b*, характерно для двухвалентного иона цинка [4]. При рассмотрении спектров ионов тантала (рис. 1, *c*) следует отметить, что форма пиков однозначно указывает на то, что все атомы тантала находятся в одинаковом зарядовом состоянии (нет расщепления и искажения пиков), но при этом энергетическое положение пиков имеет характерный сдвиг в сторону меньших энергий по сравнению с энергией связи в пентавалентном оксиде тантала Ta₂O₅ [5]. Сдвиг в сторону меньших энергий характерен для уменьшения эффективного положительного заряда, в частности для представленных нами Ta4*f*- и Ta5*p*-спектров этот энергетический сдвиг составляет $\Delta E = 0.65$ eV. Это в свою очередь позволяет предположить, что ионы тантала в исследованных образцах керамики имеют одинаковый эффективный заряд $+(5-\delta)$. XPS Mn2*p*-спектры образцов Bi₂Zn_{*x*}Mn_{1-*x*}Ta₂O_{9.5- Δ} (*x* = 0.3 и 0.7) и оксидов марганца представлены на рис. 2, *a*. Сравнение спектров композита с известными из литературы спектрами оксидов MnO [6], Mn₂O₃ [7] и MnO₂ [8] показало, что энергетическое положение линий в наибольшей степени коррелирует со спектром MnO. На основании этого пришли к выводу, что ионы марганца преимущественно имеют степень окисления (2+). Однако, как видно из рис. 2, *a*, полного энергетического совпадения компонентов спектра марганца в композитах и MnO не наблюдается, что означает присутствие окисленных ионов марганца (3+, 4+). Для уточнения данного вывода мы разложили XPS Mn2*p*-спектры образцов Bi₂Zn_{0.3}Mn_{0.7}Ta₂O_{9.5- Δ} и Bi₂Zn_{0.7}Mn_{0.3}Ta₂O_{9.5- Δ} на отдельные компоненты, воспользовавшись спектрами оксидов, представленными на рис. 2, *a*. Разложение проходило в несколько этапов: (1) из спектров был вычтен фон неупруго рассеянных фотоэлектронов с использованием аппроксимации Shirley, (2) полученные таким образом „бесфоновые“ XPS-спектры нормировались по площади на одну величину (в данном случае бралась 1), (3) строился модельный спектр как сумма XPS-спектров MnO, Mn₂O₃ и MnO₂ с соответствующими коэффициентами α , β и γ ($\alpha + \beta + \gamma = 1$), начение которых варьировалось, чтобы добиться максимально совпадения со спектром композита. Результаты оптимального моделирования для образца Bi₂Zn_{0.7}Mn_{0.3}Ta₂O_{9.5- Δ} ($\alpha = 0.79$, $\beta = 0.21$ и $\gamma = 0$) и образца Bi₂Zn_{0.3}Mn_{0.7}Ta₂O_{9.5- Δ} ($\alpha = 0.48$, $\beta = 0.52$ и $\gamma = 0$) выделены рис. 2, *a*. Полученные таким образом данные говорят о том, что в структуре композитов имеются два неэквивалентные состояния атомов марганца: +2 и +3. При этом с ростом содержания марганца доля состояний с +3 растёт от 0.21 до 0.52 от общего содержания магния. Уточнение степени окисления марганца в твердых растворах выполнено на основании NEXAFS-исследований. На рис. 2, *b* представлены NEXAFS Mn2*p*-спектры Bi₂Zn_{0.3}Mn_{0.7}Ta₂O_{9.5- Δ} , Bi₂Zn_{0.7}Mn_{0.3}Ta₂O_{9.5- Δ} и оксидов марганца. Сопоставление спектров образцов со спектрами оксидов позволяет заметить, что форма спектров и энергетическое положение основных пиков образцов (640.3 и 641.5 eV) коррелируют со спектрами

MnO. Это позволяет предположить, что атомы марганца в исследуемых образцах в основном имеют зарядовое состояние +2. При этом некоторые особенности спектров свидетельствуют о присутствии в образцах окисленных ионов марганца (III, IV). На это указывает отсутствие четких линий поглощения при 644 и 639 eV, которые проявляются в спектре MnO. Соотношение интенсивностей линий при 640.3 и 641.5 eV, наблюдаемых в спектрах образцов, меньше, чем для линий в спектре MnO.

Полосы поглощения в спектрах образцов затянутые и более широкие и этим отличаются от Mn2*p*-спектра MnO, что может быть обусловлено суперпозицией спектров ионов марганца в разных степенях окисления. Кроме того, соотношение интенсивности линий при 640.3 и 641.5 eV для образцов Bi₂Zn_{*x*}Mn_{1-*x*}Ta₂O_{9.5- Δ} (*x* = 0.3 и 0.7) не постоянно. С ростом *x* (Zn) (уменьшением содержания марганца) соотношение интенсивностей линий уменьшается, что может свидетельствовать о переменном ионном составе марганца в образцах и о присутствии большего количества окисленных ионов марганца в образцах с наибольшим содержанием марганца, что согласуется с данными XPS-исследований.

Таким образом, можно заключить, что в XPS-спектрах висмута и тантала наблюдается зависящий от содержания допантов энергетический сдвиг полос поглощения в сторону меньших значений энергий (что характерно для ионов висмута и тантала с эффективным зарядом $(+3-\delta)$ и $(+5-\delta)$), обусловленный распределением части ионов переходных элементов в позиции висмута и тантала. По данным NEXAFS-, XPS-спектроскопии ионы марганца в образцах имеют степени окисления преимущественно +2 и +3, и доля окисленных ионов марганца возрастает с увеличением содержания марганца.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках госбюджетной темы 122040400069-8, а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения N 075-15-2021-1351 при проведении NEXAFS-исследований.

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. Sol. St. Chem., **15** (2), 55 (1983). DOI: 10.1016/0079-6786(83)90001-8
- [3] A.M. Lebedev, K.A. Menshikov, V.G. Nazin, V.G. Stankevich, M.B. Tsetlin, R.G. Chumakov. J. Surf. Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, **15**, 1039 (2021). DOI: 10.1134/S1027451021050335

- [4] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart. Appl. Surf. Sci., **257**, 887 (2010). DOI:10.1016/j.apsusc.2010.07.086
- [5] S. Kasatkov, E. Filatova, S. Sakhonenkov, A. Konashuk, A. Makarova. J. Phys. Chem. C, **123**, 6849 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b12053
- [6] F. Khairallah, A. Glisenti. Surf. Sci. Spectra, **13**, 58 (2006). DOI: 10.1116/11.20060601
- [7] R. Grissa, H. Martinez, S. Cotte, J. Galipaud, B. Pecquenard, FL. Cras. Appl. Surf. Sci., **411**, 449 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.205
- [8] M.A. Stranick. Surf. Sci. Spectra, **6**, 39 (1999). DOI: 10.1116/1.1247889