

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05

СЛОЖНЫЕ ТАНТАЛАТЫ РЗЭ С ПИРОХЛОРОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА[#]

© 2019 г. А. В. Егорышева^{1, *}, Е. Ф. Попова^{1, 2}, А. В. Тюрин¹,
А. В. Хорошилов¹, О. М. Гайтко¹, Р. Д. Светогоров³

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

*E-mail: anna_egorysheva@rambler.ru

Поступила в редакцию 16.04.2019 г.

После доработки 23.04.2019 г.

Принята к публикации 13.05.2019 г.

Показано существование широкого ряда пироксидоподобных (PL) соединений $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr}–\text{Yb}$, включая Y) с гексагональной структурой (пр. гр. $R\bar{3}$). Разработаны две новые низкотемпературные методики синтеза $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ – с помощью соосаждения с последующим отжигом и синтезом в расплаве солей NaCl/KCl , что позволило снизить температуру и время их получения. Установлено, что синтез PL-фаз протекает через образование нанокристаллической метастабильной фазы флюорита, которая необратимо переходит в PL-фазу при увеличении времени или температуры кристаллизации. Других переходов вплоть до температуры плавления 1320–1450°C (в зависимости от состава соединения $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$) методом ДСК не зафиксировано. На примере Y_2FeTaO_7 изменена изобарная теплоемкость $C_p(T)$ и проведен расчет термодинамических функций (энтропии, инкремента энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в температурном интервале 5–1300 К. В области низких температур (2–25 К) обнаружено аномальное поведение $C_p(T)$, связанное, по-видимому, с магнитным переходом Y_2FeTaO_7 .

Ключевые слова: ромбоэдрически искаженный пироксид, структура, соосаждение, синтез в расплаве солей, термодинамические функции

DOI: 10.1134/S0044457X19110059

ВВЕДЕНИЕ

Высокотемпературные сложные оксиды представляют особый интерес как материалы для различных функциональных тугоплавких керамик, термобарьерных покрытий, огнеупоров и топливных ячеек. Одним из наиболее известных тугоплавких материалов в настоящий момент является стабилизированный иттрием оксид циркония, так называемый YSZ [1, 2]. Однако из-за наличия высокотемпературных полиморфных переходов и связанных с ними изменений объема верхняя рабочая температура для использования YSZ ограничена 1200°C [1]. Перспективными материалами, которые успешно могли бы заменить YSZ, являются соединения со структурой типа пироксидов с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. В частности, соединения со структурой пироксидов на основе гафнатов и цирконатов уже зарекомендовали себя как эффективные окислительно-стойкие тер-

мобарьерные покрытия с широким интервалом рабочих температур свыше 1300°C [3–7]. К преимуществам данных материалов следует отнести невысокую теплопроводность, обусловленную структурными особенностями данных соединений, а также химическую устойчивость, термическую стабильность и отсутствие фазовых переходов. Недавно было показано [6], что не только пироксид, но и соединение с пироксидоподобной структурой $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ проявляет более высокие характеристики, чем YSZ. Установлено, что соединение $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ по сравнению с YSZ обладает в 2 раза меньшей теплопроводностью в интервале температур 25–1000°C, меньшим значением модуля Юнга, лучшим показателем вязкости разрушения и фазовой стабильностью при более высоких температурах. По мнению авторов [8], перечисленные преимущества дают основание полагать, что $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ является перспективным материалом для термобарьерных покрытий, и свидетельствуют о необходимости дальнейшего

[#] Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.1134/S0044457X19110059

исследования соединений этого структурного типа. В то же время информация о других соединениях ряда $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ ограничивается единственной статьей [9], а также диссертацией [10], которые посвящены изучению структуры этих фаз, их магнитных свойств и теплоемкости в низкотемпературном диапазоне (2–300 К). Высокотемпературная область, наиболее важная для практического использования этих соединений, осталась не исследованной. Не существует единого мнения о структурной принадлежности этих пирохлороподобных (PL) соединений. Согласно исследованиям [9], соединения, содержащие Y, Dy, Gd, Eu, имеют ромбоэдрическую решетку (пр. гр. $R\bar{3}$). $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ авторы [11, 12] относят к моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$), хотя в [10] это соединение также относят к ромбоэдрически искаженному пирохлору. В предшествующих работах синтез $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ проводили путем механоактивации смеси исходных оксидов с последующим высокотемпературным отжигом (1400°C) или золь-гель методом [8–12]. Оба метода синтеза сопряжены с большими технологическими трудностями и внесением в синтезируемые образцы неконтролируемой примеси.

В настоящей работе мы разработали две новые низкотемпературные методики получения $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$, установили границы существования ряда $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ и изучили их структуру и термодинамические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ впервые использовали метод соосаждения с последующим отжигом и синтез в расплаве солей. Оба метода отличаются простотой исполнения и позволяют существенно сократить температуру и время синтеза. В качестве реагентов для синтеза $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ использовали: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}; x = 5, 6$ в зависимости от РЗЭ, чистотой не ниже 99.99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), TaCl_5 (х. ч.), $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{конц}}$ (ос. ч.), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (х. ч.), KCl (х. ч.) и NaCl (х. ч.). Предварительно все реактивы проверяли на соответствие заявленному составу.

При использовании метода соосаждения все компоненты брали в стехиометрическом соотношении из расчета на 0.5 г конечного продукта состава $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$. Навески твердых компонентов взвешивали с точностью до четвертого знака. Смесь нитратов РЗЭ и железа растворяли в этиловом спирте и оставляли перемешиваться на магнитной мешалке до полного растворения (~10 мин). Объем этилового спирта брали в 5 раз меньше, чем объем осадителя. После этого добавляли спиртовой раствор TaCl_5 ($C_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 108.9$ г/л) и пе-

ремешивали еще ~10 мин. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака (25%). Количество аммиака варьировали от 2- до 25-кратного избытка по отношению к количеству, необходимому для полного осаждения растворенных в спирте компонентов, которое определяли заранее путем прямого осаждения (2 мл). Подготовленный спиртовой раствор медленно при капывали к раствору аммиака и вымешивали в течение не менее 3 ч. Полученный осадок центрифугировали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили при $t = 50^\circ\text{C}$. Остаточное содержание катионов РЗЭ, железа и тантала в маточном растворе контролировали с помощью соответствующих качественных реакций. Отжиг проводили в печах резистивного нагрева на воздухе при температурах 750–1180°C в платиновых, а при температурах 1200–1400°C – в алундовых тиглях. Продолжительность синтеза в зависимости от температуры составляла от 12 до 48 ч. Степень прохождения реакции оценивали методом РФА. Равновесие считалось достигнутым, если рентгенограммы после двух последующих отжигов не различались. Элементный состав образцов был подтвержден методом EDX.

Для синтеза $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ в расплаве солей в качестве растворителя была выбрана эвтектическая смесь солей NaCl/KCl (молярное соотношение 1 : 1). Осадок, полученный методом обратного осаждения, смешивали с солью в весовом соотношении (шихта : соль) 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 5 и перетирали в агатовой ступке в течение 30 мин. После этого смесь помещали в платиновый тигель и отжигали при различных температурах (700–900°C) в течение 0.5–12 ч. Отожженную смесь многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH, центрифугировали и сушили при 50°C.

РФА проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE). Данные дифракции регистрировали в диапазоне углов 2θ от 10° до 65° с шагом 0.01°, время накопления 0.3 с/шаг. Идентификацию известных фаз проводили с помощью базы данных JCPDS Research Associateship. Уточнение структур $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ осуществляли на основе данных рентгеновской дифракции синхротронного излучения методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Jana2006 в предположении пр. гр. $R\bar{3}$ и $C2/c$. Измерения выполнены на экспериментальной станции РСА УНУ “Курчатовский источник синхротронного излучения”, оснащенной 2D-детектором Rayonix SX165, в диапазоне углов 2θ от 2° до 56° на длине волны $\lambda = 0.78465$ Å. Поликристаллический LaB_6 (NIST SRM 660a) использовали в качестве углового стандарта.

Морфологию синтезированных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 (увеличение до 9×10^5 , ускоряющее напряжение 1 кВ) с функцией EDX.

Для изучения температурной зависимости теплоемкости Y_2FeTaO_7 в интервале температур 22.47–348.23 К использовали адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3, сконструированный и изготовленный в АОЗТ “Термис” (г. Менделеево Московской обл.). Теплоемкость Y_2FeTaO_7 измеряли методом адиабатической калориметрии с шагом 1.0–4.0 К в области температур 80–200 К и с шагом 4.0–7.0 К выше 200 К. Кривая температурной зависимости теплоемкости определена в 118 экспериментальных точках (табл. 1S). Все измерения теплоемкости на установке проводили в автоматическом режиме и контролировали компьютерно-измерительной системой. Калориметрическая ампула представляла собой тонкостенный цилиндрический титановый сосуд (внутренний объем 1 см³, масса ~1.6 г), завинчивающийся бронзовой крышкой с индиевым уплотнением для герметизации. Температуру регистрировали железородиевым термометром сопротивления ($R \approx 100$ Ом). Чувствительность термометрической схемы составляла 1×10^{-3} К, абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 5 \times 10^{-3}$ К в соответствии с МТШ-90. Конструкция калориметра и принцип его работы аналогичны приведенным в работах [13, 14]. Надежность измерительной процедуры была проверена путем измерения теплоемкости меди марки “ос. ч.”, стандартных синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2. Навеска вещества равнялась $m = 2.71546$ г. Молекулярную массу принимали равной теоретической: $M = 526.60036$ г/моль [15].

Измерения теплоемкости Ln_2FeTaO_7 в диапазоне температур 305–1305 К проводили на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Измерения теплоемкости Y_2FeTaO_7 проводили на образце массой 69.04 мг в атмосфере газообразного аргона 5.5 (99.9995 об. %) в Pt-тиглях с крышкой, имеющей небольшое отверстие. Общий расход газа в процессе эксперимента составлял 50 мл/мин, нагревание образца производили со скоростью 20 град/мин. В качестве файла коррекции применяли данные, полученные для пустого тигля, зарегистрированные в идентичных условиях. Обработку полученных данных проводили с использованием программного обеспечения Netzsch Ploteus.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния условий соосаждения на реакционную способность полученных осад-

ков и установления зависимости температуры и продолжительности отжига от фазового состава продукта реакции на первом этапе исследования на примере сложного оксида Y_2FeTaO_7 были изучены фазовые превращения, происходящие в процессе его синтеза. С помощью методов ДСК/ТГ и РФА было показано, что при отжиге осадка в температурном интервале 0–340°C происходит разложение нитратов, карбонатов и гидроксисоединений, чему на кривой ДСК соответствуют пики 1 и 2 (рис. 1). Оказалось, что синтез пирохлороподобной (PL) фазы Y_2FeTaO_7 протекает через образование метастабильной фазы флюорита (рис. 2). Этому процессу отвечает экзотермический пик 3 с началом при 700°C. При дальнейшем нагревании наблюдается второй экзотермический эффект с началом при 930°C (пик 4), связанный с формированием PL-фазы. Особенно отчетливо этот эффект (4) проявляется на термограмме флюорита. Как и следовало ожидать, эффекты 1–3 на этой термограмме отсутствуют. Необходимо отметить, что при охлаждении или повторном отжиге при низких температурах переход PL-фазы во флюорит не наблюдается. По данным ТГ, переход флюорита в PL-фазу сопровождается незначительной потерей массы. Исследование температурных зависимостей теплоемкости PL Y_2FeTaO_7 показало, что вплоть до температуры плавления (1439°C) на кривой ДСК отсутствуют тепловые эффекты.

Было показано, что независимо от количества осадителя в процессе синтеза происходило образование метастабильной фазы флюорита и его последующий переход в PL-фазу. Образование флюорита как промежуточной фазы наблюдалось ранее [16] в нанокристаллических образцах при синтезе пирохлора $Sm_2Zr_2O_7$. При увеличении размера частиц, как и в нашем случае, происходил необратимый переход в стабильную фазу. При больших избытках осадителя наблюдалось незначительное уменьшение размера частиц флюорита. ОКР образцов, отожженных при 820°C (24 ч) изменялся от 25 нм для 2-кратного избытка до 20 нм для 25-кратного. По-видимому, с этим связано появление незначительного количества PL-фазы в образце, синтезированном с меньшим количеством аммиака, по сравнению с однофазным образцом флюорита, полученным с 25-кратным избытком. Следует также отметить, что однофазный PL-образец был получен уже при 950°C (48 ч) для 2-кратного избытка и при 1050°C (48 ч) для 25-кратного избытка аммиака.

Для образцов, полученных методом синтеза в расплаве солей, наблюдались те же закономерности. Однако благодаря присутствию жидкой фазы нам удалось снизить температуру синтеза на 100°C как для флюорита, так и для PL-фазы (рис. 2). Вопреки ожиданиям, заметного эффекта при из-

Таблица 1. Результаты уточнения структур соединений $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ методом Ритвелда для модели пр. гр. $R\bar{3}$

Образец	Y_2FeTaO_7	$\text{Nd}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Eu}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Tb}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Dy}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Ho}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Er}_2\text{FeTaO}_7$	$\text{Yb}_2\text{FeTaO}_7$
a , Å	7.44548(12)	7.64223(15)	7.58336(8)	7.55251(9)	7.53389(10)	7.49149(11)	7.47399(8)	7.44428(10)	7.42734(10)	7.37657(7)
c , Å	16.9752(4)	17.2292(5)	17.1483(3)	17.1615(3)	17.0884(4)	17.0560(4)	17.0215(3)	17.0345(5)	16.9505(4)	16.9298(3)
V , Å ³	814.95(3)	871.43(4)	854.031(19)	847.75(2)	839.98(2)	828.98(3)	823.444(19)	817.53(3)	809.80(2)	797.793(19)
ОКР, нм	198.2	55.4	304.5	483.9	322.2	100.0	561.2	301.4	5461.3	491.5
Микродеформация, %	0.044	0.101	0.030	0.264	0.071	0.163	0.105	0.203	0.092	0.163
Ln1	0.024(2)	0.0027(18)	0.0026(16)	0.0221(18)	0.026(2)	0.0130(17)	0.0048(15)	0.014(2)	0.0020(19)	0.0271(19)
Ln2	0.0164(6)	0.0047(5)	0.0086(4)	0.0223(7)	0.0041(7)	0.0028(5)	0.0057(4)	0.0074(6)	0.0059(5)	0.0012(5)
Ta1/Fe1	0.539(3)	0.655(3)	0.429(7)	0.707(5)	0.374(8)	0.449(5)	0.468(2)	0.454(8)	0.495(3)	0.462(6)
	0.461(3)	0.345(3)	0.571(7)	0.293(5)	0.626(8)	0.550(5)	0.532(2)	0.546(8)	0.505(3)	0.538(6)
	0.0036(12)	0.013(2)	0.004(3)	0.008(3)	0.0011(6)	0.011(2)	0.002(2)	0.007(3)	0.010(3)	0.007(2)
Ta2/Fe2	0.432(6)	0.530(11)	0.521(9)	0.526(15)	0.501(9)	0.479(8)	0.504(7)	0.494(8)	0.470(9)	0.498(7)
	0.568(6)	0.470(11)	0.479(9)	0.474(15)	0.499(9)	0.521(8)	0.496(7)	0.506(8)	0.530(9)	0.502(7)
	0.0037(6)	0.0011(7)	0.0031(8)	0.0168(10)	0.0020(9)	0.0041(7)	0.0049(5)	0.0072(8)	0.0039(8)	0.0010(8)
O1	0.318(5)	0.328(2)	0.315(8)	0.3109(11)	0.293(5)	0.323(5)	0.316(6)	0.305(6)	0.331(3)	0.330(4)
	0.186(5)	0.2146(15)	0.195(8)	0.1983(11)	0.174(6)	0.204(5)	0.199(6)	0.185(6)	0.2017(18)	0.202(3)
	0.7813(4)	0.7803(7)	0.7823(6)	0.7803(6)	0.7828(7)	0.7814(5)	0.7826(5)	0.7772(5)	0.7790(7)	0.7790(4)
	0.006(3)	0.026(4)	0.015(5)	0.077(3)	0.016(6)	0.023(4)	0.030(4)	0.051(3)	0.037(4)	0.045(3)
O2	0.7228(19)	0.6997(18)	0.693(2)	0.690(2)	0.698(2)	0.689(2)	0.688(3)	0.675(5)	0.679(7)	0.675(4)
	0.823(2)	0.7966(18)	0.804(2)	0.801(2)	0.802(2)	0.801(2)	0.797(2)	0.815(4)	0.810(6)	0.810(3)
	0.9797(4)	0.9940(8)	0.9841(8)	0.9846(9)	0.9820(8)	0.9824(7)	0.9816(8)	0.9828(8)	0.9786(12)	0.9841(7)
	0.012(3)	0.017(4)	0.008(5)	0.044(5)	0.011(5)	0.017(5)	0.019(5)	0.030(4)	0.050(8)	0.035(4)
O3	0.8959(9)	0.8931(13)	0.8968(10)	0.8966(12)	0.8933(12)	0.8932(9)	0.8930(10)	0.8862(14)	0.872(3)	0.8871(13)
	0.016(4)	0.034(5)	0.051(3)	0.077(4)	0.035(5)	0.048(4)	0.049(3)	0.031(6)	0.051(19)	0.010(7)
R_p	3.94	4.73	4.68	5.93	4.45	3.79	3.89	4.24	5.15	3.13
wR_p	5.18	5.88	6.15	7.43	5.97	4.88	5.02	5.38	6.77	3.93
GOOF	2.78	2.11	1.90	2.31	1.73	2.05	2.06	1.78	2.77	1.94

Атомы, занимающие специальные позиции: Ln1 (0 0 1/2), Ln2 (1/2 0 1/2), Ta1/Fe1 (0 0 0), Ta2/Fe2 (1/2 0 0).

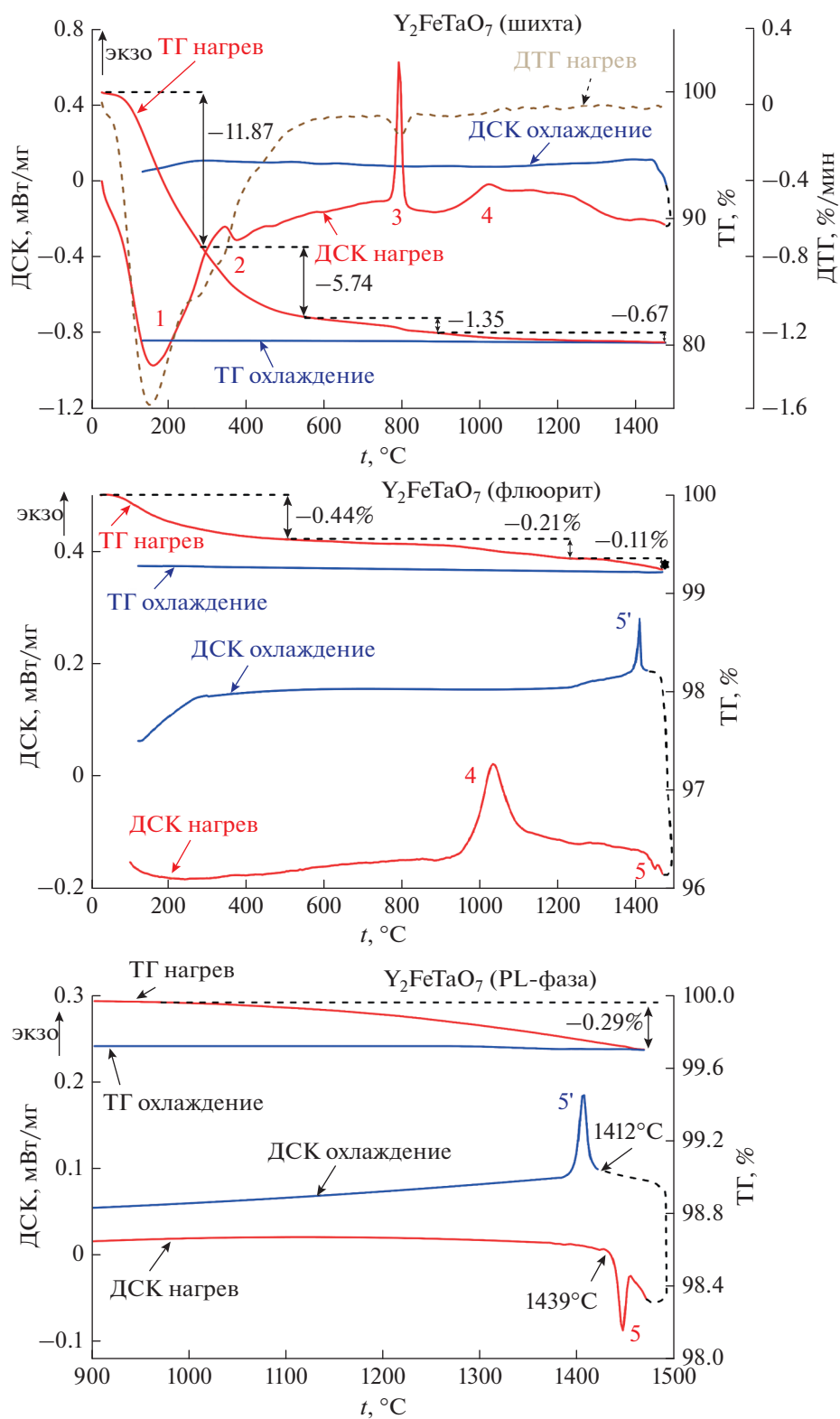


Рис. 1. Кривые ДСК/ТГ осадка (шихты) для синтеза, фазы флюорита и PL-фазы состава Y_2FeTaO_7 .

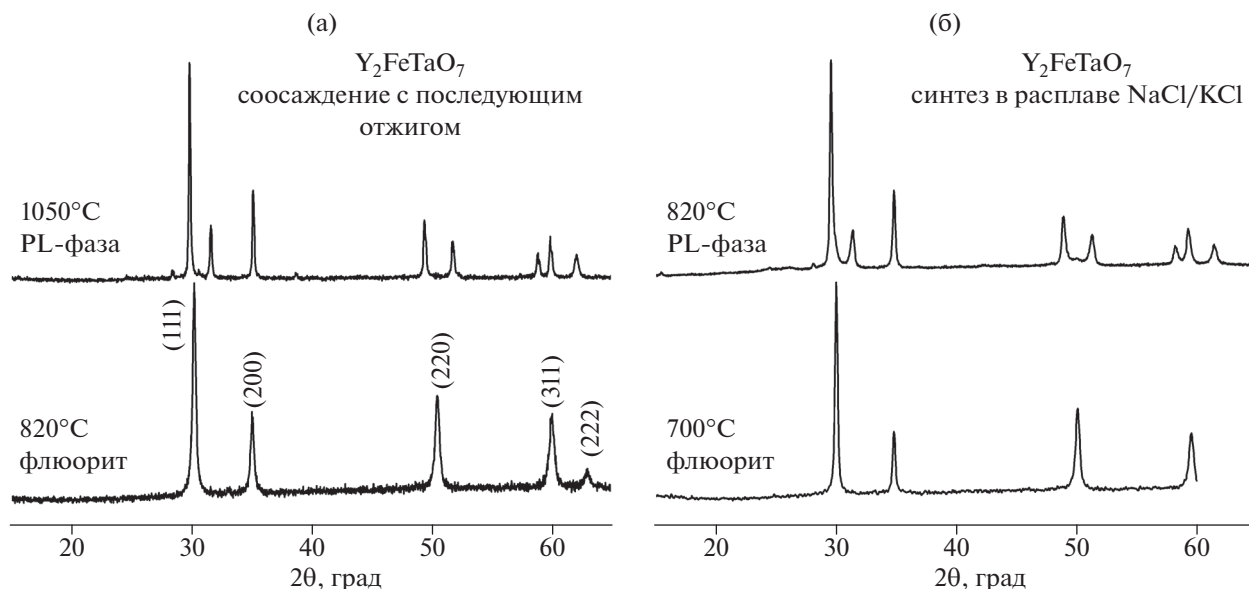


Рис. 2. Типичные дифрактограммы флюорита и PL-фазы состава Y_2FeTaO_7 , синтезированных методом соосаждения (а) и в расплаве солей NaCl/KCl (б).

менении соотношения шихта : соль мы не наблюдали. Использование этого метода позволило существенно сократить время синтеза. Так, для формирования фазы флюорита потребовалось всего 30 мин.

Изучение морфологии образцов флюорита, синтезированных методом соосаждения с последующим отжигом, показало, что они состоят из кристаллитов размером 25 ± 5 нм, агрегированных в сложные ячеистые структуры (рис. 3). Микроструктура образцов PL-фазы, унаследованная от флюорита, имела вид сетки из сросшихся ограниченных частиц с размерами 75–200 нм. Метод синтеза солей в расплаве позволил получить образцы, состоящие из менее агломерированных частиц. Однако благодаря лучшему массопереносу в жидкой фазе размер частиц при использовании этого метода оказался больше (50–100 нм флюорит и 100–200 нм PL-фаза), несмотря на меньшие температуры синтеза.

В ходе исследования было подтверждено, что соединения Ln_2FeTaO_7 с PL-структурой реализуются в широком ряду $Ln = Pr-Yb$, включая Y (рис. 4а). Сравнение дифрактограмм синтезированных соединений ряда Ln_2FeTaO_7 показало, что, не учитывая незначительные изменения положения рефлексов, обусловленные изменениями параметров решетки, все соединения имеют одну и ту же кристаллическую структуру, отличную от структуры пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Попытки получить аналогичные соединения с лантаном и церием не имели успеха (рис. 4б). Существует критерий образования соединений со структурой типа пирохлора, связанный с величиной отношения

радиусов катионов, занимающих две разные кристаллографические позиции: $1.46 < r_A/r_B < 1.61$ [17, 18]. Этому условию удовлетворяют не все синтезированные нами соединения ряда Ln_2FeTaO_7 . Например, для PL-соединений с $Ln = Gd-Pr$ отношение r_A/r_B составляет 1.65–1.77. Для гипотетических лантан- и церийсодержащих фаз эта величина равна 1.84 и 1.78 соответственно. Таким образом, можно сделать вывод, что искажение структуры пирохлора приводит к расширению границ допустимых значений критерия существования, т.е. $r_A/r_B \leq 1.77$.

Зарегистрированные дифрактограммы Ln_2FeTaO_7 могут быть описаны в моноклинной или гексагональной симметрии. Поэтому для описания структуры этих соединений нами были выбраны две возможные пр. гр.: $C2/c$ и $R\bar{3}$. Наилучшее согласие экспериментальных результатов и данных, рассчитанных по методу Ритвельда, было получено для модели пр. гр. $R\bar{3}$ (табл. 1, рис. 5а). Это совпадает с приведенными ранее данными для Ln_2FeTaO_7 ($Ln = Y, Dy, Gd, Eu$) [9], но противоречит результатам работ [11, 12] для Sm_2FeTaO_7 .

Для точного определения пространственной группы было проведено дополнительное дифракционное измерение образца Sm_2FeTaO_7 с увеличенным расстоянием образец–детектор (380 мм) и углом поворота детектора $2\theta = 29.5^\circ$. Использование такой геометрии позволило существенно улучшить угловое разрешение за счет уменьшения аппаратного уширения дифракционных линий. На рис. 5б показана экспериментально полученная дифрактограмма в сравнении с модель-

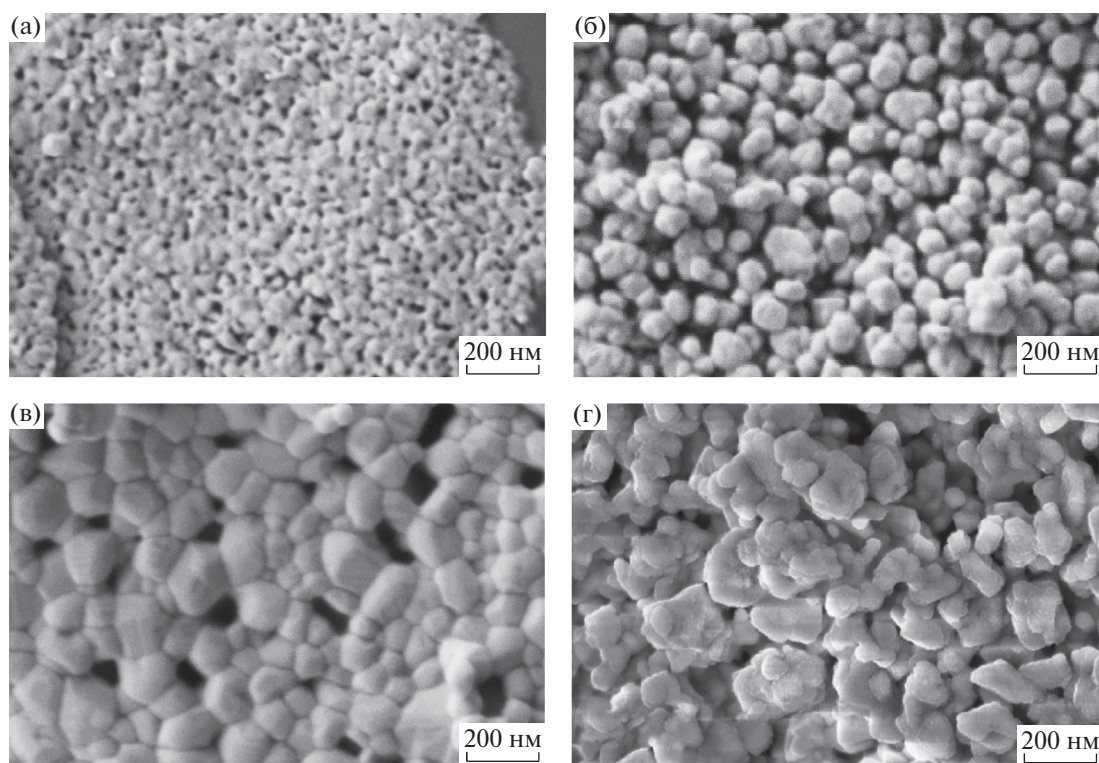


Рис. 3. Микрофотографии образцов Y_2FeTaO_7 , полученных методом соосаждения и отожженных при $820^\circ C$ (фаза флюорита) (а) и $1050^\circ C$ (PL-фаза) (в), а также методом синтеза в расплаве $NaCl/KCl$ при $700^\circ C$ (фаза флюорита) (б) и $820^\circ C$ (PL-фаза) (г).

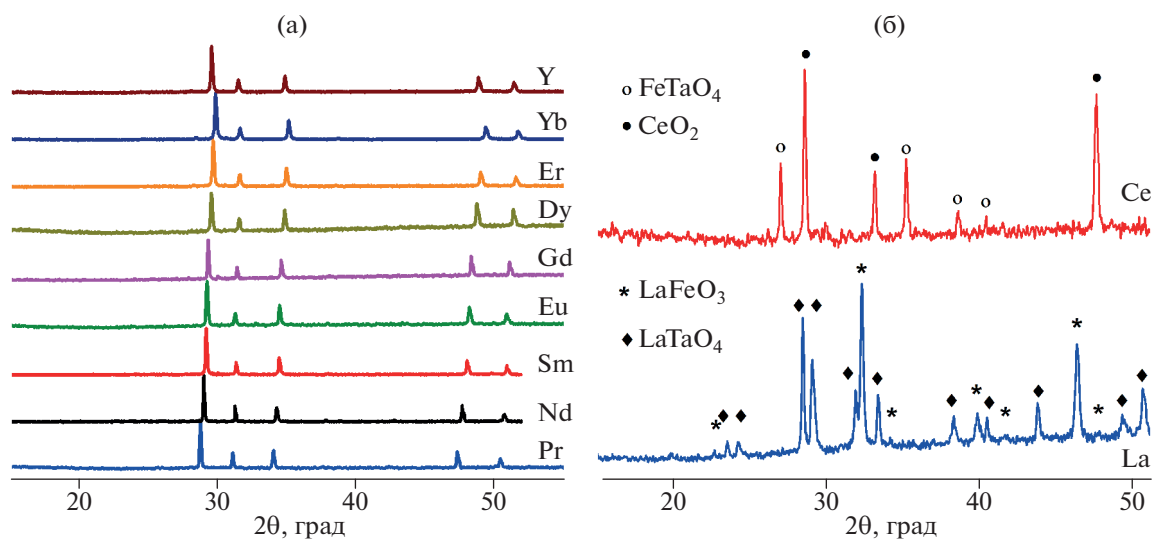


Рис. 4. Дифрактограммы синтезированных образцов PL-соединений Ln_2FeTaO_7 (а) и равновесной смеси фаз, полученной из шихты состава La_2FeTaO_7 и Ce_2FeTaO_7 (б).

ными кривыми для пр. гр. $R\bar{3}$ и $C2/c$ в диапазоне углов $2\theta = 34.5^\circ - 39.5^\circ$. Хорошо видно расщепление дифракционных рефлексов на модельной кривой для группы $C2/c$ на углах 35° и 38.5° , которого нет на экспериментальной дифрактограмме и

на модели для группы $R\bar{3}$. Отсутствие расщепления наблюдается и для других рефлексов (рис. 1S). Этот факт наряду с соотношением дифракционных интенсивностей позволяет сделать однозначный вывод о принадлежности Sm_2FeTaO_7 пр. гр. $R\bar{3}$.

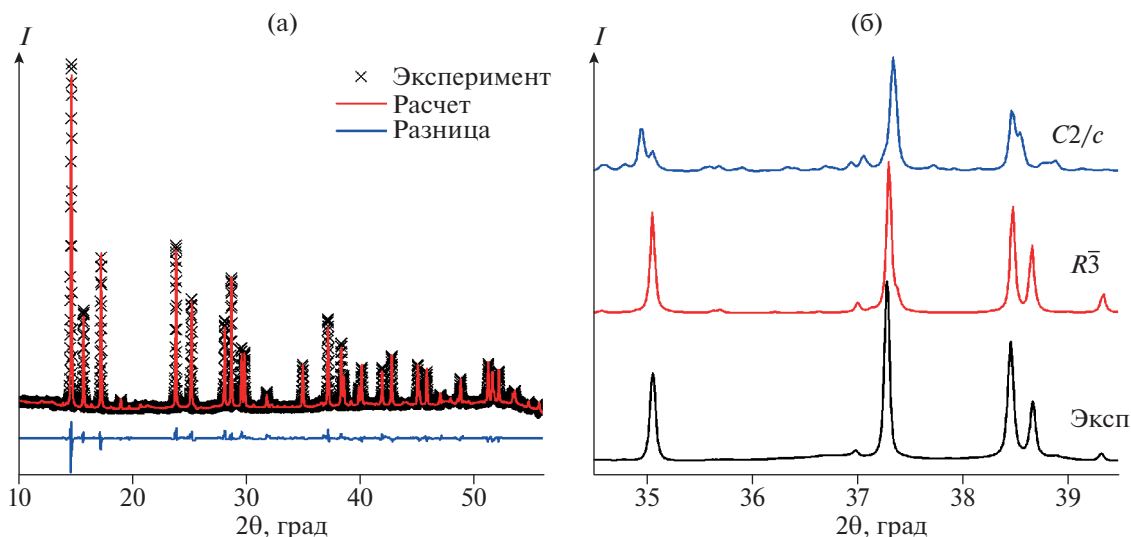


Рис. 5. Экспериментальная и теоретическая (для модели пр. гр. $R\bar{3}$) дифрактограммы $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ и разность между ними (а); экспериментально полученная дифрактограмма с высоким разрешением в сравнении с модельными кривыми для пр. гр. $R\bar{3}$ и $C2/c$ в диапазоне углов $2\theta = 34.5^\circ\text{--}39.5^\circ$ (б).

Следует отметить, что для PL-соединений $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ полученные величины параметров решетки a и c приблизительно равны ($\sim 7.5 \text{ \AA}$) и $2\sqrt{3}a_f$ ($\sim 17 \text{ \AA}$), где a_f — параметр кубической решетки исходного флюорита.

В отличие от пироклора, в структуре PL-фазы ионы Ln^{3+} занимают кристаллографические позиции $3b$ и $9d$ в центрах искаженного октаэдра и искаженного куба, а ионы тантала и железа статистически распределены по двум позициям — $3a$ и $9e$, в которых координированы шестью и восемью атомами кислорода соответственно. Соединенные друг с другом по углу октаэдра и восьмивершинники Fe/Ta образуют слои из шести- и трехчленных колец, параллельные плоскости (001). Аналогичные слои, сформированные LnO-полиэдрами, чередуются с Fe/Ta-слоями и сдвинуты относительно последних на $001/2$ (рис. 6).

Для всех синтезированных нами PL-соединений температурные зависимости теплоемкости аналогичны таковым для Y_2FeTaO_7 , т.е. отсутствуют эффекты вплоть до $1320\text{--}1450^\circ\text{C}$, а в интервале температур $1390\text{--}1450^\circ\text{C}$ на их термограммах наблюдается один или два обратимых эндотермиче-

ских эффекта (табл. 2), связанных, по-видимому, с различным характером плавления соединений разного состава. Изучение морфологии PL $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ показало, что размеры частиц не зависят от состава соединения. Как и в случае Y_2FeTaO_7 , образцы $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$, синтезированные методом соосаждения, после отжига при 1050°C имели размеры $100\text{--}180 \text{ нм}$, а полученные из расплава солей — $\sim 40\text{--}75 \text{ нм}$.

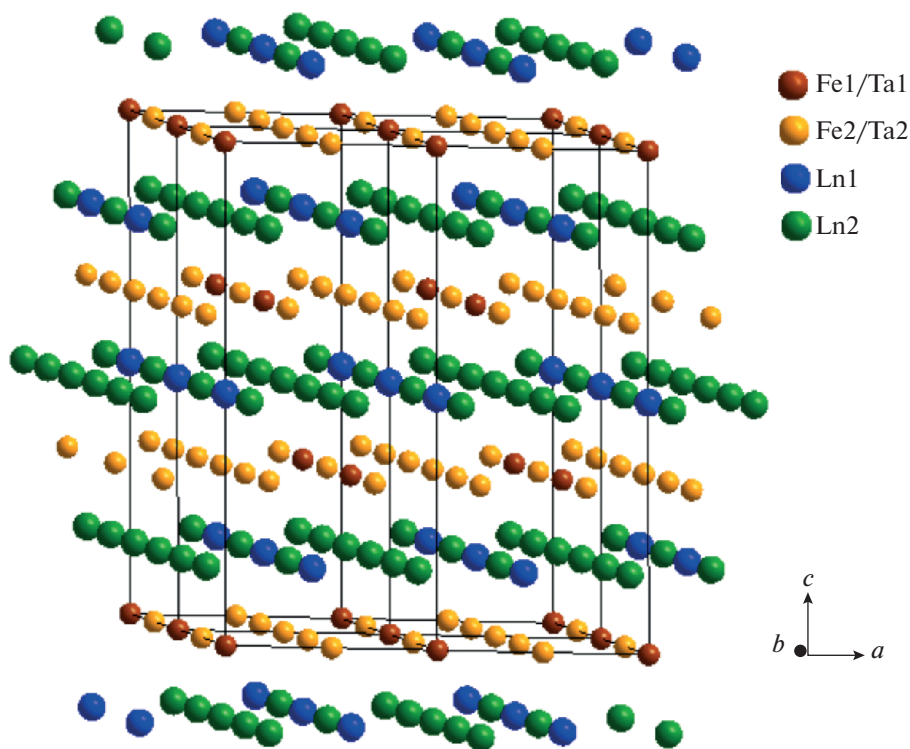
На примере Y_2FeTaO_7 была измерена температурная зависимость теплоемкости и рассчитаны термодинамические функции в диапазоне $15\text{--}1300 \text{ К}$. Сглаживание теплоемкости проводилось с использованием данных работы [10], где приведены результаты измерения C_p для Y_2FeTaO_7 в области $T < 20 \text{ К}$. Отметим, что при этих температурах релаксационная калориметрия (измерения на приборе PPMS фирмы Quantum Design) дает существенно меньшую погрешность, чем адиабатическая калориметрия, в отличие от более высокотемпературных диапазонов, в которых результаты адиабатической калориметрии дают существенно более точный результат. Причиной высокой погрешности измерений методом адиабатической калориметрии ниже 20 К является возможное завышение теплоемкости из-за сорбции гелия на поверхности частиц вещества [19].

Экспериментальная зависимость теплоемкости Y_2FeTaO_7 в интервале $2\text{--}348 \text{ К}$ (табл. 1S) была сглажена методом наименьших квадратов с помощью аппроксимирующего полинома, описанного в работе [20]:

Таблица 2. Температуры плавления соединений $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$

t , °C*	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Y
t_1	1380	1355	1394	1140	1314	1402	1366	1398	1438
t_2	—	—	—	—	1405	1440	1403	1428	—

* Температура начала первого/второго теплового эффекта на кривой нагревания ДСК.

Рис. 6. Структура катионной подрешетки соединений $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$.

$$C_p(T) = \sum_0^{19} A_j U^j, \quad \text{где } U = \ln\left(\frac{T}{400}\right), \quad (1)$$

коэффициенты которого приведены в табл. 3. Значения стандартных термодинамических функций (табл. 4) были рассчитаны на основе сглаженных значений теплоемкости. Регулярная теплоемкость была получена экстраполяцией с помощью комбинаций функций Эйнштейна с использованием программы “СрFit” [21].

Величину удельной теплоемкости в интервале 348–1300 К определяли методом отношений по формуле:

$$C_p = \frac{m_{\text{standard}}}{m_{\text{sample}}} \frac{DSC_{\text{sample}} - DSC_{\text{bas}}}{DSC_{\text{standard}} - DSC_{\text{bas}}} C_{p,\text{standard}}, \quad (2)$$

где C_p – величина удельной теплоемкости образца; $C_{p,\text{standard}}$ – величина удельной теплоемкости эталона (табличное значение); m_{standard} и m_{sample} – массы эталона и образца соответственно; DSC_{standard} и DSC_{sample} – величины изменения сигнала ДСК эталона и образца соответственно; DSC_{bas} – величина изменения сигнала ДСК базовой линии.

Полученные экспериментальные значения теплоемкости (табл. 2S) были сглажены с помощью уравнения Майера–Келли [22] со следующими коэффициентами:

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (1) для Y_2FeTaO_7

j	A_j , Дж/(К моль)
0	$0.2376958635437960 \times 10^3$
1	$0.4577617200116699 \times 10^2$
2	$-0.2619829792213309 \times 10^3$
3	$-0.1639067195728861 \times 10^4$
4	$-0.7391226206248694 \times 10^4$
5	$-0.2122968517504985 \times 10^5$
6	$-0.4129998456477113 \times 10^5$
7	$-0.5687482050525794 \times 10^5$
8	$-0.5710118839143726 \times 10^5$
9	$-0.4268816374051629 \times 10^5$
10	$-0.2412132036331164 \times 10^5$
11	$-0.1039997040667554 \times 10^5$
12	$-0.3435269749651777 \times 10^4$
13	$-0.8678109149398026 \times 10^3$
14	$-0.1662111664317769 \times 10^3$
15	$-0.2370773696245508 \times 10^2$
16	$-0.2439153729017246 \times 10^1$
17	$-0.1710129884311020 \times 10^0$
18	$-0.7312035194566760 \times 10^{-2}$
19	$-0.1438490554137650 \times 10^{-3}$

Таблица 4. Термодинамические функции Y_2FeTaO_7 , рассчитанные по сглаженным значениям теплоемкости

T, К	$C_p^\circ(T)$,	$S^\circ(T)$,	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$,	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)$,*	T, К	$C_p^\circ(T)$,	$S^\circ(T)$,	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$,	$\Phi^\circ(T) - \Phi^\circ(0)$,*
	Дж/(К моль)	Дж/(К моль)	Дж/моль	Дж/(К моль)		Дж/(К моль)	Дж/(К моль)	Дж/моль	Дж/(К моль)
5*	2.000	0.880	3.48	0.184	260	203.1	201.2	28660	90.99
10*	2.754	2.503	15.37	0.9666	270	206.9	209.0	30710	95.21
15*	3.981	3.829	31.92	1.701	280	210.4	216.5	32800	99.41
20*	6.415	5.274	57.32	2.408	290	213.7	224.0	34920	103.6
25	9.976	7.074	98.01	3.154	298.15	216.2	229.9	36670	106.9
30	13.95	9.241	157.8	3.983	300	216.8	231.3	37070	107.7
35	18.07	11.70	237.7	4.906	310	220.2	238.4	39250	111.8
40	22.41	14.39	338.8	5.921	320	223.4	245.4	41470	115.9
45	27.11	17.30	462.5	7.021	330	226.4	252.4	43720	119.9
50	32.23	20.42	610.7	8.203	340	229.2	259.2	46000	123.9
60	43.54	27.27	988.5	10.80	350	231.8	265.8	48300	127.8
70	55.61	34.89	1484	13.69	400	242.3	297.5	60170	147.1
80	67.71	43.11	2101	16.85	450	250.2	326.5	72490	165.5
90	79.39	51.76	2837	20.24	500	256.5	353.2	85160	182.9
100	90.52	60.71	3687	23.84	550	261.7	377.9	98120	199.5
110	101.1	69.83	4645	27.60	600	266.2	400.9	111300	215.4
120	111.1	79.06	5706	31.51	650	270.1	422.4	124700	230.5
130	120.5	88.32	6864	35.52	700	273.7	442.5	138300	244.9
140	129.5	97.59	8115	39.62	750	277.0	461.5	152100	258.7
150	138.1	106.8	9453	43.80	800	280.1	479.5	166000	272.0
160	146.1	116.0	10880	48.02	850	283.1	496.6	180100	284.7
170	153.7	125.1	12370	52.29	900	285.9	512.8	194300	296.9
180	160.8	134.1	13950	56.58	950	288.6	528.4	208700	308.7
190	167.5	142.9	15590	60.89	1000	291.3	543.2	223200	320.0
200	173.7	151.7	17300	65.22	1050	293.9	557.5	237800	331.0
210	179.5	160.3	19060	69.54	1100	296.4	571.2	252600	341.6
220	184.9	168.8	20880	73.85	1150	298.9	584.5	267500	351.9
230	189.9	177.1	22760	78.16	1200	301.3	597.2	282500	361.8
240	194.6	185.3	24680	82.46	1250	303.7	609.6	297600	371.5
250	199.0	193.3	26650	86.73	1300	306.1	621.5	312800	380.9

* Данные, полученные с учетом результатов работы [10].

$$C_{p,m}^\circ(T) = 255.88 + 40.4809 \times 10^{-3}T - 4.891365 \times 10^6 T^{-2},$$

$$R^2 = 0.998464.$$

Как видно из рис. 7, температурная зависимость теплоемкости Y_2FeTaO_7 не имеет каких-либо особенностей вплоть до 1300 К, за исключением области температур 2–25 К, в которой обнаружена аномалия. Из сопоставления измеренных величин теплоемкости и ее регулярной части можно оценить энтропию аномального вклада

как 3.7 Дж/(К моль). Природа этой аномалии, вероятно, связана с магнитными свойствами Y_2FeTaO_7 , как это наблюдалось ранее для пирохлора $R_2Mo_2O_7$ ($R = Y, Sm$ и Gd) [24].

Известно [23], что в структуре пирохлора $A_2B_2O_7$, производной которой является кристаллическая решетка Y_2FeTaO_7 , катионы А и В находятся в анионоцентрированных, соединенных вершинами тетраэдрах. В случае, если А или В являются магнитными катионами, структура представляет собой трехмерный аналог геометрически

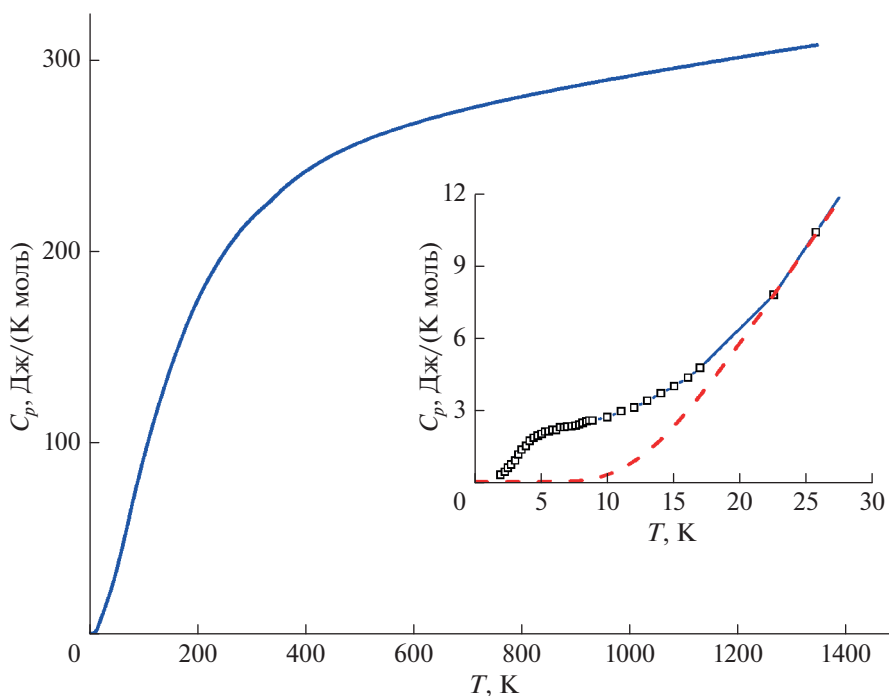


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости Y_2FeTaO_7 . На вкладке приведена низкотемпературная область, рассчитанная с учетом данных [10] (точки отмечены квадратами), пунктиром показана регулярная часть теплоемкости.

фрустрированной двумерной магнитной решетки типа кагоме. Для таких структур характерны антиферромагнитные взаимодействия ближнего порядка и возможен переход в состояние спинового стекла при низких температурах. В пироклороподобной решетке Ln_2FeTaO_7 присутствуют две параллельные друг другу двумерные решетки кагоме, одна из которых образована Ln^{3+} , а другая — катионами Fe^{3+}/Ta^{5+} . Поэтому в этих соединениях также может наблюдаться магнитный переход в состояние спинового стекла. Проведенное ранее исследование [9] магнитных свойств Y_2FeTaO_7 показало присутствие в нем сильных антиферромагнитных взаимодействий ближнего порядка и отсутствие какого-либо магнитного упорядочения дальнего порядка во всем интервале температур вплоть до 2 К. Также установлено, что Y_2FeTaO_7 имеет сильно фрустрированную магнитную систему, однако наблюдать переход в состояние спинового стекла авторам [9] не удалось. Причиной этого может быть большая величина приложенного магнитного поля — 1 Тл. Обычно для наблюдения данного эффекта используют поля 0.1–0.5 Тл [25–27]. Кроме того, необходимо учесть, что В-позицию в Y_2FeTaO_7 наряду с Fe^{3+} занимают статистически распределенные ионы Ta^{5+} . Это должно приводить к смещению перехода в область самых низких температур. Например, в пироклоре $Bi_{1.8}Fe_{1.2-x}Ga_xSbO_7$ [27] температура перехода в состояние спинового стекла в зависимо-

сти от содержания Fe^{3+} изменялась от 13 до 4 К с ростом x . Необходимо отметить, что выявление перехода в этой области температур является сложной задачей.

Таким образом, опираясь на ранее полученные факты, можно предположить, что при температурах $T < 25$ К в Y_2FeTaO_7 происходит магнитный переход в состояние спинового стекла, который наблюдается на температурной зависимости теплоемкости этого соединения (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования нами показано, что пироклороподобные соединения Ln_2FeTaO_7 реализуются в широком ряду лантаноидов ($Ln = Pr-Yb$, включая Y) и имеют гексагональную структуру (пр. гр. $R\bar{3}$). Разработка новых методик получения Ln_2FeTaO_7 позволила снизить температуру синтеза (на $500^\circ C$ в случае метода осаждения и на $700^\circ C$ при использовании расплава солей) по сравнению с твердофазным методом. Это сделало процесс получения соединений более технологичным, что немаловажно для материалов, перспективных для дальнейшего использования. В зависимости от условий синтеза были получены образцы с размером кристаллитов от 75 до 200 нм. Изучение процесса кристаллизации показало, что синтез PL-фазы протекает через образование нанокристаллической метастабиль-

ной фазы флюорита, который необратимо переходит в PL-фазу при увеличении времени или температуры кристаллизации. На примере Y_2FeTaO_7 показано, что температурная зависимость теплоемкости не имеет особенностей вплоть до температуры 1300 К. Исключение составляет область 2–25 К, в которой обнаружена аномалия, с наибольшей вероятностью связанная с магнитным переходом в состояние спинового стекла. Рассчитаны термодинамические функции Y_2FeTaO_7 в диапазоне 15–1300 К.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

График сравнения экспериментальной и рассчитанных дифрактограмм, таблицы с экспериментальными значениями теплоемкости Y_2FeTaO_7 в диапазоне 22–1300 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00025). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao X.Q., Vasser R., Stoeber D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
2. Popov V.V., Menushenkov A.P., Yastrebtsev A.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 9. P. 1147.
<https://doi.org/10.1134/S003602361709011X>
3. Vasser R., Cao X.Q., Tietz F. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 8. P. 2023.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
4. Wu J., Wei X., Padture N.P. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 12. P. 3031.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
5. Xiang J., Chen S., Huang J. et al. // Ceram. Intern. 2012. V. 38. № 5. P. 3607.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.12.077>
6. Simonenko N.P., Sakharov K.A., Simonenko E.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1452.
<https://doi.org/10.1134/S0036023615120232>
7. Popov V.V., Menushenkov A.P., Khubbutdinov R.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 4. P. 503.
<https://doi.org/10.1134/S0036023618040150>
8. Yang J., Han Y., Shahid M. et al. // Scr. Mater. 2018. V. 149. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.02.005>
9. Kimie Matsuda C., Ivashita F.F., Paesano Jr.A. et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 014417.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.014417>
10. Berndt G. Análise estrutural e magnética de pirochlo-ros $A_2(BFe)O_7$ (B = Sb, Ta). Tesas. dis. Doct. physics. Universidade Estadual de Maringá, Maringá-Paraná. Brasil, 2012.
11. Torres-Martínez L.M., Ruiz-Gómez M.A., Figueroa-Torres M.Z. // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 133. P. 839.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.104>
12. Torres-Martínez L.M., Ruiz-Gómez M.A., Moctezuma E. // Ceram. Inter. 2017. V. 43. P. 3981.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.098>
13. Косов В.И., Мальшев В.В., Мильнер Г.А. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1985. Т. 6. С. 195.
14. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. // J. Chem Thermodyn. 1997. V. 29. № 6. P. 623.
<https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
15. Wieser M.E. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. № 11. P. 2051.
<https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
16. Gagarin P.G., Tyurin A.V., Guskov V.N. et al. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 6. P. 619.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517060048>
17. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
18. Knop O., Brisse F., Meads R.E., Brainbridge J. // Can. J. Chem. 1968. V. 46. P. 3829.
<https://doi.org/10.1139/v68-635>
19. Bryukhanova K.I., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 132. P. 337.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6593-9>
20. Гуревич В.М., Хлюстов В.Г. // Геохимия. 1979. № 6. С. 829.
21. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50.
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
22. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
23. Greedan J.E. // J. Mater. Chem. 2001. V. 11. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1039/B003682J>
24. Raju N.P., Gmelin E., Kremer R.K. // Phys. Rev. B. 1992. V. 46. № 9. P. 5405.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.5405>
25. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Maksimov Yu.V. et al. // J. Alloys Compd. 2013. V. 579. P. 311.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.096>
26. Whitaker M.J., Marco J.F., Berry F.J. et al. // J. Solid State Chem. 2013. V. 198. P. 316.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.10.021>
27. Ellert O.G., Egorysheva A.V., Maksimov Yu.V. et al. // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.283>