

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР В ПСЕВДОБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ

 $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ © 2024 г. М. Н. Смирнова^{а, *}, М. А. Копьева^а, Г. Д. Нипан^а,
Г. Е. Никифорова^а, Е. В. Текшина^а, А. А. Архипенко^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 25.04.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 12.06.2024 г.

Методом сжигания геля синтезированы образцы псевдобинарной системы $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$. Полученные поликристаллические образцы исследованы методами рентгеновской дифракции и фотолюминесцентной спектроскопии. При замещении Mo на Cu удалось стабилизировать на воздухе кубические фазы $Fm\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$ твердого раствора $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$).

Ключевые слова: многокомпонентные оксидные системы, фазовые состояния

DOI: 10.31857/S0044457X24100101, **EDN:** JICTGD

ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты щелочноземельных и редкоземельных элементов используются в качестве матриц для примесной люминесценции благодаря сохранению однофазности и химической стабильности в условиях одностадийного твердофазного синтеза. Так, при допировании европием возникает область интенсивного поглощения 250–450 нм, и в результате перехода заряда от группы $\text{Mo}^{6+}/\text{O}^{2-}$ к Eu^{3+} активируется оранжево-красное излучение, которое используется в теплых белых светодиодах LED [1]. Эмиссионный спектр Eu^{3+} зависит от кристаллических решеток молибдатов [1], среди которых значительный интерес представляют перовскитные структуры $\text{A}(\text{B}'_{0.67}\text{B}''_{0.33})\text{O}_3$ и $\text{A}(\text{B}'_{0.5}\text{B}''_{0.5})\text{O}_3$ [2]. В системе $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ образуются кристаллические фазы на основе $\text{BaY}_{0.67}\text{Mo}_{0.33}\text{O}_3$ ($\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{MoO}_9$) и $\text{BaY}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$ (Ba_2YMoO_6) со структурой кубического перовскита $Fm\bar{3}m$. Обе фазы участвуют в создании примесной люминесценции [3, 4]. Однако если $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{MoO}_9$ кристаллизуется на воздухе при 1200–1300 °C [5], то для получения Ba_2YMoO_6 при тех же температурах необходима восстановительная атмосфера (95% Ar + 5% H_2) [6]. Хотя это не избавляет от образования примесного молибдата BaMoO_4 [4], что не препятствует применению материала в качестве сегнетоэлектрической [7] или магнитоупорядоченной керамики [8], но нарушает воспроизводимость оптических характеристик Ba_2YMoO_6 . Одним из

вариантов решения проблемы является частичное замещение Mo на Cu, в результате которого предотвращается образование BaMoO_4 [9].

В настоящей работе, основываясь на опыте работы с родственной системой $\text{BaO--Y}_2\text{O}_3\text{--CuO--WO}_3$ [10, 11] и сообщении об образовании перовскитов $\text{Ba}_2(\text{Y,Cu,Mu})_2\text{O}_6$ [9], в рамках псевдобинарной системы $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ методом рентгеновской дифракции определена протяженность твердого раствора $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ с кубической структурой. Состав $[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ не является фазой, а принадлежит трехфазной области $\text{BaO--BaCuO}_2\text{--Y}_4\text{Ba}_3\text{O}_9$ [12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы системы $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ синтезировали методом сжигания геля [14, 15], в качестве исходных реагентов применяли оксид бария BaO (ч., $\omega(\text{BaO}) = 97.2\%$), карбонат иттрия трехводный $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., $\omega(\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 99.9\%$), оксид меди CuO (ос. ч., $\omega(\text{CuO}) = 99.997\%$), оксид молибдена MoO_3 (ч. д. а., $\omega(\text{MoO}_3) = 99.0\%$) и восстановитель (органическое топливо) — поливиниловый спирт (16/1, CAS: 9002-89-5). Оксиды металлов и карбонат иттрия, взятые в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте (HNO_3 : $\text{H}_2\text{O} = 1:1$ (об.)), раствор упаривали, переносили в керамическую

чашку и добавляли порошкообразный поливиниловый спирт. При дальнейшем упаривании раствора наблюдали образование геля. После кратковременного возгорания гель превращался в серо-черный порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при 1000°C в течение 3 ч и охлаждали в инерционно-термическом режиме, не вынимая из печи. Температура и время отжига были выбраны на основе предварительных экспериментов, исходя из возможности потери MoO_3 при более высоких температурах и более продолжительном времени отжига. Средний размер поликристаллов находился на уровне 50–100 нм, что на порядок меньше частиц Ba_2YMoO_6 , образующихся при твердофазном синтезе [4]. Исследованные составы отмечены в концентрационном треугольнике системы $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ – BaMoO_4 – BaCuO_2 на рис. 1.

Содержание Ba, Y, Cu и Mo в синтезированных образцах контролировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Спектроскан МАКС-GVM (Россия).

Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_α) в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 70° с шагом

сканирования 0.0133° . Количественный фазовый анализ проводили методом полнопрофильного анализа с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

Экситонные и эмиссионные спектры образца $\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_6$ регистрировали с помощью спектрометра Perkin Elmer LS55 при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 237$ нм и эмиссии $\lambda_{\text{em}} = 436$ нм в диапазоне 200–800 нм с разрешением 0.5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ при $x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.33$ и 0.5.

Образец номинального состава Ba_2YMoO_6 представляет собой смесь кубических фаз Ba_2YMoO_6 ($Fm\bar{3}m$) и $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{MoO}_9$ ($Fm\bar{3}m$), а также BaMoO_4 ($I4_1/a$), Y_2O_3 ($Ia\bar{3}$) (рис. 2, линия 1). При замещении 10% Mo на Cu ($\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{6-\delta}$) образуется твердый раствор $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($Fm\bar{3}m$), а содержание BaMoO_4 и Y_2O_3 снижается (рис. 2, линия 2). При увеличении содержания Cu до $\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ помимо твердого раствора со структурой $Fm\bar{3}m$ образуется кубическая фаза, изоструктурная

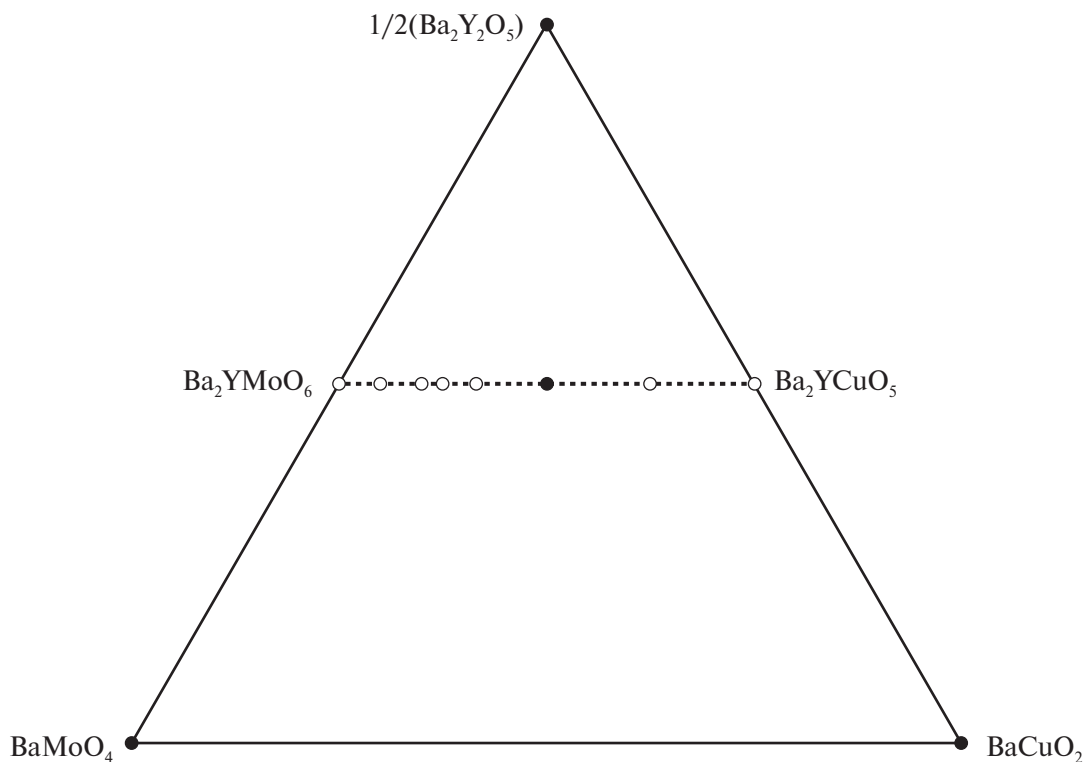


Рис. 1. Исследованные составы в концентрационном треугольнике системы $\text{Ba}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ – BaMoO_4 – BaCuO_2

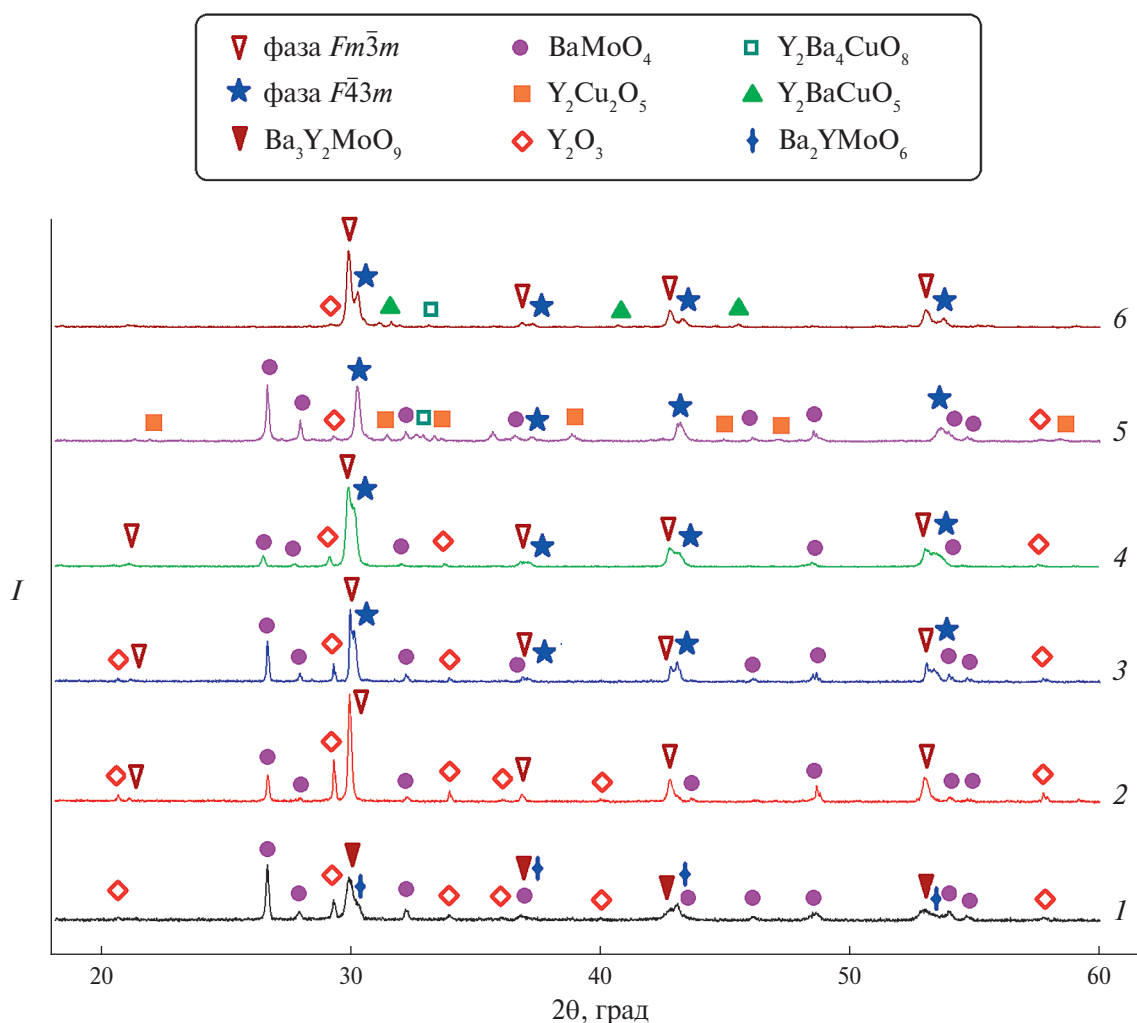


Рис. 2. Дифрактограммы образцов системы $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) при $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.25 (4), 0.33 (5), 0.5 (6).

$\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_9$ ($F\bar{4}3m$) [16], при этом примеси BaMoO_4 и Y_2O_3 сохраняются на уровне 6% (рис. 2, линия 3). В случае $\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{6-\delta}$ фазовый состав принципиально не меняется (рис. 2, линия 4). Замещение трети Мо на Cu ($\text{Ba}_2\text{YMo}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}\text{O}_{6-\delta}$) приводит к кристаллизации одной кубической фазы $F\bar{4}3m$ совместно с BaMoO_4 , Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{CuO}_8$ ($Ammm$) и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($Pna2_1$) (рис. 2, линия 5). При эквимольном содержании Мо и Cu ($\text{Ba}_2\text{YCu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$) в образце преобладают кубические фазы $Fm\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$, а также присутствуют примеси Y_2O_3 , Y_2BaCuO_5 и $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{CuO}_8$, но молибдат бария не наблюдается (рис. 2, линия 6). При дальнейшем замещении Мо на Cu ($x = 0.75$ и 1) кубические фазы не образуются, а присутствуют Y_2BaCuO_5 ($Pbnm$), $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ ($R\bar{3}m$), BaCuO_2 ($Im\bar{3}m$) и следы $\text{Ba}_3\text{YCu}_2\text{O}_{6+x}$ ($Pm\bar{3}m$).

Почти для всех составов перовскит $Fm\bar{3}m$ находится в равновесии с фазой $F\bar{4}3m$, изоструктурной $\text{Ba}_2\text{YCu}_2\text{WO}_9$. С увеличением содержания меди в образцах $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ снижается содержание BaMoO_4 и увеличивается содержание обеих кубических фаз, при этом монотонно уменьшаются параметры их элементарных ячеек (рис. 3). Поскольку твердые растворы $Fm\bar{3}m$ и $F\bar{4}3m$ занимают концентрационные объемы в тетраэдре составов системы $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$, а молибдат бария не принадлежит ноду $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6-[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$, при введении Cu изменение процентного содержания BaMoO_4 и его кристаллографических параметров происходит немонотонно.

Для состава Ba_2YMoO_6 ($x = 0$) кристаллографические параметры оказались заниженными. Согласно литературным данным [2, 8, 17, 18],

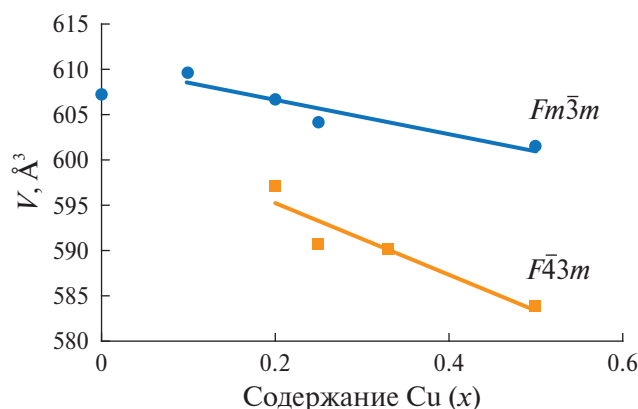


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки фаз $Fm\bar{3}m$ и $F43m$ от содержания меди (x) в образцах $Ba_2YMo_{1-x}Cu_xO_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$)

в перовските $Ba_2Y_{1-x}Mo_xO_6$ возможно взаимное замещение молибдена на иттрий с сохранением кристаллической структуры. Область гомогенности фазы $Fm\bar{3}m$ простирается от состава Ba_2YMoO_6 ($V_{\text{эл.яч}} = 590.8 \text{ \AA}^3$) [8, 17] до $Ba_2Y_{1.33}Mo_{0.67}O_6$ ($V_{\text{эл.яч}} = 614.5 \text{ \AA}^3$) [2, 18]. На основе рассчитанных кристаллографических параметров было определено соотношение катионов в перовските $Fm\bar{3}m$ для состава Ba_2YMoO_6 . Это соотношение соответствует формуле $Ba_2Y_{1.23}Mo_{0.77}O_6$. Для других составов такую оценку провести невозможно ввиду неоднородности полученных образцов.

Таблица 1. Результаты химического анализа образца $Ba_2YMo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$

Элемент	Концентрация металлов (массовая доля, %)	
	теоретическая	экспериментальная
Ba	61.9	61.4
Y	20.1	20.4
Cu	7.2	7.3
Mo	10.8	10.9

Результаты исследования концентрации катионов в образце номинального состава $Ba_2YMo_{0.5}Cu_{0.5}O_{6-\delta}$ свидетельствуют о соответствии соотношения Ba, Y, Cu и Mo в конечном продукте исходному заданному составу (табл. 1).

Экситонные и эмиссионные спектры образца $Ba_2YCu_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$ приведены на рис. 4. Полоса поглощения при 237 нм ($\lambda_{\text{эм}} = 436 \text{ нм}$) на экситонном спектре (рис. 4, кривая 1) подтверждает перенос заряда $O^{2-} \rightarrow Cu^{2+}$. Полосы люминесценции ($\lambda_{\text{exc}} = 237 \text{ нм}$) в интервале 350–550 нм (рис. 4, кривая 2) определяются переходами ${}^1T_1, {}^1T_2, {}^3T_1, {}^3T_2 \rightarrow {}^1A_1$ для аниона $[MoO_4]^{2-}$ [19–22] и диффузией кислорода в структурных плоскостях CuO_2 основных фаз ($Fm\bar{3}m$ и $F43m$) и примесной фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($Pmmm$): $\lambda = 435, 530 \text{ нм}$ [23], $\lambda = 460$ и 486 нм [24]. Положение люминесцентных полос даже в случае двойного

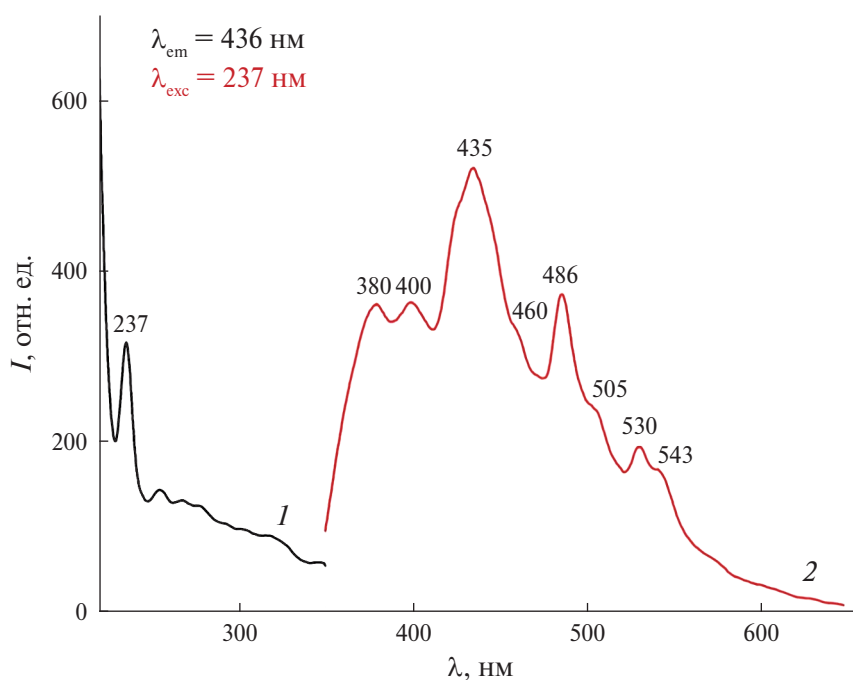


Рис. 4. Экситонные (1) и эмиссионные (2) спектры образца $Ba_2YCu_{0.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$

оксида BaMoO_4 зависит от размеров и условий получения поликристаллов [25–27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля впервые синтезированы образцы псевдобинарной системы $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YSuO}_5]$. При частичном замещении Mo на Su удалось стабилизировать на воздухе твердый раствор на основе перовскита Ba_2YMoO_6 ($Fm\bar{3}m$) в присутствии кубической фазы, изоструктурной $\text{Ba}_2\text{YSu}_2\text{WO}_9$ ($F43m$). Для образца $\text{Ba}_2\text{YSu}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ проанализированы полосы люминесценции в области 350–550 нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baur F., Jüstel T. // Opt. Mater. X. 2019. V. 1. P. 100015.
<https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100015>
2. Fuentes A.F., Hernández-Ibarra O., Mendoza-Suarez G. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 173. № 2. P. 319.
[https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00105-1)
3. Krishnan R., Swart H.C. // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 144. P. 109519.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109519>
4. Krishnan R., Kroon R.E., Swart H.C. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 145. P. 111554.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111554>
5. Ter Vrust J.W., Wanmaker W.L., Verriet J.G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. № 2. P. 762.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80459-7](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80459-7)
6. Qu Z., Zou Y., Zhang S. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. № 17. P. 17E137.
<http://doi.org/doi:10.1063/1.4798342>
7. Li Q., Ren J., Cui J. et al. // Physica B. 2014. V. 451. P. 110.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.06.024>
8. Cussen E.J., Lynham D.R., Rogers J. // Chem. Mater. 2006. V. 18. № 12. P. 2855.
<https://doi.org/10.1021/cm0602388>
9. Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др. // Докл. РАН. 2024. Т. 515. С. 30.
<https://doi.org/10.31857/S2686953524020032>
10. Кольцова Т.Н. // Инженерная физика. 2003. № 1. С. 9.
11. Кольцова Т.Н. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 751.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=17659323>
12. Gavrichev K.S., Khoroshilov A.V., Nipan G.D. et al. // J. Therm. Anal. 1997. V. 48. № 5. P. 1039.
<https://doi.org/10.1007/bf01979152>
13. Brosha E.L., Garzon F.H., Raistrick I.D. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 7. P. 1745.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08884.x>
14. Смирнова М.Н., Кондратьева О.Н., Никифорова Г.Е. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 581.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602383>
15. Смирнова М.Н., Нипан Г.Д., Копьева М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 896.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X23600159>
16. Kitahama K., Hori Y., Kawai K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. L809.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.30.L809>
17. Aharen T., Greedan J.E., Bridges C.A. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2010. V. 81. № 22. P. 224409.
<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.81.224409>
18. Maczka M., Hanuza J., Fuentes A.F. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. № 13. P. 2297.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/16/13/010>
19. Yoon J.-W., Ryu J.H., Shim K.B. // Mater. Sci. Eng. 2006. V. 127. № 2–3. P. 154.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2005.10.015>
20. Wang Z., Liang H., Gong M. et al. // Opt. Mater. 2007. V. 29. № 7. P. 896.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2005.12.010>
21. Li L., Zhang J., Zi W. et al. // Solid State Sci. 2014. V. 29. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.01.003>
22. Qiao X., Tsuboi T. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 4. P. 1440.
<https://doi.org/10.1111/jace.14679>
23. Сухарева Т.В., Еременко В.В. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 10. С. 1739.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=21317623>

24. *Diaz-Guerra C., Piqueras J., Garcia J.A. et al.* // J. Lumin. 1997. V. 71. № 4. P. 299.
[https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00096-3](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00096-3)
25. *Cavalcante L.S., Szczancoski J.C., Tranquilin R.L. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2008. V. 69. № 11. P. 2674.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.06.107>
26. *Phuruangrat A., Thongtem T., Thongtem S.* // J. Phys. Chem. Solids. 2009. V. 70. № 6. P. 955.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.05.006>
27. *Wu X., Du J., Li H. et al.* // J. Solid State Chem. 2007. V. 180. № 11. P. 3288.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.07.010>

SOLID SOLUTION IN THE PSEUDOBINARY SYSTEM

$\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$

M. N. Smirnova^{a,*}, M. A. Kopeva^a, G. D. Nipan^a,
G. E. Nikiforova^a, E. V. Tekshina^a, A. A. Arkhipenko^a

^a*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

^{*}*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru*

Samples of the pseudobinary system $\text{Ba}_2\text{YMoO}_6\text{--}[\text{Ba}_2\text{YCuO}_5]$ were synthesized using the gel combustion method. The obtained samples were studied by X-ray diffraction and photoluminescence spectroscopy. By replacing Mo with Cu, it was possible to stabilize the cubic phases $Fm\bar{3}m$ and $F\bar{4}3m$ of the $\text{Ba}_2\text{YMo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{6-\delta}$ solid solution ($0 \leq x \leq 0.5$) in air.

Keywords: multicomponent oxide systems, phase states