

02

Валентное состояние катионов Mn/Cr/Co/Cu в многоэлементных пироклорах

© С.В. Некипелов¹, В.Н. Сивков¹, А.В. Королева², Н.А. Жук³¹ Коми научный центр Уральского отделения РАН, Сыктывкар, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия³ Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, Сыктывкар, Россия

e-mail: nekipelovsv@mail.ru

Поступила в редакцию 18.06.2025 г.

В окончательной редакции 26.02.2026 г.

Принята к публикации 19.03.2026 г.

Методом твердофазной реакции впервые синтезированы трехкомпонентные оксидные однофазные кубические пироклоры $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{Co/Cu})_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_9-\Delta$ (пр. гр. $Fd-3m$). Параметр элементарной ячейки в зависимости от химического состава изменяется от 10.4546(2) до 10.4832(2) Å. Химическое состояние катионов переходных элементов в пироклорах охарактеризовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Параметры XPS-спектров $\text{Bi}4f$, $\text{Nb}3d$, $\text{Co}2p$, $\text{Cu}2p$, $\text{Mn}2p$, $\text{Cr}2p$ для смешанных пироклоров сопоставляются с параметрами оксидов переходных элементов в различных степенях окисления. Для сложных пироклоров наблюдается характерный сдвиг $\text{Bi}4f$ - и $\text{Nb}3d$ -спектров в область меньших энергий на величину 0.1–0.2 и 0.6–0.65 eV соответственно. По данным XPS- и NEXAFS-спектров атомы хрома, кобальта и меди находятся в зарядовом состоянии Cr^{3+} , Co^{2+} и Cu^{2+} , а атомы марганца находятся в смешанном зарядовом состоянии $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$.

Ключевые слова: синтез, пироклор, XPS, $3d$ -элементы, степень окисления.

DOI: 10.61011/OS.2026.05.63349.8280-25

Введение

Неиссякаемый интерес к синтетическим оксидным пироклорам обусловлен проявлением ими широкого спектра уникальных и практически полезных свойств, таких как ферро- и ферримагнетизм, состояние спинового стекла, фотокаталитические, сверхпроводниковые и диэлектрические свойства [1–5]. Висмутосодержащие пироклоры привлекают пристальное внимание ученых благодаря своим превосходным диэлектрическим свойствам: умеренной и термостабильной диэлектрической проницаемости, низким диэлектрическим потерям, а также низкой температуре спекания и химической инертности по отношению к легкоплавким медным электродам. Сочетание практически значимых свойств пироклоров обуславливает перспективу их использования в многослойных керамических конденсаторах, фазовращателях, настраиваемых генераторах [5–9]. Синтетические пироклоры благодаря структурной гибкости характеризуются широкой областью гомогенности и многообразием химического состава, определяющего физико-химические свойства пироклоров [10–13]. Оксидные пироклоры традиционно описывают формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. В кубической кристаллической структуре кубического пироклора ($Fd-3m$) выделяют базисную подструктуру — тетраэдрический каркас, образованный связанными по вершинам правильными октаэдрами BO_6 , распо-

ложенными вокруг точек алмазной сетки, в пустотах которого размещаются крупные катионы А. В октаэдрах координируются относительно малые пяти- или четырехвалентные катионы В (Ta^{5+} , Nb^{5+} , Ti^{4+} , катионы $3d$ -элементов), а крупные двух- или трехвалентные ионы А (Ca^{2+} , Bi^{3+}) располагаются в искаженном восьмиграннике, образованном атомами кислорода обеих подрешеток A_2O и B_2O_6 [14,15]. Классические двухкомпонентные стехиометрические оксидные пироклоры образованы при сочетании катионов в степенях окисления $+3/+4$ или $+2/+5$ в эквимольном соотношении. Структурная устойчивость таких пироклоров может быть предсказана фактором толерантности [15]. Помимо традиционных пироклоров известны смешанные стехиометрические пироклоры $\text{A}_2(\text{B}\text{B}')_2\text{O}_7$, в которых катионная октаэдрическая подрешетка B_2O_6 заполнена катионами разной химической природы и валентности (В и В'), но шестикоординированных и со средней степенью окисления $+4$ или $+5$. Известны и исследованы смешанные нестехиометрические пироклоры, например $\text{A}_{4/3}^3(\text{B}_{1/3}^2\text{B}'_{2/3}^5)_2\text{O}_6$, образованные путем монодопирования катионами $3d$ -элементов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+}) [16,17]. Особенностью таких пироклоров является смешанное размещение катионов переходных элементов в двух подрешетках пироклора A_2O и B_2O_6 с явным преимуществом к октаэдрической подрешетке. В настоящее время активно исследуются мультиэлементные

пирохлоры, одновременно допированные несколькими переходными 3d-элементами или катионами магния [18]. Такие пирохлоры интересны с точки зрения структурной стабильности и взаимного влияния катионов переходных элементов друг на друга и на свойства керамики в целом.

В настоящей работе мы докладываем о результатах исследования зарядового состояния катионов переходных 3d-элементов в фазовых чистых мультиэлементных пирохлорах, содержащих в эквимольных количествах ионы Cr, Mn, Co и Cu, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Данные элементы интересны в том плане, что в окисленном состоянии характеризуются широким разнообразием степеней окисления. В пирохлорах проявляются в редких степенях окисления типа Cr (VI) или Cu (I), причина появления которых окончательно не выяснена.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования выбраны пирохлоры состава $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{Co/Cu})_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$. В качестве прекурсоров для твердофазного синтеза использовали оксиды висмута (III), ниобия (V), меди (II), кобальта (II, III), хрома (III), марганца (III) квалификации ч.д.а в стехиометрических количествах. Смесь оксидов гомогенизировали и измельчали в течение 1 h в агатовой ступке, затем гомогенную смесь запрессовали в форме дисков и прокалили в четыре этапа при температурах 650, 850, 950, 1050 °C (15 h) для получения однофазных образцов. На каждом этапе прокаливания реакционную смесь вновь гомогенизировали и компактировали для лучшего контакта зерен керамики. Фазовый анализ образцов выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu 6000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в 2θ диапазоне 10–80° при скорости сканирования 2.0 grad/min. Исследования морфологии поверхности препарата и локальный количественный элементный анализ провели методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп Tescan VEGA 3LMN, энергодисперсионный спектрометр INCA Energy 450). Исследование методом XPS проводили на рентгеновском спектрометре Thermo Scientific ESCALAB 250Xi. В качестве источника ионизирующего излучения использовалась рентгеновская трубка Al $K\alpha$ (1486.6 eV). В экспериментах для нейтрализации заряда образца использована ионно-электронная система компенсации заряда. Все пики откалиброваны по пику C1s при 284.6 eV. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы ESCALAB 250 Xi.

Результаты и обсуждение

В первую очередь были синтезированы составы $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co/Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ и

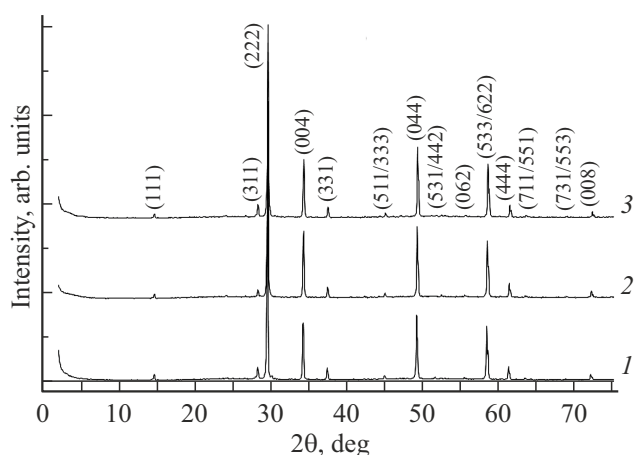


Рис. 1. Рентгенограммы: 1 — $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 2 — $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 3 — $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$.

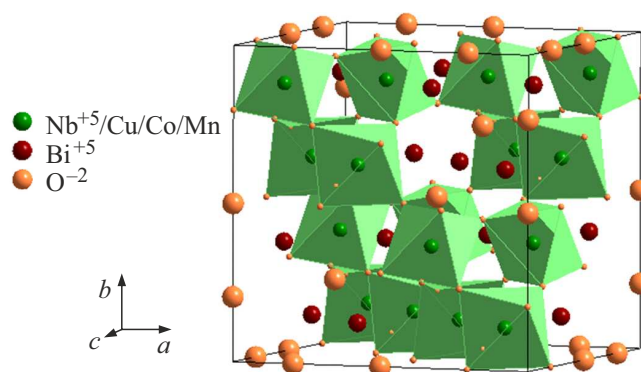


Рис. 2. Элементарная ячейка кубического пирохлора.

$\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ при $x = 0$, но как показал рентгенофазовый анализ (РФА), все образцы неоднородны и содержат примесь ортониобата висмута в разных количествах в зависимости от химического состава пирохлора. С целью синтеза однофазных препаратов с заданным соотношением переходных 3d-элементов созданы вакансии в висмутовой подрешетке на величину, пропорциональную содержанию примеси BiNbO_4 в каждом образце. В результате образцы имеют разную стехиометрию по катионам висмута: 1 — $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 2 — $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 3 — $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, и по данным РФА все образцы однофазны (рис. 1) и кристаллизуются в структурном типе кубического пирохлора (пр. гр. $Fd-3m$) (рис. 2). Приведенная формула синтезированных составов

$\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{Co/Cu})_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ формально не соответствует традиционной формуле пирохлора, правильно ее следует записать в виде $\text{Bi}_{4/3-y}[\text{Cr}_{2/9}\text{Mn}_{2/9}(\text{Co/Cu})_{2/9}\text{Nb}_{4/3}]\text{O}_{6\pm\Delta} = \text{A}_{4/3-y}[\text{B}'_{2/3}\text{B}_{4/3}]\text{O}_{6\pm\Delta}$. Данная формула показывает, что катионы висмута (III) выступают в роли катионов А,

октаэдрическую подрешетку катионов В заполняют ионы Cr(III), Mn(II,III), Nb(V), Co(II,III)/Cu(II). Октаэдрическая подрешетка полностью заполнена, доля катионов 3d-металлов составляет 1/3 от вместимости подрешетки. В роли катионов В' выступают допанты-катионы 3d-металлов — Cr(III), Mn(II,III), Nb(V), Co(II,III)/Cu(II). Подрешетка висмута частично вакантна (коэффициент при висмуте отличается от 2), кроме того, в позиции висмута частично распределяются большие катионы 3d-металлов, такие как Co(II), Cu(II), Mn(II). Вакантность подрешетки висмута при 3d-допировании — это необходимое условие для стабилизации кристаллической структуры пирохлора. В случае размещения катионов-допантов в подрешетку висмута нужно дополнительно создать „вакантные позиции“ в подрешетке, в противном случае образуется примесь BiNbO_4 . Коэффициент у обозначает наличие таких дополнительных вакантных позиций в подрешетке висмута для катионов 3d-металлов, и создаются они искусственно — при недостатке прекурсора — оксида висмута (III).

Синтезированные образцы в раздробленном состоянии представляют собой поликристаллические порошки темно-серого цвета с едва уловимыми оттенками зеленого или коричневого цветов (рис. 3). Как описано в экспериментальной части, спеченные образцы представляют собой компакты в форме дисков с диаметром ~ 12 mm и толщиной 3–4 mm, вес одного диска составляет 1.5–2 g.

Параметр элементарной ячейки пирохлоров равен 10.4832(2) Å для $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 10.4724(2) Å для $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ и 10.4546(2) Å для $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$. Параметры элементарной ячейки пирохлоров в образцах значительно отличаются и определяются природой допантов. Постоянная элементарной ячейки $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ ожидаемо больше параметра ячейки для монодопированного хромового пирохлора состава $\text{Bi}_2\text{CrNb}_2\text{O}_{9+y}$ (10.459(2) Å) [19] ($R(\text{Cr(III)})_{\text{к.ч.-6}} = 0.615$ Å, $R(\text{Mn(II)})_{\text{к.ч.-6}} = 0.83$ Å, $R(\text{Co(II)})_{\text{к.ч.-6}} = 0.745$ Å, $R(\text{Cu(II)})_{\text{к.ч.-6}} = 0.73$ Å — здесь и далее приведены ионные радиусы катионов по Шеннону с указанием координационного числа) [20]. Постоянная ячейки исследованного пирохлора ближе всего к параметру ячейки $\text{Bi}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}(\text{Mn}_{0.8}^{3+}\text{Nb}_{1.2})\text{O}_7$ 10.478 Å, исследованному в работе [10], при том что стехиометрический коэффициент при атомах висмута различается. Параметр элементарной ячейки $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ практически совпадает с параметром элементарной ячейки пирохлора $\text{Bi}_{1.6}\text{Mn}_{0.4}(\text{Mn}_{0.8}^{3+}\text{Nb}_{1.2})\text{O}_7$ (10.478 Å), несмотря на меньший стехиометрический коэффициент при атомах висмута. Параметр элементарной ячейки пирохлора $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ сопоставим с параметром ячейки для монодопированных хромовых пирохлоров состава $\text{Bi}_2\text{CrNb}_2\text{O}_{9+y}$ 10.459(2) Å [21] и $\text{Bi}_{1.6}\text{Cr}_{0.8}\text{Ta}_{1.6}\text{O}_{7.6}$ (пр. гр. $Fd-3m$: 2, 10.45523(3) Å), принимая во внимание, что стехиометрический коэффициент при атомах висмута занижен. Таким

Энергетические положения компонентов XPS-спектров (в eV): 1 — $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 2 — $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 3 — $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$

Пик	1	2	3
$\text{Bi}4f_{7/2}$	158.76	158.81	158.86
$\text{Bi}4f_{5/2}$	164.07	164.14	164.16
$\text{Nb}3d_{5/2}$	206.35	206.43	206.40
$\text{Nb}3d_{3/2}$	209.09	209.19	209.14
$\text{Cr}2p_{3/2}$	576.42	576.49	576.42
$\text{Cr}2p_{1/2}$	586.20	586.02	586.10
$\text{Mn}2p_{3/2}$	641.40	641.35	641.31
$\text{Mn}2p_{1/2}$	653.28	653.28	652.99
$\text{Co}2p_{3/2}$	780.36		
Co2p satellite	785.97		
$\text{Co}2p_{1/2}$	796.57		
$\text{Cu}2p_{3/2}$		934.02	
Cu2p satellite		941.86	
$\text{Cu}2p_{1/2}$		954.14	
Cu2p satellite		961.76	

образом, присутствие катионов кобальта (II) и меди (II) увеличивает параметр элементарной ячейки пирохлора. Близость параметра элементарной ячейки $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ составу $\text{Bi}_2\text{CrNb}_2\text{O}_{9+y}$ может свидетельствовать о наличии окисленных катионов марганца, радиус которых меньше ионного радиуса Mn(II) ($R(\text{Mn(III)})_{\text{к.ч.-6}} = 0.645$ Å, $R(\text{Mn(IV)})_{\text{к.ч.-6}} = 0.53$ Å) [20]. Прямое сопоставление параметров ячейки близких по химическому составу образцов затруднено из-за несоответствия количества катионов висмута (III) в образцах, оказывающих влияние на параметр элементарной ячейки.

Микроструктура и локальный химический анализ образцов исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4). Образцы имеют пористую плотную микроструктуру, образованную оплавленными и сцепленными друг с другом продолговатыми зёрнами керамики со средним размером 2 μm . Элементное картирование показало равномерное распределение катионов металлов по поверхности образцов. Анализ методом ЭДС показал, что количественные соотношения элементов в составе синтезированных образцов соответствуют заданному теоретическому составу.

Перейдем к рассмотрению XPS-спектров пирохлоров: 1 — $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 2 — $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 3 — $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, представленных на рис. 5

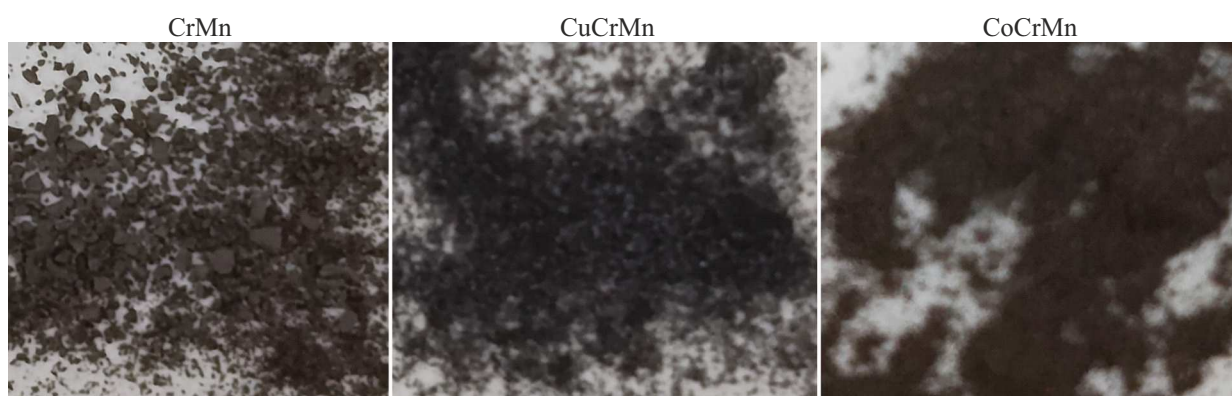


Рис. 3. Фотографии синтезированных образцов $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ (CrMn), $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ (CuCrMn) и $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ (CoCrMn).

и в таблице. Для сравнения приведены спектры оксидных прекурсоров. На рис. 5, *a* показаны XPS-спектры в широком энергетическом диапазоне, а на рис. 5, *b–g* — спектральные зависимости в районе $\text{Bi}4f$ -, $\text{Nb}3d$ -, $\text{Cr}2p$ -, $\text{Mn}2p$ -, $\text{Co}2p$ - и $\text{Cu}2p$ -порогов ионизации образца. На рисунках приведены результаты разложения спектральных зависимостей на отдельные пики, смоделированные гаусс-лоренцевыми кривыми, а фоновые линии — Shirley- или smart-аппроксимацией. При анализе SurveyXPS-спектра (рис. 5, *a*) зафиксирован $\text{C}1s$ -пик, связанный с поверхностными органическими загрязнениями образца. Наличие загрязнений дает неопределенный вклад в интенсивность $\text{O}1s$ -пика, по этой причине для анализа химического состава поверхности образца использовали только спектры металлов.

Сопоставление спектров XPS исследуемых образцов 1–3 и оксида Bi_2O_3 (рис. 5, *b*) показало, что энергетическое положение полос $\text{Bi}4f$ имеет характерный сдвиг в низкоэнергетическую область по сравнению с энергией связи в трехвалентном оксиде Bi_2O_3 . Максимальный сдвиг $\text{Bi}4f$ -спектра в сторону меньших энергий (на величину 0.19 eV) проявляется для состава $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, для $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_9$ он составляет 0.14 eV и 0.09 eV для $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$. Энергия связи в Bi_2O_3 $E_{\text{BE}}(\text{Bi}4f_{7/2}) = 158.93$ eV. Смещение сигнала в низкоэнергетическую область проявляется при уменьшении эффективного положительного заряда катионов висмута в пирохлоре по сравнению с зарядом висмута в оксиде висмута (III), что дает основание заключить, что ионы висмута в образцах имеют одинаковый по величине эффективный заряд $+(3 - \delta)$. Интересно отметить, что смещение $\text{Bi}4f$ -спектра больше в $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ по сравнению с $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, несмотря на то, что количество катионов висмута в составе 1 больше, чем в составе 2, а значит, вклад заряда катионов меди (II) будет больше, чем в составе с кобальтом. Это может свидетельствовать о том, что катионов меди (I) немного

или вовсе нет в образце. Кроме того, ионный состав катионов марганца в образцах может быть разным. Смещение $\text{Bi}4f$ -спектра для состава $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ может означать, что катионы Mn (II) в составе образца имеются, и, по-видимому, именно они перемещаются в позиции висмута. Низкоэнергетическое смещение фиксируется также для $\text{Nb}3d$ спектра (рис. 3, *c*). Низкоэнергетическое смещение для трех образцов сопоставимо и изменяется в интервале 0.60 (для образцов 2 и 3), 0.64, 0.58 и 0.61 eV для образцов 1–3 соответственно по сравнению с энергией связи в оксиде ниобия Nb_2O_5 ($E_{\text{BE}}(\text{Nb}3d_{5/2}) = 207.01$ eV), что свидетельствует о понижении эффективного заряда катионов ниобия до $+(5 - \delta)$. Уменьшение эффективного заряда катионов висмута и ниобия может быть связано с распределением части низкозарядных катионов переходных элементов в позиции ниобия и висмута. Наибольшая величина сдвига $\text{Nb}3d$ -спектра по сравнению с $\text{Bi}4f$ -спектром свидетельствует о том, что катионы переходных элементов преимущественно распределяются в позиции Nb (V), а не Bi (III).

Сравнение $\text{Mn}2p$ -спектров пирохлора с известными из литературы спектрами оксидов MnO , Mn_2O_3 и MnO_2 [22–24] показывает (рис. 5, *d*), что $\text{Mn}2p$ -спектры для образцов по энергетическому положению в большей степени коррелирует со спектрами Mn_2O_3 и MnO . Положение пиков $\text{Mn}2p$ -спектров пирохлора и оксида Mn_2O_3 практически совпадает ($\text{Mn}2p_{3/2}$ и $\text{Mn}2p_{1/2}$ — 641 и 653 eV соответственно), что соответствует ионам Mn (III). Наличие катионов Mn (II) в составе пирохлора допустимо, поскольку размытые, диффузные спектры $\text{Mn}2p$ пирохлора могут представлять суперпозицию энергетически близко расположенных спектров от ионов Mn (II) (640.5 eV) и Mn (III) (641 eV). $\text{Cr}2p$ -спектры пирохлоров и оксидов хрома показаны на рис. 3, *e*. Спектры исследованных пирохлоров подобны между собой. Смещение спектра пирохлоров относительно $\text{Cr}2p$ -спектра оксида Cr_2O_3 [25] в высокоэнергетическую область и недостаточная селективность широкополосного спектра пирохлора дает основание полагать, что катионы хрома

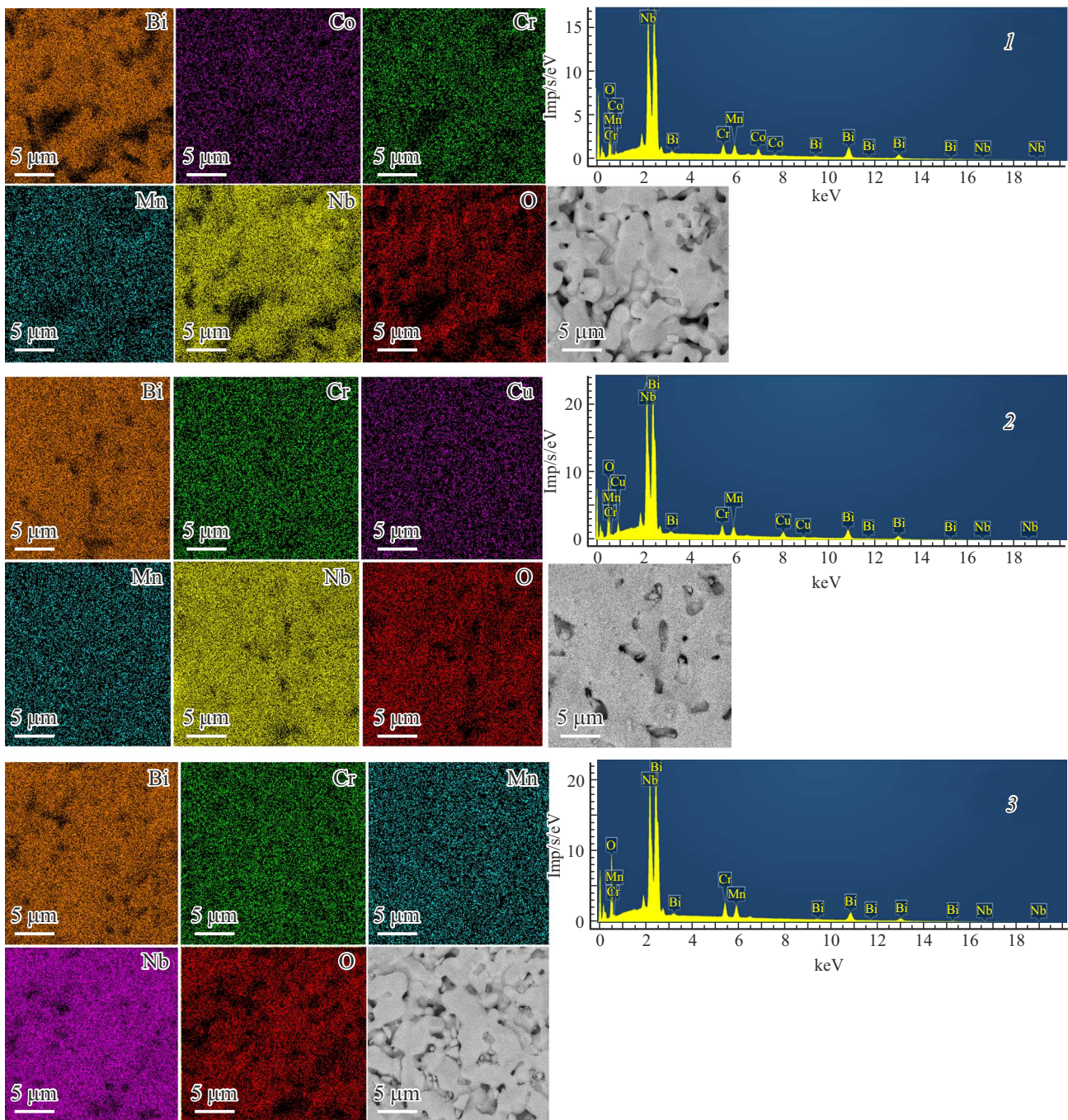


Рис. 4. ЭДС-спектры и карты элементов образцов: 1 — $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 2 — $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 3 — $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$.

в пирохлорах имеют отличное от +3 усредненное зарядовое состояние. Приходится предположить, что Cr2*p*-спектр пирохлора представляет суперпозицию спектров от катионов хрома в зарядовом состоянии +3, +4, +6 [25–27]. Между тем при сравнении Cu2*p*-спектра пирохлора $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ с полученными нами спектрами CuO и известными из литературы Cu_2O [28] можно заметить, что энергетическое положение основных пиков в спектре пирохлора (934 и 954 eV)

практически совпадает со спектром CuO (рис. 5, *f*). В Cu2*p*-спектре пирохлора четко определяются спутные пики в интервале 938–945 и 960–965 eV, характерные для двухзарядных катионов Cu (II). При этом низкоэнергетичный наплыв в спектре при 932 и 952 eV, совпадающий с полосами в спектре Cu_2O , может свидетельствовать о нахождении небольшой доли катионов меди в зарядовом состоянии Cu (I). В таком случае можно предположить, что катионы меди в пиро-

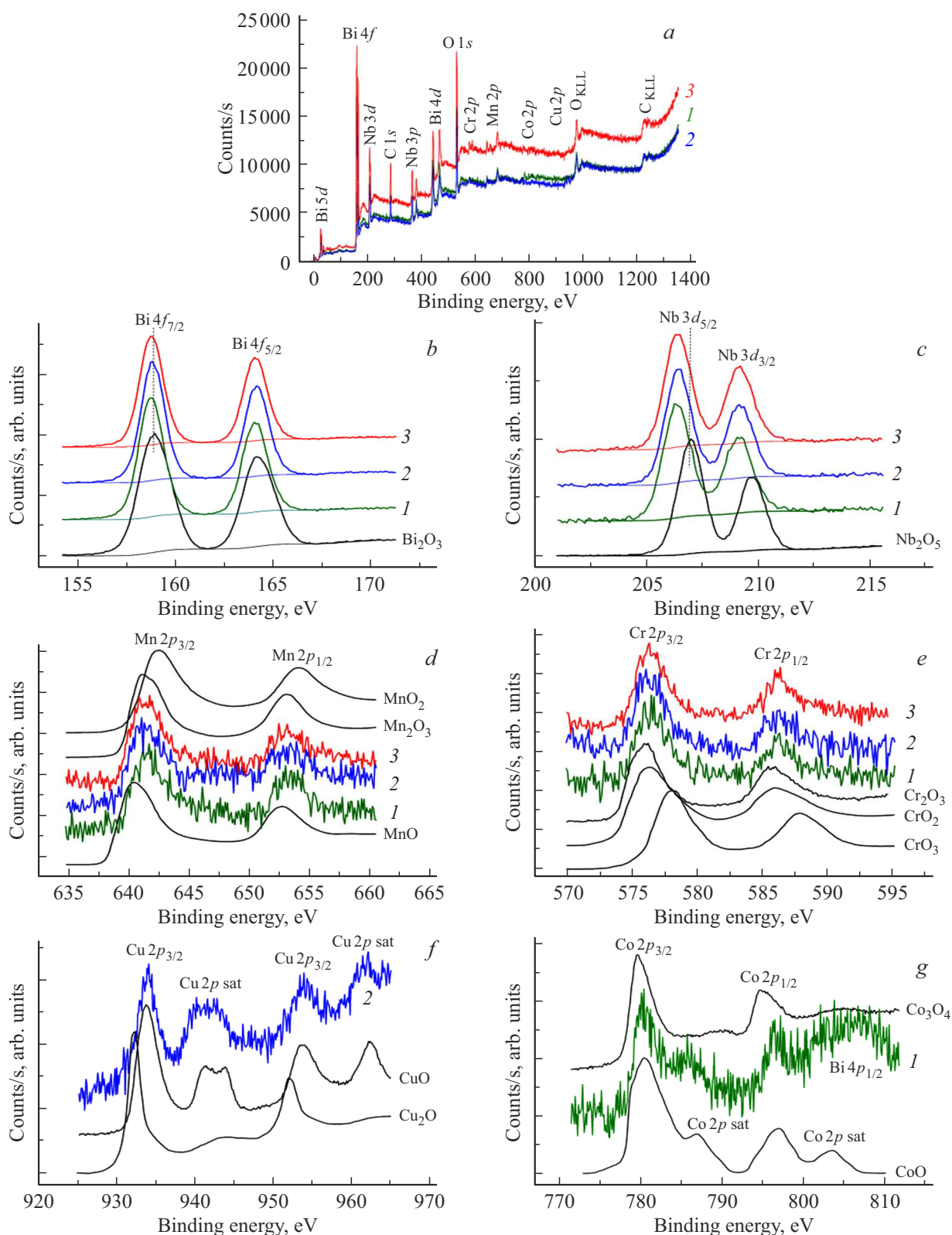


Рис. 5. XPS-спектры: 1 — $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 2 — $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 3 — $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$. Обзорные спектры (a); XPS Bi 4f-спектры образцов и Bi_2O_3 (b); Nb 3d-спектры образцов и Nb_2O_5 (c); Mn 2p-спектры оксидов и катионов марганца в образцах (d); XPS-спектры оксидов хрома и Cr 2p-спектры образцов (e); XPS Cu 2p-спектры для $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ и оксидов меди (f); Co 2p-спектры оксидов кобальта и $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ (g).

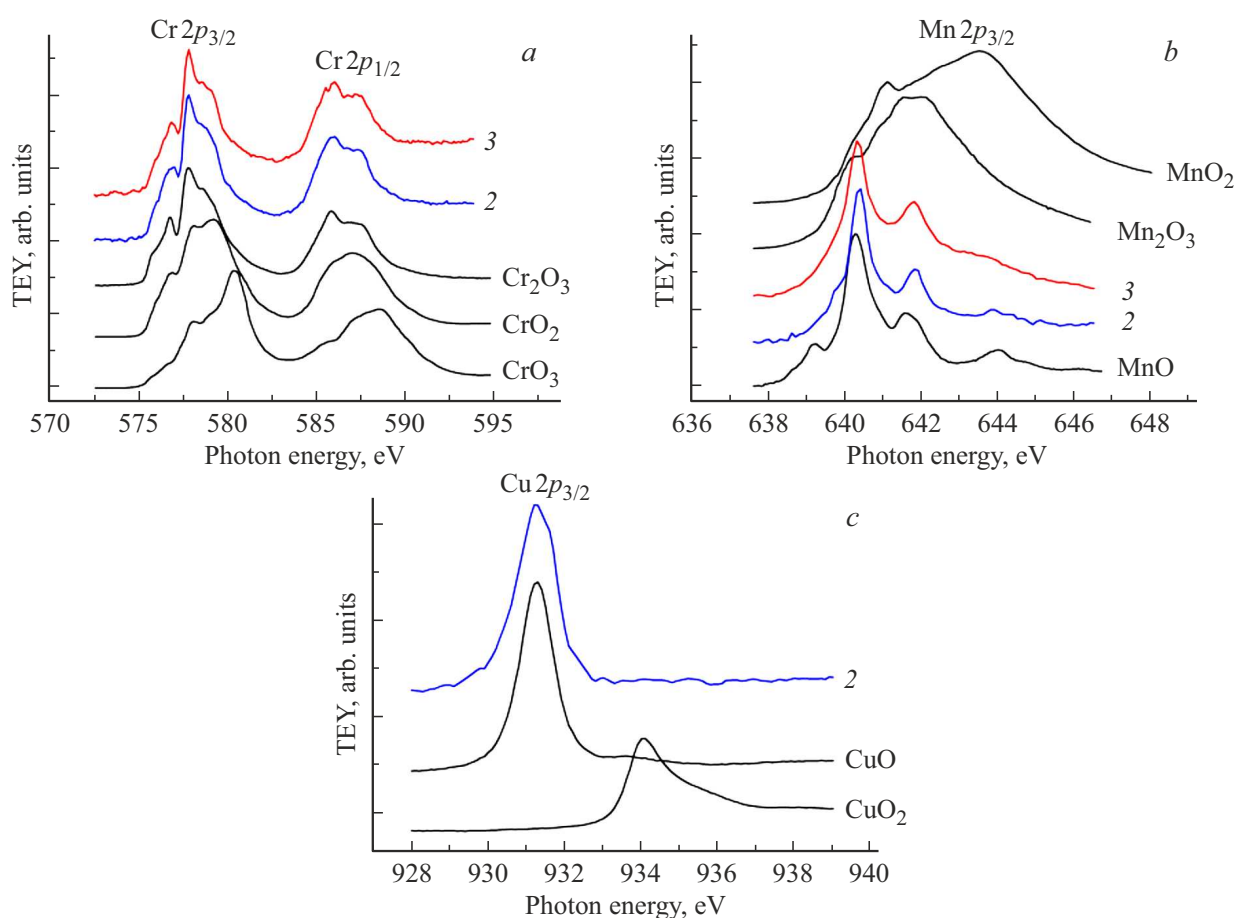


Рис. 6. (а) NEXAFS Cr2*p*-, (b) Mn2*p*-и (с) Cu2*p*-спектры: 2 — $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, 3 — $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$. TEY — total electron yield.

хлоре находятся в смешанном валентном состоянии Cu (I, II).

Для уточнения зарядового состояния 3*d*-атомов мы провели рентгеноабсорбционные исследования образцов 2 и 3, результаты которых представлены на рис. 6. Рассмотрим спектры марганца (рис. 6, *b*). Из сравнения спектров композита со спектрами исследованных нами оксидов можно отметить, что спектры композита по форме, а также по энергетическому положению основных деталей совпадают со спектром MnO, но при этом интенсивность пика с энергией около 641.8 eV больше, чем в оксиде MnO, и его энергетическое положение коррелирует со спектром Mn₂O₃. Это позволяет предположить, что, как и было указано выше на основе анализа XPS-спектров, действительно атомы марганца могут присутствовать в состояниях различной валентности: Mn(II) и Mn(III). Перейдем к рассмотрению NEXAFS Cr2*p*-спектров композитов, представленных на рис. 6, *a*. Спектры имеют богатую структуру, и в отличие от XPS-спектров NEXAFS-спектры трудно разложить на отдельные компоненты, однако при сравнении Cr2*p*-спектров композита и оксидов хрома можно отметить, что спектры композитов практически совпадают

со спектром Cr₂O₃ по положению и относительной интенсивности основных линий. Это указывает на то, что атомы хрома в исследуемых нами соединениях имеют зарядовое состояние +3. Аналогичное сравнение 2*p*-спектров меди композита со спектрами оксидов (рис. 6, *c*) однозначно указывает на зарядовое состояние атомов меди +2.

В энергетический диапазон Co2*p*-спектра пирохлора $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, вблизи 805 eV, попадает пик, отвечающий за энергию связи Bi4*p*_{1/2}-уровня (рис. 5, *g*), что затрудняет восприятие спектров кобальта. Между тем при сравнении спектра пирохлора с полученными нами спектрами Co₃O₄ и известными из литературы CoO [29] можно заметить, что энергетическое положение основных пиков в спектре пирохлора практически совпадает со спектром CoO. В обоих спектрах четко определяются сателлитные пики при 786 и 803 eV, характерные для двухзарядных катионов Co (II). При этом энергетическое положение сателлитных пиков в оксидах различно, в спектрах CoO они сдвинуты в сторону меньших энергий и более интенсивные. В таком случае можно предположить, что

катионы кобальта в пирохлоре находятся в валентном состоянии Co (II).

Заключение

Показана возможность твердофазного синтеза фазовочистых мультиэлементных кубических пирохлоров $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, $\text{Bi}_{1.57}\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$, $\text{Bi}_{1.65}\text{Cr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$ с дефицитной подрешеткой висмута. Для всех образцов фиксируется различный низкоэнергетичный сдвиг XPS $\text{Bi}4f$ - и Nb $3d$ -спектров, что связано с неравномерным распределением переходных $3d$ -элементов в позициях катионов висмута (III) и ниобия (V). Максимальное низкоэнергетическое смещение $\text{Bi}4f$ -, Nb $3d$ -спектров проявляется для образца $\text{Bi}_{1.73}\text{Cr}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_2\text{O}_{9-\Delta}$. По данным XPS- и NEXAFS-спектров атомы хрома, кобальта и меди находятся в зарядовом состоянии Cr^{3+} , Co^{2+} и Cu^{2+} , а атомы марганца находятся в смешанном зарядовом состоянии $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках г/б темы 125020501562-1, а также при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2025-455 при проведении NEXAFS-исследований.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Hiroi, J.-I. Yamaura, S. Yonezawa, H. Harima. *Physica C: Superconductivity and Appl.*, **460–462**, 20 (2007). DOI: 10.1016/j.physc.2007.03.023
- [2] G. Giampaoli, T. Siritanon, B. Day, J. Li, M.A. Subramanian. *Prog. Solid State Chem.*, **50**, 16 (2018). DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2018.06.001
- [3] M. Valant, G.S. Babu, M. Vrcon, T. Kolodiaznyy, A.-K. Axelsson. *J. Am. Ceram. Soc.*, **95**, 644 (2011). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04801.x
- [4] S. Murugesan, M.N. Huda, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, V. Subramanian. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 10598 (2010). DOI: 10.1021/jp906252r
- [5] D.P. Cann, C.A. Randall, T.R. ShROUT. *Solid St. Commun.*, **100**, 529 (1996). DOI: 10.1016/0038-1098(96)00012-9
- [6] S. Yu, L. Li, H. Zheng. *Alloys Comp.*, **699**, 68 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.12.333
- [7] Q. Guo, L. Li, S. Yu, Z. Sun, H. Zheng, J. Li, W. Luo. *Ceram. Intern.*, **44**, 333 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.177
- [8] D. Huiling, Y. Xi. *J. Phys. Chem. Solids*, **63**, 2123 (2002). DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00262-7
- [9] H. Du, H. Wang, X. Yao. *Ceram. Int.*, **30**, 1383 (2004). DOI: 10.1016/j.ceramint.2003.12.091
- [10] T.A. Vanderah, M.W. Lufaso, A.U. Adler, I. Levin, J.C. Nino, V. Provenzano, P.K. Schenck. *J. Sol. St. Chem.*, **179**, 3467 (2006). DOI: 10.1016/j.jssc.2006.07.014
- [11] T.A. Vanderah, T. Siegrist, M.W. Lufaso, M.C. Yeager, R.S. Roth, J.C. Nino, S. Yates. *Eur. J. Inorgan. Chem.*, **2006**, 4908 (2006). DOI: 10.1002/ejic.200600661
- [12] G.C. Miles, A.R. West. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1042 (2006). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00799.x
- [13] M. Valant, D. Suvorov. *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2540 (2005). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00439.x
- [14] R.A. McCauley. *J. Appl. Phys.*, **51**, 290 (1980). DOI: 10.1063/1.327368
- [15] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. *Prog. Sol. St. Chem.*, **15**, 55 (1983). DOI: 10.1016/0079-6786(83)90001-8
- [16] N.A. Zhuk, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V. Koroleva, S.V. Nekipelov, V.V. Kharton, N.A. Sekushin. *Inorg. Chem.*, **60**, 4924 (2021). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00007
- [17] N.A. Zhuk, M.G. Krzhizhanovskaya, N.A. Sekushin, D.V. Sivkov, I.E. Abdurakhmanov. *J. Mater. Res. Technol.*, **22**, 1791 (2023). DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.12.059
- [18] N.A. Zhuk, B.A. Makeev, M.G. Krzhizhanovskaya, S.V. Nekipelov, D.V. Sivkov, K.A. Badanina. *Crystals*, **13**, 1202 (2023). DOI: 10.3390/cryst13081202
- [19] N.A. Zhuk, N.A. Sekushin, M.G. Krzhizhanovskaya, A.V. Koroleva, A.A. Reveguk, S.V. Nekipelov, D.V. Sivkov, V.P. Lutoev, B.A. Makeev, V.V. Kharton, A.M. Lebedev, R.G. Chumakov, K.D. Koksharova, A.D. Shpynova. *Mater. Res. Bull.*, **158**, 112067 (2023). DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.112067
- [20] R.D. Shannon. *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751 (1976). DOI: 10.1107/S0567739476001551
- [21] I.V. Piir, D.A. Prikhodko, S.V. Ignatchenko, A.V. Schukariov. *Sol. St. Ion.*, **101–103**, 1141 (1997). DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00374-3
- [22] R. Grissa, H. Martinez, S. Cotte, J. Galipaud, B. Pecquenard, F.L. Cras. *Applied Surface Science*, **411**, 449 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.205
- [23] M.A. Stranick. *Surface Science Spectra*, **6**, 39 (1999). DOI: 10.1116/1.1247889
- [24] F. Gri, L. Bigiani, A. Gasparotto, C. Maccato, D. Barreca. *Surface Science Spectra*, **25**, 024004 (2018). DOI: 10.1116/1.5048908
- [25] S.-Y. Jeong, J.-B. Lee, H. Na, T.-Y. Seong. *Thin Solid Films*, **518**, 4813 (2010). DOI: 10.1016/j.tsf.2010.01.046
- [26] H.A. Bullen, S.J. Garrett. *Surface Science Spectra*, **8**, 225 (2001). DOI: 10.1116/11.20020308
- [27] K.A. Badanina, S.V. Nekipelov, A.M. Lebedev, N.A. Zhuk, D.S. Beznosikov. *J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys.*, **17** (5), 559 (2024). EDN: COUDXV
- [28] D. Barreca, A. Gasparotto, E. Tondello. *Surface Science Spectra*, **14**, 41 (2007). DOI: 10.1116/11.20080701
- [29] M. Hassel, H.-J. Freund. *Surface Science Spectra*, **4**, 273 (1996). DOI: 10.1116/1.1247797