

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.81'78'21+548.5'73+537.226

ПОЛУЧЕНИЕ, РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФАЗЫ Pb_5WO_8
СИСТЕМЫ $PbO-WO_3$

© 2023 г. А. А. Буш^а, *, В. И. Козлов^а, А. И. Сташ^б, С. А. Иванов^{с, д}

^аМИРЭА – Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),
пр-т Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

^бИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^дФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

*e-mail: aabush@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2022 г.

После доработки 01.08.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Путем кристаллизации расплавов смесей $(1-x)PbO \cdot xWO_3$ ($x = 0.15-0.20$) выращены монокристаллы фазы Pb_5WO_8 системы $PbO-WO_3$, которые использовали для проведения термогравиметрических, рентгеноструктурных и диэлектрических исследований. Выявлено, что фаза плавится с разложением на PbO и жидкость при $712^\circ C$. Установлено, что кристаллическая структура Pb_5WO_8 является моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$, 293 К) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.4430(1)$, $b = 12.1156(2)$, $c = 10.6284(2)$ Å, $\beta = 90.658(1)^\circ$. При 100 К структура Pb_5WO_8 сохраняется, незначительные изменения параметров ячейки связаны только с тепловым расширением. Структура Pb_5WO_8 имеет ярко выраженный слоистый характер, она представляется как чередование вдоль направления $[010]$ слоев, образованных октаэдрами WO_6 и сильно искаженными многогранниками PbO_4 , PbO_5 . Проведен детальный кристаллохимический анализ структуры. Отмечена важная роль неподеленной пары электронов катионов Pb при формировании в структуре характерных полостей. На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проявляются максимумы релаксационного характера, связанные с наличием в структуре вакансий свинца и кислорода.

Ключевые слова: фаза Pb_5WO_8 , монокристаллы, термогравиметрический анализ, рентгеноструктурный анализ, кристаллическая структура, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X22600815, EDN: GVADOV

ВВЕДЕНИЕ

Согласно фазовой диаграмме системы $PbO-WO_3$ [1], в ней образуются две промежуточные фазы состава $PbWO_4$ и Pb_2WO_5 , плавящиеся конгруэнтно при $1123(5)$ и $935(5)^\circ C$ соответственно. Недавно в этой системе была выявлена еще одна фаза состава Pb_5WO_8 моноклинной симметрии [2] и установлена ее изоструктурность с фазой Pb_5TeO_8 [3].

Из известных фаз рассматриваемой системы наиболее изучена фаза $PbWO_4$, монокристаллы которой широко используются в экспериментах по физике высоких энергий [4–7]. По этой причине радиационная стойкость кристаллов $PbWO_4$ широко изучалась в течение последних десятиле-

тий (обзор см. в ссылках [4–7]). Другие фазы системы $PbO-WO_3$ изучены в значительно меньшей степени.

Исследования фазы Pb_5WO_8 ограничены только работой [2]. В ней методом твердофазных реакций смесей $5PbO-WO_3$ при $650^\circ C$ в вакуумированных кварцевых ампулах синтезированы поликристаллические образцы этой фазы [2]. Монокристаллы Pb_5WO_8 получены кристаллизацией путем охлаждения от $800^\circ C$ до комнатной температуры со скоростью 300 град/ч расплава смеси Pb_2WO_5-LiF в Al_2O_3 -тиглях. Выполнен рентгеноструктурный анализ кристаллов (R -фактор равен 3.8%). Установлено, что кристаллы описываются моноклинной пр. гр. $P2_1/n$ с пара-

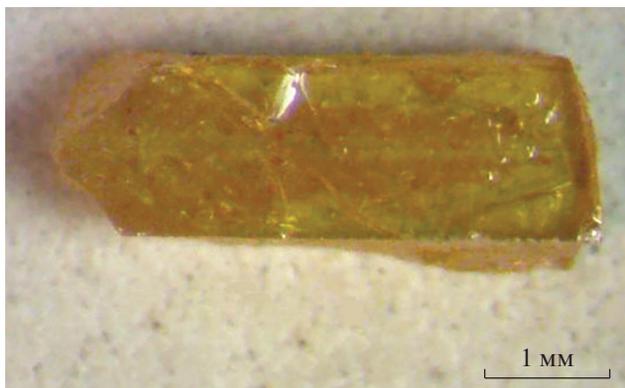


Рис. 1. Фотография монокристалла Pb_5WO_8 .

метрами элементарной ячейки $a = 7.4379(2)$, $b = 12.1115(4)$, $c = 10.6171(3)$ Å, $\beta = 90.6847(8)^\circ$. Pb_5WO_8 имеет слоистую структуру, образованную неконденсированными октаэдрами $[\text{WO}_6]^{6-}$ и олигомерами $[\text{O}_4\text{Pb}_{10}]^{12+}$, структурная формула имеет вид $\text{Pb}_5\text{O}_2[\text{WO}_6]$.

Порошкообразные образцы фазы Pb_5WO_8 исследованы с помощью инфракрасных и рамановских спектров, спектров ультрафиолетового и видимого излучения, а также квантово-химических и электростатических расчетов, определяющих ширину запрещенной зоны как 2.8–2.9 эВ.

Выполнен термогравиметрический анализ (ТГА) образцов Pb_5WO_8 при их нагреве от комнатной температуры в атмосфере азота до 1400°C в корундовых тиглях. В изученном температурном диапазоне зафиксирована одна ступень, соответствующая потере 56.1% массы начиная с $\sim 890^\circ\text{C}$. Поскольку разложение фазы не было завершено вплоть до максимальной температуры, а образец после ТГА имел стеклообразный вид, информация о продуктах разложения фазы не была получена.

Следует отметить, что в работе [2] отсутствуют какие-либо сведения о габитусе и размерах выращенных монокристаллов, о возможности получения монокристаллов Pb_5WO_8 из расплавов смесей $\text{PbO}-\text{WO}_3$, о температурной области стабильности фазы и температуре ее плавления в воздушной атмосфере, о диэлектрических свойствах кристаллов Pb_5WO_8 , кристаллическая структура фазы была изучена только при комнатной температуре. В связи с этим в настоящей работе описаны монокристаллы Pb_5WO_8 , выращенные из расплава $\text{PbO}-\text{WO}_3$, приведены результаты ТГА образцов Pb_5WO_8 в воздушной атмосфере, определения ее кристаллической структуры при 296 и 100 К, а также результаты изучения температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов. Образцы состава $(1-x)\text{PbO} \cdot x\text{WO}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33$) синтезировали методом твердофазных реакций с использованием оксидов PbO (ч. д. а.) и WO_3 (ос. ч.) в качестве исходных компонентов. Гомогенизацию смесей этих оксидов проводили путем перетирания в агатовой ступке в среде этилового спирта. Смесь для синтеза помещали в алундовый тигель и неплотно накрывали алундовой пластиной в качестве диффузионного барьера. Образцы отжигали в течение 2 ч при 710 и 820°C . Охлаждение образцов после обжига до комнатной температуры осуществляли со скоростью ~ 100 град/ч.

Используемые температуры обжига лежат ниже (710°C) и выше (820°C) эвтектической температуры (730°C) между фазами PbO и Pb_2WO_5 [1].

Все образцы, спеченные при 710°C , не имели признаков плавления и представляли собой плохо спеченную порошкообразную массу желтоватого цвета.

Образцы, спеченные при 820°C , имели признаки частичного ($x = 0.10, 0.25$) или полного ($x = 0.15$ и 0.20) плавления. Из закристаллизованных расплавов смесей $(1-x)\text{PbO} \cdot x\text{WO}_3$ ($x = 0.15-0.20$) можно выделить монокристаллические образцы фазы Pb_5WO_8 . Эти монокристаллы прозрачны в видимом диапазоне, имеют желтую окраску, обладают пластинчатым габитусом, достигают размеров $0.5 \times 2.0 \times 4.0$ мм (рис. 1). Наиболее развитыми формами роста кристаллов являются грани $\{010\}$ (в моноклинной установке, см. ниже). Эти монокристаллы были использованы для проведения рентгеноструктурного анализа при 100 и 293 К и диэлектрических исследований. При изучении монокристаллов с помощью поляризационного микроскопа (Полам Л-213М) их полисинтетическое двойникование не обнаружено.

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов методом порошковой дифракции проводили на автоматическом дифрактометре ДРОН-4 с использованием CuK_α -излучения. Согласно фазовой диаграмме $\text{PbO}-\text{WO}_3$, образцы с $x = 0.33$ представляют фазу Pb_2WO_5 моноклинной симметрии [1, 8–10]. Образцы с $0.20 < x < 0.33$ и $0.10 < x < 0.20$ идентифицированы как смесь фазы Pb_5WO_8 с фазами Pb_2WO_5 и PbO соответственно [1, 2, 8–11].

Все наблюдаемые пики на рентгенограмме порошка образцов с $x = 0.15$ (рис. 2) индексируются с высокой точностью на основе моноклинной элементарной ячейки с $a = 7.433(2)$, $b = 12.113(2)$, $c = 10.625(3)$ Å, $\beta = 90.58(2)^\circ$ (в хорошем согласии с данными [2] и результатами наших рентгеноструктурных исследований монокристаллов, представленных ниже), что указывает на их одно-

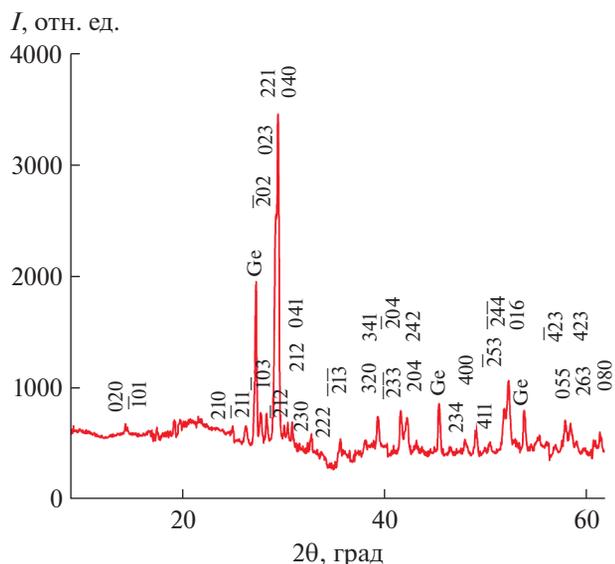


Рис. 2. Дифрактограмма измельченных в порошок кристаллов Pb_5WO_8 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

фазную природу. Отсутствие существенной летучести компонентов при синтезе образцов в указанном диапазоне температур, установленное термогравиметрическим анализом (потери массы при нагреве до 750°C не превышали 0.13%), позволяет сделать вывод, что состав этой фазы близок к составу смеси, из которой она была получена. Этот состав подтверждается результатами выполненного нами и в работе [2] рентгеноструктурного анализа монокристаллов указанной фазы. При изменении состава исходной смеси $(1-x)\text{PbO} \cdot x\text{WO}_3$ в диапазоне $x = 0.15-0.20$ параметры элементарной ячейки Pb_5WO_8 сохраняют свои значения в пределах точности их определения, что указывает на отсутствие заметной области гомогенности фазы Pb_5WO_8 на фазовой диаграмме системы $\text{PbO}-\text{WO}_3$.

Термогравиметрический анализ проводили в воздушной атмосфере с использованием автоматизированной термогравиметрической установки Q-1500D системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey. Исследуемый и эталонный порошковые образцы помещали в Pt-тигли, в качестве стандартного образца использовали прокаленный при 1200°C порошок Al_2O_3 . Результаты ТГА порошка, синтезированного при 710°C , приведены на рис. 3. Наличие двойного пика на кривой дифференциального термического анализа в области плавления образца, а также данные РФА образца после проведенного ТГА позволяют заключить, что фаза плавится с разложением на PbO и жидкость при 712°C , полное плавление происходит при 714.4°C . Нагрев образца выше 560°C сопровождается слабым необратимым уменьшением его массы, не превосходящим 0.1%, которое, вероятно, вызвано испарением PbO из образца.

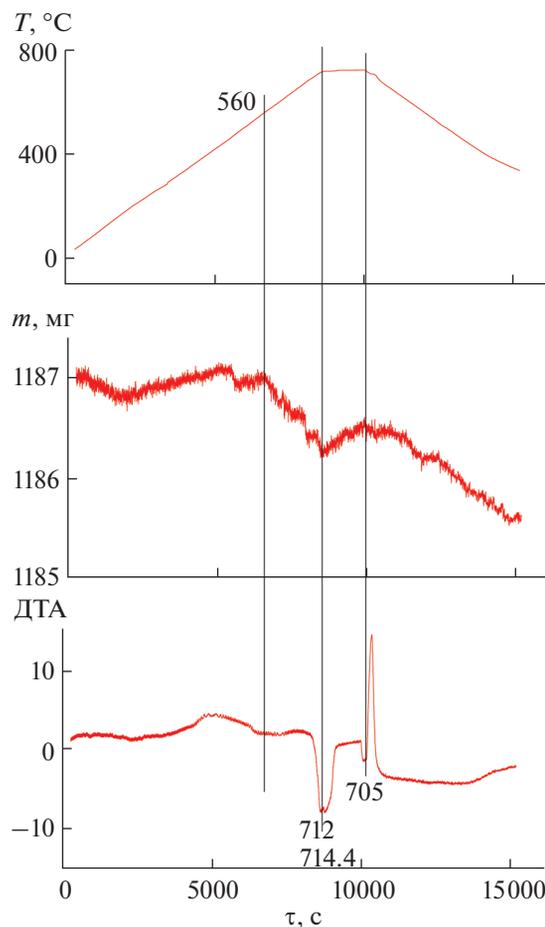


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа синтезированного при 710°C порошка фазы Pb_5WO_8 .

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов Pb_5WO_8 . Рентгеноструктурный анализ проводили на монокристалле, имеющем форму параллелепипеда с размерами $0.103 \times 0.064 \times 0.048$ мм, выделенном из кристаллизованного расплава смеси $5\text{PbO}-\text{WO}_3$.

Экспериментальные наборы рентгенодифракционных данных для монокристаллов исследуемого соединения были собраны на автоматическом дифрактометре Bruker D8 QUEST при 100 К и Bruker APEX II с детектором Photon II при 293 К (монокроматизированное графитом $\text{MoK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, ω -сканирование).

Для интегрирования дифракционных отражений использовали программу SAINT v.8.38A. Численная поправка на поглощение рентгеновских лучей по габитусу кристалла и приведение к единой шкале интегральных интенсивностей были выполнены с помощью программы SADABS v.2016/2 из программного обеспечения APEX3 [12]. Расшифровку кристаллической структуры проводили с использованием программного пакета

Таблица 1. Кристаллографические данные и экспериментальные детали для кристаллической структуры Pb_5WO_8

Температура, К	100(2)	293(2)
Молекулярная масса	1347.80	
Кристаллографическая система, пр. гр.	Моноклинная, $P2_1/n$	
Число формульных единиц в элементарной ячейке Z	4	
a , Å	7.4232(1)	7.4430(1)
b , Å	12.0882(2)	12.1156(2)
c , Å	10.6013(2)	10.6284(2)
β , град	90.7546(7)	90.658(1)
Объем элементарной ячейки V , Å ³	951.21(3)	958.37(3)
Дифрактометр	Bruker QUEST D8 with Photon III detector	Bruker APEXII with Photon II detector
Тип излучения	MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å	
Число измеренных, независимых и наблюдаемых [$I > 2\sigma(I)$] рефлексов	71569, 7939, 7318	51455, 7798, 4688
Фактор надежности R_{int}	0.067	0.098
Диапазон θ для сбора данных, град	2.55–45.30	
Коэффициент поглощения μ , мм ⁻¹	100.23	99.49
Размер кристалла, мм	0.103 × 0.064 × 0.048	
Учет поглощения	Численное	
Коэффициенты пропускания T_{min} , T_{max}	0.017, 0.113	
Факторы надежности $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, GOF	0.0235, 0.0535, 1.103	0.0498, 0.1048, 0.935
Число рефлексов	7939	7798
Число параметров	128	128
Разностная электронная плотность, $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$ (e/Å ⁻³)	5.185/–4.250	6.426/–3.598
Номер CSD	2156504	2156503

Bruker Shelxtl Apex3 [12, 13], применяя программу XPREP для определения пространственной группы, а также программы XT и XL для решения и уточнения структуры соответственно. Уточнение кристаллической структуры было проведено полноматричным методом наименьших квадратов на $F^2(hkl)$ с анизотропными тепловыми параметрами для всех атомов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурное описание. В соответствии с работой [2] было обнаружено, что симметрия кристаллической структуры изученной фазы описывается при комнатной температуре пр. гр. $P2_1/n$, которая сохраняется при охлаждении кристалла вплоть до 100 К.

В рентгенодифракционных экспериментах, проведенных при 100 К, не обнаружено дополнительных брэгговских отражений, которые не вписываются в пр. гр. $P2_1/n$. Подробная информация о выполненных рентгенодифракционных экспериментах при 100 и 293 К, а также результаты уточнения кристаллической структуры Pb_5WO_8 представлены в табл. 1. Координаты, заселенности позиций и параметры изотропного смещения структурно-независимых атомов приведены в табл. 2.

На промежуточном этапе уточнения заселенностей позиций всех атомов было установлено, что в пределах трех стандартных отклонений они практически не отличаются от стехиометрических значений. Поэтому при окончательном уточнении структуры заселенности всех атомов были приняты равными единице.

Таблица 2. Координаты атомов, эквивалентные параметры их изотропного смещения и заселенности позиций в структуре Pb_5WO_8 (позиция Вайкоффа для всех атомов в структуре соответствует $4e$)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Заселенность позиций
Температура 100 К					
Pb(1)	0.38705(2)	0.60802(2)	0.58935(2)	0.00573(2)	0.978(7)
Pb(2)	0.86853(2)	0.15311(2)	0.58682(2)	0.00593(2)	0.977(7)
Pb(3)	0.38094(2)	0.12578(2)	0.55566(2)	0.00635(2)	0.978(7)
Pb(4)	0.16796(2)	0.37570(2)	0.75973(2)	0.00640(2)	0.981(7)
Pb(5)	0.89858(2)	0.60771(2)	0.60141(2)	0.00659(2)	0.976(7)
W(1)	0.65207(2)	0.38898(2)	0.72464(2)	0.00484(2)	0.980(7)
O(1)	0.4494(4)	0.4296(2)	0.6019(2)	0.0067(4)	1.011(15)
O(2)	0.1228(4)	0.5537(2)	0.7304(2)	0.0077(4)	1.006(15)
O(3)	0.6504(4)	0.0713(2)	0.4733(2)	0.0075(4)	1.014(15)
O(4)	0.8222(4)	0.4269(2)	0.5644(3)	0.0080(4)	0.983(15)
O(5)	0.6882(4)	0.5468(2)	0.7452(3)	0.0096(4)	0.983(15)
O(6)	0.8554(4)	0.3463(3)	0.8095(3)	0.0101(4)	0.974(16)
O(7)	0.6217(4)	0.2467(2)	0.6498(3)	0.0098(4)	1.004(16)
O(8)	0.4967(4)	0.3802(3)	0.8524(3)	0.0117(5)	1.028(17)
Температура 293 К					
Pb(1)	0.38738(4)	0.60790(2)	0.58960(3)	0.01495(6)	0.979(12)
Pb(2)	0.86838(4)	0.15218(3)	0.58616(3)	0.01550(7)	0.977(12)
Pb(3)	0.11851(4)	0.62558(3)	0.94453(3)	0.01702(7)	0.977(12)
Pb(4)	0.16808(5)	0.37596(3)	0.75881(3)	0.01738(7)	0.981(12)
Pb(5)	0.89846(5)	0.60759(3)	0.60213(3)	0.01773(7)	0.975(12)
W(1)	0.65243(4)	0.38830(3)	0.72436(3)	0.01237(6)	0.979(12)
O(1)	0.4478(8)	0.4293(5)	0.6014(5)	0.0150(11)	1.06(2)
O(2)	0.1227(8)	0.5528(5)	0.7312(6)	0.0173(11)	0.97(2)
O(3)	0.6480(7)	0.0707(5)	0.4739(5)	0.0178(12)	1.09(2)
O(4)	0.8229(8)	0.4273(5)	0.5656(5)	0.0164(11)	1.02(2)
O(5)	0.6897(9)	0.5451(5)	0.7458(6)	0.0236(14)	0.98(2)
O(6)	0.8525(8)	0.3473(5)	0.8085(6)	0.0201(13)	1.00(2)
O(7)	0.6245(8)	0.2477(5)	0.6504(6)	0.0195(12)	1.01(2)
O(8)	0.4960(9)	0.3781(6)	0.8485(6)	0.0278(16)	0.97(2)

Основные длины связей в структуре Pb_5WO_8 приведены в табл. 3. Представление структуры в виде катионных полиэдров выполнено с использованием программы VESTA [14]. Полученные кристаллические структуры (рис. 4–6) депонированы через специальную службу депонирования CCDC/FIZ Karlsruhe: CSD 2156503–2156504.

При сравнении параметров ячейки кристаллической структуры Pb_5WO_8 при 100 и 293 К (табл. 1) обращает на себя внимание величина коэффициента теплового расширения ($\alpha = 3.9 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), близкая к значению для $\beta\text{-PbO}$ ($\alpha = 4.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [15, 16]), что, по-видимому, можно объяснить на-

личием значительных пустот в структурном каркасе обоих соединений.

Все атомы в структуре Pb_5WO_8 расположены в общих позициях $4e$ пр. гр. $P2_1/n$, что хорошо согласуется с моделью, предложенной в [2]. Наблюдаемое незначительное различие в структурных параметрах можно связать с особенностями методов роста исследуемых кристаллов и точностью проведенных рентгенодифракционных экспериментов.

Структура содержит пять симметрично независимых катионов Pb с координационными многогранниками PbO_n , где $n = 4$ или 5, искаженными из-за стереохимической активности неподе-

Таблица 3. Длины связей М–О в многогранниках Pb₅WO₈ (выделены длины связей за пределами первой координационной сферы 3.0 Å)

Катион	Длина связи М–О, Å		Катион	Длина связи М–О, Å	
	100 К	293 К		100 К	293 К
Pb(1)	2.209(3)	2.214(6)	Pb(4)	2.199(3)	2.188(6)
	2.276(3)	2.300(6)		2.358(3)	2.382(6)
	2.421(3)	2.426(5)		2.412(3)	2.438(6)
	2.568(3)	2.581(6)		2.619(3)	2.610(7)
	2.860(3)	2.883(7)		2.771(3)	2.762(6)
	3.084(3)	3.093(6)		3.335(3)	3.329(6)
	3.612(3)	3.645(6)			
Pb(2)	2.236(3)	2.246(6)	Pb(5)	2.238(3)	2.249(6)
	2.240(3)	2.253(6)		2.291(3)	2.288(5)
	2.261(3)	2.265(6)		2.317(3)	2.318(6)
	2.703(3)	2.733(6)		2.767(3)	2.783(6)
	3.323(3)	3.346(6)		3.132(3)	3.137(6)
	3.335(3)	3.357(6)		3.373(3)	3.375(6)
	3.505(3)	3.538(7)		3.418(3)	3.409(7)
Pb(3)	2.290(3)	2.273(6)	W(1)	1.793(3)	1.774(7)
	2.413(3)	2.408(6)		1.822(3)	1.798(6)
	2.430(3)	2.433(6)		1.906(3)	1.887(6)
	2.506(3)	2.537(6)		1.939(3)	1.933(6)
	2.635(3)	2.652(6)		2.036(3)	2.057(6)
	3.553(3)	3.595(7)		2.179(3)	2.175(6)

ленных пар электронов на катионах Pb²⁺, что, по-видимому, оказывает существенное влияние на особенности кристаллической структуры Pb₅WO₈. Интересной особенностью кристаллической структуры Pb₅WO₈ является тенденция к образованию набора структурных полостей, в которых связываются неподеленные пары электронов. Кристаллическая структура образуется в результате конкуренции между требованиями к катионам Pb²⁺ с неподеленной парой электронов и октаэдрам W⁶⁺. В кристаллической структуре октаэдры WO₆ и сильно искаженные многогранники PbO_n объединены вдоль общих вершин и ребер, образуя сложные слои (010) (рис. 4). Слои образуются всеми полиэдрами атомов свинца и вольфрама, и их укладка в структуре происходит вдоль направления [010].

Катионы W⁶⁺ расположены между цепочками многогранников Pb, обеспечивая соединение структуры в трехмерный каркас.

Изолированные октаэдры WO₆ в рассматриваемой структуре заметно искажены от идеальной октаэдрической геометрии. Длины связей W⁶⁺–O варьируются от 1.774(7) до 2.17(6) Å (теоретическая величина, рассчитанная из ионных радиусов, равна 2.00 Å [17]). При этом межатомные расстояния W–O и валентные углы OWO находятся в

удовлетворительном согласии с ранее найденными в структурах WO₃ [18, 19] и Pb₂WO₅ [9].

Для предложенной структурной модели были выполнены расчеты сумм валентностей связей [20, 21]. Установлено, что существует значительный вклад более длинных связей Pb–O вне первой координационной сферы (до 3.6 Å) в общую сумму валентностей каждого отдельного катиона Pb. Включение этих связей в расчеты дало более разумные значения, близкие к номинальным валентностям пяти катионов свинца и вольфрама (1.85–2.14 для Pb²⁺ и 6.18 для W⁶⁺).

Если разбить структуру на отдельные фрагменты, наибольшее значение часто придают ближайшему координационному окружению каждого катиона. Этот подход использует два основных понятия: координационный полиэдр и координационное число. Несмотря на активное использование этих понятий в современной кристаллохимии, они не нашли должного отражения применительно к катионам с неподеленной парой электронов, к которым относится катион Pb²⁺ [22–25].

Для этих катионов характерно наличие открытых (зонтичных) анионных координаций, затрудняющих однозначный выбор координационных полиэдров. Под координационным полиэдром катиона Pb²⁺ в данном случае следует понимать

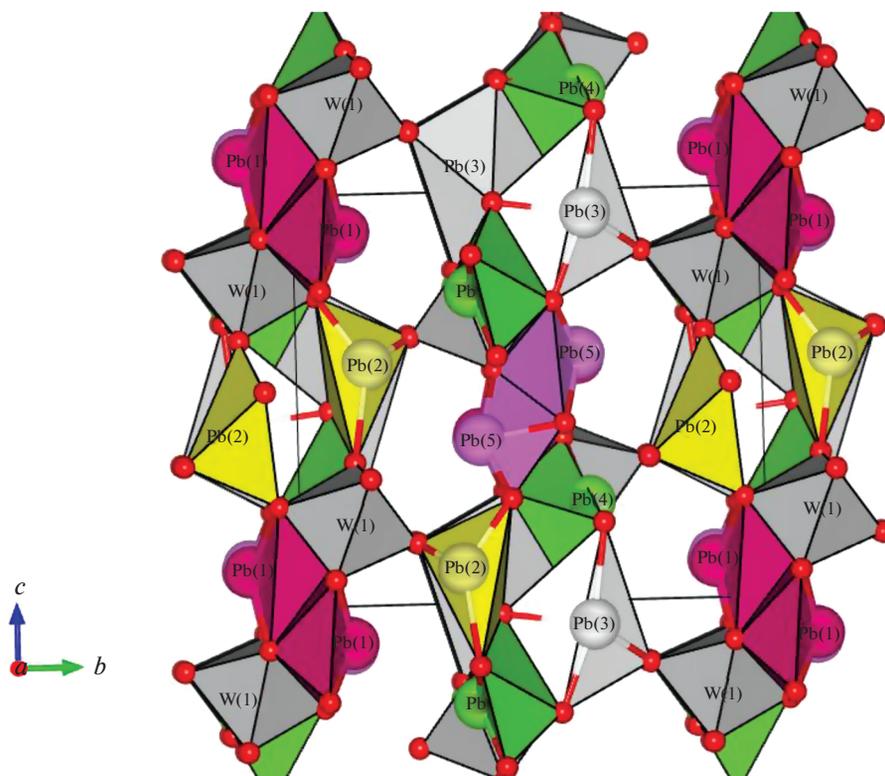


Рис. 4. Полиэдрическое представление кристаллической структуры Pb_5WO_8 вдоль направления $[100]$.

воображаемый многогранник, вершинами которого являются ближайшие к центральному атому соседние анионы. Полиэдр представляет собой часть пространства, ограниченную четырьмя или более многоугольниками, которые представляют собой плоскости, ограниченные тремя или более прямыми линиями [26, 27]. Координационным числом катиона свинца считается количество ближайших к данному атому ионов кислорода.

Часто остается неясным, какое же именно координационное число катиона свинца следует считать более обоснованным. Если учесть, что для катионов свинца возможны несколько вариантов описания координационного полиэдра с учетом неподеленной пары электронов [28–31], то ситуация с корректным определением координационного числа открывает широкие возможности для противоречивых оценок.

Вопрос включения катиона Pb в его координационный полиэдр можно рассматривать с различных точек в зависимости от того, какую именно его особенность мы хотим подчеркнуть. Например, структуру данного кристалла можно изобразить несколькими способами, каждый из которых позволит сконцентрировать внимание на определенном аспекте и сделать выводы, зависящие от поставленной задачи. Следуя рекомендациям, предложенным в [2, 22–25], координа-

ционный полиэдр, характеризующий взаимную пространственную ориентацию межатомных связей, содержит в себе катион Pb.

Принимая во внимание только связи внутри первой координационной сферы (до 3 \AA), наиболее распространенной координацией катионов Pb^{2+} в этом соединении является либо тетрагонально-пирамидальная, либо пентагонально-пирамидальная с Pb, расположенным в вершине пирамиды (рис. 6). Альтернативным описанием последней может также служить T-образная координация [28–31].

Анионная координация катионов Pb^{2+} характеризуется наличием нескольких коротких связей в одной координационной полусфере и дополнительных длинных связей в другой. При этом стереохимически активная неподеленная пара электронов катионов Pb^{2+} играет роль дополнительного лиганда и занимает объем, приблизительно равный объему аниона O^{2-} [32]. Относительное искажение всех имеющихся в структуре координационных многогранников PbO_n обусловлено стереохимической активностью неподеленных пар $6s^2$ -электронов катионов Pb^{2+} , что объясняет большие различия в длинах связей Pb–O внутри одного и того же многогранника. Набор коротких связей Pb–O расположен, как правило, с одной стороны от катионов Pb^{2+} , а слабые связи Pb–O

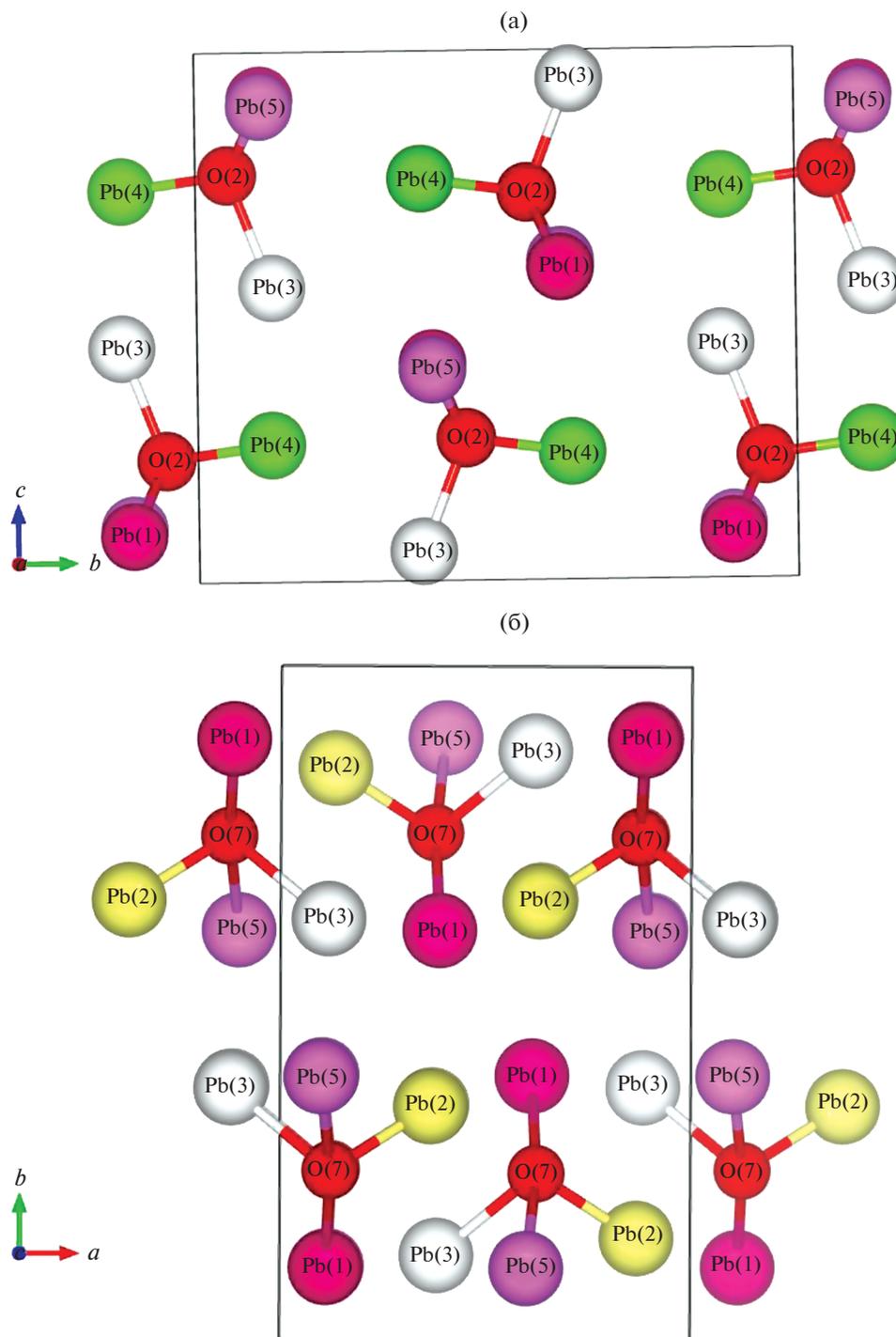


Рис. 5. Расположение тетраэдров O(2)Pb₄ и O(7)Pb₄ в кристаллической структуре Pb₅WO₈ в проекции вдоль [100] (а) и [001] (б).

оказываются на другой стороне координационной сферы Pb²⁺. Результаты полиэдрического анализа различных катионов в Pb₅WO₈ при 293 К, выполненного с помощью программы IVTON [33], представлены в табл. 4. Обнаружены различные пределы изменений расстояний Pb–O в пределах

первой координационной сферы (до 3 Å). Показано, что расстояния Pb–O флуктуируют вокруг суммы ионных радиусов 2.55 Å [17].

Длины этих связей находятся в удовлетворительном согласии с величиной 2.680 Å, найденной для 275 исследованных полиэдров Pb²⁺ [34].

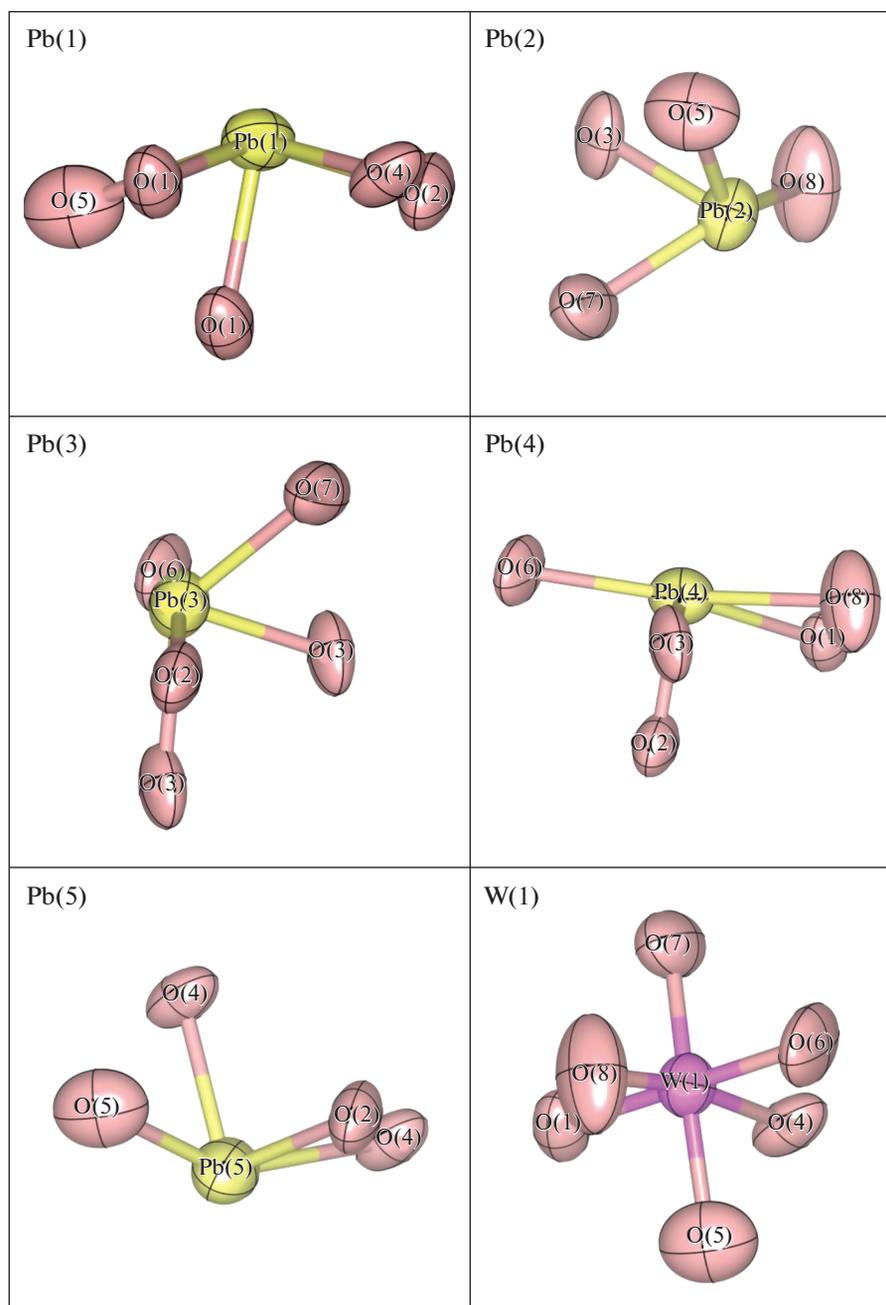


Рис. 6. Кислородное окружение независимых катионов свинца в кристаллической структуре Pb_3WO_8 в проекции вдоль $[001]$ (значение первой координационной сферы рассматривалось как 3 \AA). Атомы на рисунках показаны в эллипсоидах тепловых колебаний с вероятностью 99%.

Пять различных подрешеток Рb, не являющихся кристаллографически эквивалентными, отличаются значениями объема координационных многогранников и их искажениями. Установлено, что объем многогранников всех катионов Рb систематически меньше, чем октаэдров W.

Катионы W^{6+} смещаются из центров октаэдров, но эти смещения значительно меньше, чем сдвиги катионов Pb^{2+} из центра их координа-

онных многогранников. Как следствие, различия в расстояниях W–O в октаэдрах не столь велики по сравнению с длинами связей Рb–O (табл. 3).

Следует дополнительно рассмотреть концепцию тетраэдров OPb_4 для описания и структурной классификации комплексных оксидов металлов Pb^{2+} , предложенную в [35], где анионы тетраэдрически координированы атомами свинца. Этот подход оксоцентрированных тетраэдров OPb_4

Таблица 4. Результаты полиэдрического анализа моноклинной кристаллической структуры Pb_5WO_8 при 293 К (сн – координационное число, ξ – средняя длина связи и пределы ее изменения (учитывались лишь предельные взаимодействия Pb–O с длиной связи не более 3 Å), V – объем координационного многогранника, ω – искажение координационного многогранника)

Катион	сн	ξ , Å	V , Å ³	ω
Pb(1)	5	2.483 ± 0.261	6.29(1)	0.6691
Pb(2)	4	2.377 ± 0.242	3.87(1)	0.5410
Pb(3)	5	2.464 ± 0.142	8.22(1)	0.4626
Pb(4)	5	2.480 ± 0.220	7.90(1)	0.4966
Pb(5)	4	2.412 ± 0.249	2.67(1)	0.7541
W	6	1.935 ± 0.156	9.47(1)	0.0039

значительно упрощает описание кристаллической структуры и повышает наглядность ее визуализации. Сформулированные в [35] критерии выделения анион-центрированных группировок в качестве структурных элементов справедливо обоснованы их малым размером, поляризуемостью и высокой электроотрицательностью центрального аниона, тетраэдрической координацией катионными лигандами, удовлетворительной величиной суммы валентных усилий на центральном атоме.

Благодаря значительному содержанию PbO (соотношение [Pb] : [W] = 5 : 1) структура Pb_5WO_8 содержит искаженные тетраэдрические единицы O(2)Pb₄ и O(7)Pb₄ с O(2) и O(7) в качестве центральных атомов кислорода (рис. 5). Цепочки тетраэдров O(2)Pb₄ и O(7)Pb₄ ориентированы вдоль направлений [010] и [100] соответственно. Основываясь на образовании centrosимметричных структурных единиц O₄Pb₁₀ и присутствии октаэдров WO₆, кристаллическая структура Pb_5WO_8 может быть представлена в виде кристаллохимической формулы (Pb₅O₂)(WO₆).

Следует отметить, что структурная модель Pb_5WO_8 частично воспроизводит расположение катионов в желтом β-PbO полиморфе массивоты [26]. В этой структуре катион Pb²⁺ имеет кислородную квадратно-пирамидальную координацию, в которой две связи свинец–кислород короче, а две другие длиннее среднего значения. Полученная в результате структурная модель Pb_5WO_8 в основных деталях совпадает со структурой Pb_5TeO_8 [3]. Это неудивительно, учитывая одинаковое координационное число и валентное состояние катиона Te⁶⁺ и его близкий ионный радиус (0.56 Å для Te⁶⁺ и 0.60 Å для W⁶⁺ [17]). В то же время моноклинная структура Pb_5MoO_8 (пр. гр. $P2_1/c$, $a = 15.316$; $b = 11.827$; $c = 11.639$ Å; $\beta = 90.20^\circ$; $Z = 8$) [36] заметно отличается от структуры Pb_5WO_8 несмотря на близкий ионный радиус (0.59 Å для Mo⁶⁺ и 0.60 Å для W⁶⁺ [17]). При этом структурная модель Pb_5MoO_8 в общих чертах по-

вторяет расположение катионов в желтом α-PbO полиморфе.

Диэлектрические измерения. Наличие в структуре заметного количества катионов свинца с неподеленной парой электронов удовлетворяет кристаллохимическому критерию возникновения в ней спонтанно-поляризованного состояния [37]. Поэтому проведение диэлектрических и пирозлектрических измерений в широком температурном интервале представлялось вполне оправданным.

Исследования температурно-частотных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(T, f)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T, f)$ кристаллов проводили в интервале температур 80–840 К в диапазоне частот $f = 1$ кГц–1 МГц с использованием измерителя иммитанса E7-30 (МНИПИ, Минск, Белоруссия). Амплитуда измерительного напряжения составляла при этом 1 В. Полученные зависимости $\epsilon(T, f)$ и $\text{tg}\delta(T, f)$ представлены на рис. 7.

Рост температуры в области 80–475 К вызывает монотонное возрастание значений ϵ и $\text{tg}\delta$ от 34 и $\sim 10^{-3}$ до 37 и ~ 0.2 без характерных для фазовых переходов особенностей. Дальнейшее увеличение температуры вызывает заметное ускорение возрастания ϵ и $\text{tg}\delta$, при этом в интервале 640–680 К на зависимости $\epsilon(T)$ наблюдаются довольно выраженные максимумы, сопровождаемые максимумами на зависимости $\text{tg}\delta(T)$, лежащими на ~ 50 К ниже максимумов ϵ (рис. 7). Положение указанных максимумов ϵ и $\text{tg}\delta$ смещается с ростом частоты в сторону высоких температур, что указывает на их релаксационный характер.

Зависимость $f(T_m)$, где T_m – температура максимума $\text{tg}\delta$, в координатах $\lg f - 1/T$ аппроксимируется прямой линией, что свидетельствует о подчинении времени релаксации τ активационному закону Аррениуса [38]: $\tau = 1/2\pi f = \tau_0 \exp(E_a/kT)$ с $f_0 = 1/2\pi\tau_0 = 5.2 \times 10^{10}$ Гц, $E_a = 0.85$ эВ (τ_0 – время релаксации при бесконечно высокой температуре, E_a – энергия активации ре-

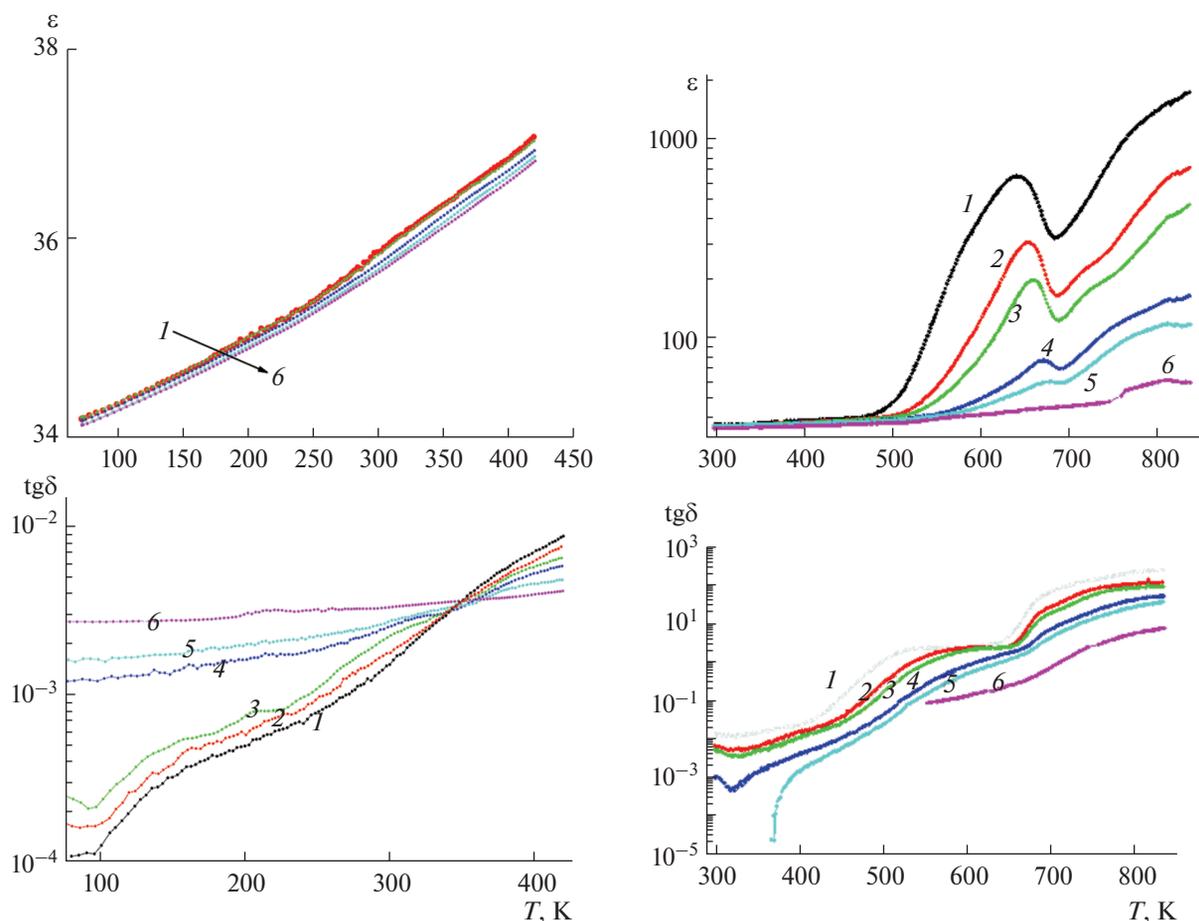


Рис. 7. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, измеренные вдоль оси b кристалла Pb_5WO_8 на частотах $f = 1$ (1), 5 (2), 10 (3), 50 (4), 100 (5) и 1000 кГц (6).

лаксации процесса, k – константа Больцмана). Возникновение наблюдаемого диэлектрического релаксационного процесса вызвано, по-видимому, наличием в кристаллической структуре некоторого количества вакансий свинца и кислорода, что характерно для Pb-содержащих оксидов [39, 40].

Тестирование кристаллов на наличие пьезоэлектрического эффекта, выполненное в области температур 80–350 К квазистатическим методом в соответствии с установленной при структурном анализе центросимметричности кристаллической структуры этой фазы, дало отрицательный результат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Две серии образцов разного состава $(1-x)\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ ($x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.33$) синтезированы обжигом гомогенизированных смесей оксидов PbO и WO_3 при 710 и 820°C соответственно. При 710°C синтез всех образцов проходил в твердофазном состоянии, а при 820°C – в условиях

частичного плавления ($x = 0.10, 0.15$ и 0.25), полного плавления ($x = 0.20$) и твердофазного состояния ($x = 0.33$).

Из закристаллизованных расплавов состава $(1-x)\text{PbO} \cdot \text{WO}_3$ ($x = 0.15$ и 0.20) были выделены прозрачные с желтой окраской пластинчатые монокристаллы фазы Pb_5WO_8 , размеры которых достигали $0.5 \times 2.0 \times 4.0$ мм. Установлено, что дифрактограмма измельченных в порошок кристаллов индицируется на основе моноклинной элементарной ячейки с параметрами $a = 7.4430(1)$, $b = 12.1156(2)$, $c = 10.6284(2)$ Å, $\beta = 90.658(1)^\circ$. Проведенный термогравиметрический анализ образцов фазы Pb_5WO_8 показывает, что она плавится с разложением на PbO и жидкость при 712°C.

Рентгеноструктурный анализ кристаллов Pb_5WO_8 выполнен при 100 и 293 К. Установлено, что кристаллическая структура Pb_5WO_8 имеет слоистый характер, где октаэдры WO_6 и сильно искаженные многогранники PbO_n ($n = 4, 5$) объединены вдоль общих вершин и ребер, образуя

сложные слои (010). Слои образуются с участием всех полиэдров атомов свинца и вольфрама, и их укладка в структуре происходит вдоль направления [010]. Катионы W располагаются между цепочками многогранников Pb, обеспечивая соединение структуры в трехмерный каркас. Октаэдры WO₆ в структуре изолированы друг от друга, их можно рассматривать как жесткие блоки, которые заметно искажены от идеальной октаэдрической геометрии. Интересной особенностью кристаллической структуры Pb₅WO₈ является тенденция к образованию характерных структурных полостей, в которых связаны одиночные электронные пары Pb²⁺.

В структуре Pb₅WO₈ структурная роль неподеленной пары электронов заключается в асимметричном искажении координации катионов Pb²⁺.

Рассмотрение данной кристаллической структуры в анион-центрированном аспекте позволяет получить дополнительную иллюстративную базу соединений, содержащих анион-центрированные постройки различной топологии.

В интервале температур $T = 80\text{--}840$ К в диапазоне частот $f = 1$ кГц–1 МГц изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ монокристаллов Pb₅WO₈ вдоль их оси b . На зависимостях в области 640–680 К обнаруживаются максимумы релаксационного характера, связанные с наличием в кристаллической структуре некоторого количества вакансий свинца и кислорода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

А.И. Сташ благодарит Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за поддержку в проведении рентгенодифракционных исследований с использованием оборудования ИНЭОС РАН (госзадание № 075-00697-22-00).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

В РТУ МИРЭА работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках государственного задания по созданию молодежных лабораторий FSFZ-2022-0007, использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 № 075-15-2021-689.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в статье.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Дополнительную кристаллографическую информацию о рассматриваемой структуре можно получить в Информационном центре Карлсруэ, 76344 Эггенштайн-Леопольдсхафен, Германия (факс: (+49)7247-808-666 e-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de, <http://www.fiz-karlsruhe.de/> по именам авторов и номерам депозитарных CSD, указанным в табл. 1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang L.L.Y. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 7. P. 357.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12316.x>
2. Jantz S.G., Pielhofer F., Höpfe H.A. // Z. Kristallogr. 2020. V. 235. № 8–9. P. 311.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2020-0041>
3. Artner C., Weil M.J. // Solid State Chem. 2013. V. 199. P. 240.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.12.007>
4. Annenkov A.A., Korzhik M.V., Lecoq P. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2002. V. A490. P. 30.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(02\)00916-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00916-6)
5. Huhtinen M., Lecomte P., Luckey D. et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research: Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2006. V. A545. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.01.304>
6. Auffray E. // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2008. V. 55. P. 1314.
<https://doi.org/10.1109/TNS.2007.913935>
7. Adzic P., Almeida N., Andelin D. et al. // J. Instrumentation. 2020. V. 5. P. 03010.
<https://doi.org/10.1088/1748-0221/5/03/P03010>
8. Fujita T., Muramatsu K. // Mater. Res. Bull. 1979. V. 14. P. 5.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90224-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90224-1)
9. Jantz S.G., Pielhofer F., Dialer M., Höpfe H.A. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. V. 643. P. 2031.
<https://doi.org/10.1002/zaac.201700335>
10. Powder Diffraction files of the International Centre for Diffraction Data (ICDD). 1999.
11. Perry D.L., Wilkinson T.J. // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. 2007. V. 89. № 1. P. 77.
<https://doi.org/10.1007/s00339-007-4073-y>
12. APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
13. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
14. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Crystallogr. 2011. V. 44. P. 1272.
<https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
15. Razzazi V., Alaei S. // Chinese Phys. 2017. V. B26. P. 116501.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/11/116501>
16. Sorrell C.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1970. V. 53. P. 55.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb15964.x>

17. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 1976. V. 32. P. 751.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
18. *Salje E.* // Acta Crystallogr. 1977. V. B33. P. 574.
<https://doi.org/10.1107/S0567740877004130>
19. *Diehl R., Brandt G., Salje E.* // Acta Crystallogr. 1978. V. B34. P. 1105.
<https://doi.org/10.1107/S0567740878005014>
20. *Brese N., O'Keeffe M.* // Acta Crystallogr. 1991. V. B47. P. 192.
<https://doi.org/10.1107/S0108768190011041>
21. *Brown I.D.* Structure and Bonding in Crystals. V. 2. N.Y.: Academic Press, 1981. P. 49.
22. *Суйдра О.И.* Кристаллохимия кислородсодержащих минералов и неорганических соединений низковалентных катионов таллия, свинца и висмута. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. СПб., 2016. 25 с.
23. *Кривовичев С.В.* Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: Изд-во СПб. ун-та 2001, 198 с.
24. *Krivovichev S.V.* Structural Mineralogy and Inorganic Crystal Chemistry. St. Petersburg University Press, 2009. 398 p.
25. *Müller U.* Inorganic Structural Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, 2006.
<https://doi.org/10.1002/9780470057278>
26. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия: В 3-х т. Перевод с англ. М.: Мир, 1987.
27. *Бокуй Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
28. *Gillespie R.J.* Molecular Geometry. London: Van Nostrand Reinhold, 1972.
29. *Гиллеспи Р., Харгумтау И.* Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир, 1992. 296 с.
30. *Партэ Э.* Некоторые главы структурной неорганической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 144 с.
31. *Асланов Л.А.* Структуры веществ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. 161 с.
32. *Matar S.F., Galy J.* // Prog. Solid State Chem. 2015. V. 43. P. 82.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2015.05.001>
33. *Balic Zunic T., Vickovic I.* // J. Appl. Crystallogr. 1996. V. 29. P. 305.
<https://doi.org/10.1107/S0021889895015081>
34. *Gagné O.C., Hawthorne F.C.* // Acta Crystallogr. 2018. V. B74. P. 63.
<https://doi.org/10.1107/S2052520617017437>
35. *Siidra O.I., Krivovichev S.V., Filatov S.K.* // Z. Kristallogr. 2008. V. 223. P. 114.
<https://doi.org/10.1524/zkri.2008.0009>
36. *Nihtianova D.D., Ivanov V.T., Yamakov V.I.* // Z. Kristallogr. 1997. V. 212. P. 191.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.3.191>
37. *Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
38. *Jonscher A.K.* Dielectric Relaxation in Solids. London: Chelsea Dielectric Press, 1983. 380 p.
39. *Bidault O., Goux P., Kchikech M. et al.* // Phys. Rev. 1994. V. 49B. № 12. P. 7868.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.7868>
40. *Kang B.S., Choi S.K., Park C.H.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 3. P. 1904.
<https://doi.org/10.1063/1.1589595>