

УДК 54.057+54.03+536.462

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА InGaMgO_4 ИЗ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2024 г. М. Н. Смирнова^{a,*}, О. Н. Кондратьева^a, Г. Е. Никифорова^a,
А. Д. Япрынцев^a, А. А. Аверин^b, А. В. Хорошилов^a

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

^bИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр-т, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2024 г.

После доработки 04.04.2024 г.

Принята к публикации 08.04.2024 г.

Продemonстрирована возможность синтеза оксида InGaMgO_4 путем двухстадийной термообработки глицин-, крахмал- и ПВС-нитратного прекурсоров. Продукты, полученные в результате нагревания прекурсоров при невысоких температурах ($\sim 90^\circ\text{C}$), изучены методом порошковой рентгеновской дифракции. Установлено, что порошок, образующийся из глицин-нитратного прекурсора, содержит нанокристаллический In_2O_3 , а высушивание полимер-нитратных композиций приводит к получению термически устойчивого рентгеноаморфного продукта. Его отжиг при температурах выше 800°C позволяет синтезировать однофазный порошок InGaMgO_4 . Высокотемпературная обработка порошка, образовавшегося из глицин-нитратного прекурсора, также приводит к получению InGaMgO_4 , но не позволяет избавиться от примеси In_2O_3 . Методом растровой электронной микроскопии установлено, что однофазные порошки InGaMgO_4 , синтезированные из полимер-нитратных прекурсоров, обладают похожим строением зерен, однако отличаются по гранулометрическому составу. По-видимому, это различие связано с особенностями строения макромолекул крахмала и ПВС, используемых в составе прекурсора. Синтезированный оксид InGaMgO_4 исследован с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и диффузного отражения. Методом Тауца определено значение его энергии ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: оксид индия-галлия-магния, ромбоэдрическая сингония, слоистая структура, нитрат-органические прекурсоры, полимеры, глицин, горение, теплоемкость, энергия ширины запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0044457X24080012, EDN: XKZION

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды RAMO_4 ($\text{R}^{3+} = \text{In, Sc}$; $\text{A}^{3+} = \text{Al, Ga}$; $\text{M}^{2+} = \text{Cd, Mg, Zn}$) относятся к соединениям со слоистой структурой, привлекающим внимание исследователей интересными, электрофизическими и оптическими свойствами [1–4]. Авторами [5] установлено, что при комнатной температуре эти оксиды имеют ромбоэдрическую решетку, образованную чередующимися слоями октаэдров $[\text{RO}_6]$ и тригональных бипирамид $[\text{A}^{3+}/\text{M}^{2+}\text{O}_5]$. Согласно [6, 7], оксиды RAMO_4 характеризуются высокими температурами плавления, например для InGaZnO_4 $T_{\text{пл}} = 1650^\circ\text{C}$ [7], что позволяет рассматривать их как основу для материалов, пригодных для высокотемпературного применения. К наиболее хорошо изученным оксидам этого ряда можно отнести InGaZnO_4 [6–8]. Материалы на его основе уже

нашли применение в производстве энергосберегающих и высокочувствительных сенсорных дисплеев, матриц для экранов смартфонов и гибких приборных панелей [6, 9]. Как показывает анализ литературных данных, химические и физические свойства изоструктурного ему InGaMgO_4 изучены в меньшей степени. Известно, что под воздействием ультрафиолетового излучения при низких температурах ($< 250\text{ K}$) InGaMgO_4 обладает оранжевой люминесценцией [10]. По данным [11], модифицирование состава этого оксида катионами Sr^{3+} и Al^{3+} позволяет получить ряд люминофоров красного свечения, которые могут найти применение в биомедицинских приложениях. С другой стороны, результаты исследования электрофизических свойств [1, 2] InGaMgO_4 показали, что он относится к прозрачным проводящим оксидам, служащим

в качестве материалов для электродов. Поиск простых и малозатратных с точки зрения энергопотребления способов синтеза таких материалов является актуальным и востребованным направлением исследований. В большинстве работ, посвященных изучению свойств InGaMgO_4 , применяется твердофазный метод [1, 2, 5, 11]. Варианты экспериментальных условий, используемых для получения этого оксида, представлены в табл. 1. Анализируя приведенные данные, можно отметить, что независимо от выбора исходных компонентов для осуществления твердофазной реакции между ними потребуется многочасовой отжиг при температурах 1300–1500°C. Температур такого порядка ($T_{\text{ad}} \sim 1500^\circ\text{C}$) можно достичь в реакциях горения гелей, приготовленных из нитрат-органических прекурсоров (НОП) [12–15].

Для получения высоких температур горения, как правило, применяются азотсодержащие соединения, такие как карбамид, глицин и др. Основным недостатком этой группы соединений заключается в том, что реакции их взаимодействия с нитратами металлов при нагревании могут протекать в трудно управляемом взрывном режиме [12, 15]. Интерес к этим соединениям сохраняется благодаря их способности образовывать комплексные соединения со множеством металлов [15–17]. Термическое разложение образующихся комплексов снижает вероятность образования индивидуальных фаз оксидов металлов на стадии горения. Например, глицин, содержащий как карбоксильные, так и аминогруппы, способен вступать в реакции комплексообразования с ионами щелочноземельных и переходных металлов [16, 17]. Как показывают результаты исследований [16], его применение позволяет получать порошки сложных оксидов переходных и редкоземельных металлов уже в результате реакции горения. С другой стороны, в качестве компонента НОП могут быть использованы такие хорошо известные полимеры, как поливиниловый спирт (ПВС) или крахмал [17–20]. Они относятся к длинноцепочечным соединениям, содержащим большое количество гидроксильных групп, способных эффективно связывать ионы металлов в рамках единого полимерного комплекса [21]. Преимущество использования полимер-нитратных прекурсоров состоит в том, что их нагревание при невысоких температурах, как правило, не сопровождается возгоранием реакционной смеси [20, 21]. В работах, посвященных синтезу сложных оксидов индия, галлия и железа [22–24], было показано, что конечным результатом нагревания ПВС-нитратного пре-

Таблица 1. Условия, используемые для твердофазного синтеза InGaMgO_4

Исходные компоненты	Режим отжига на каждой стадии		Ссылка
	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{MgCO}_3$	1000	5	[1]
	1400	2	
	900	24	[2]
	1400	48	
$\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$	1300	144	[5]
	1500	6	[11]

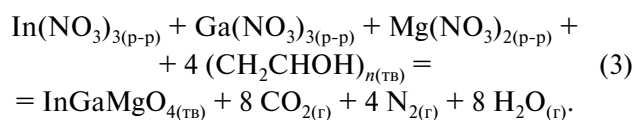
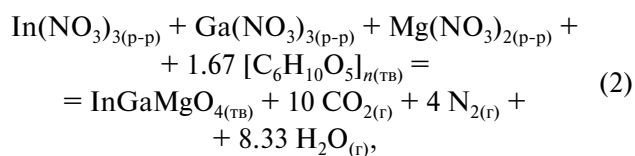
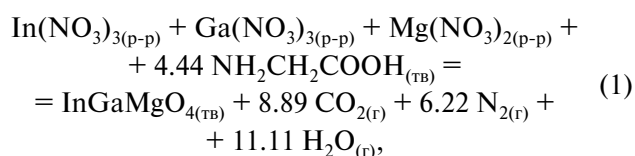
курсора является рентгеноаморфный продукт, а его кратковременный отжиг позволяет получить необходимую фазу уже при температурах порядка 700–800°C.

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности синтеза однофазного InGaMgO_4 путем высокотемпературного отжига продуктов высушивания глицин-, крахмал- и ПВС-нитратных прекурсоров. Отметим, что упоминаний о получении InGaMgO_4 из предлагаемых прекурсоров в литературе не найдено. В работе мы приводим новые данные о структуре и фазовом составе порошков, образовавшихся до и после отжига продуктов термической обработки НОП при разных температурах. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) удалось выявить связь между составом используемого прекурсора и гранулометрическим составом порошка InGaMgO_4 , полученного в результате финального отжига. В рамках проведенных исследований впервые получен и описан спектр комбинационного рассеяния InGaMgO_4 . Такие важные физические характеристики соединения, как его теплоемкость и энергия ширины запрещенной зоны, были определены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и спектроскопии диффузного отражения (СДО).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы для исследований получали высушиванием нитрат-органических прекурсоров с последующим отжигом образовавшихся продуктов. Для приготовления водных растворов нитратов металлов использовали азотную кислоту (ос. ч. 18–4, $\omega(\text{HNO}_3) = 70\%$), индий (марка “Ин0”, $\omega(\text{In}) = 99.998\%$), галлий (марка “Гл0”, $\omega(\text{Ga}) = 99.99\%$) и магний (марка “Мг-90”, $\omega(\text{Mg}) = 99.90\%$). Концентрированную HNO_3 предварительно

разбавляли дистиллированной водой из расчета $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3$. Для получения фазы InGaMgO_4 растворы нитратов металлов смешивали в мольном соотношении $\text{In} : \text{Ga} : \text{Mg} = 1 : 1 : 1$. Полученную смесь делили на три части, к каждой из которых добавляли глицин (х. ч., $\omega(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) = 99.8\%$), крахмал ($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, ч.) или поливиниловый спирт (ПВС, $(-\text{CH}_2\text{CHON})_n$, высший сорт). Количество глицина, крахмала и ПВС, добавляемых к смеси растворов нитратов металлов, было рассчитано в соответствии с уравнениями реакций (1)–(3):



Полученные глицин-, крахмал- и ПВС-нитратный прекурсоры были обозначены как ГНП, КНП и ПНП соответственно. Нагревание каждого из них при температуре $\sim 90^\circ\text{C}$ приводило к формированию плотной вязкой массы (рис. 1а–1в) и сопровождалось активным выделением газообразных продуктов. По мере удаления растворителя из КНП и ПНП образовывался желтоватый порошок (рис. 1б, 1в). В случае ГНП наблюдалось возгорание гелеобразной массы, которое завершалось образованием серо-желтого порошка (рис. 1а).

Для изучения влияния термической обработки на структуру и фазовый состав полученные продукты были отожжены на воздухе при температурах $400\text{--}1200^\circ\text{C}$ с шагом 200°C . Длительность отжига при каждой температуре составляла 4 ч. Рентгенограммы образцов при комнатной температуре получали на рентгеновском порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance, оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), линейным детектором LynxEye и Ni-фильтром. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли с использованием программного обеспечения Bruker EVA. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2. Для изучения микроструктуры

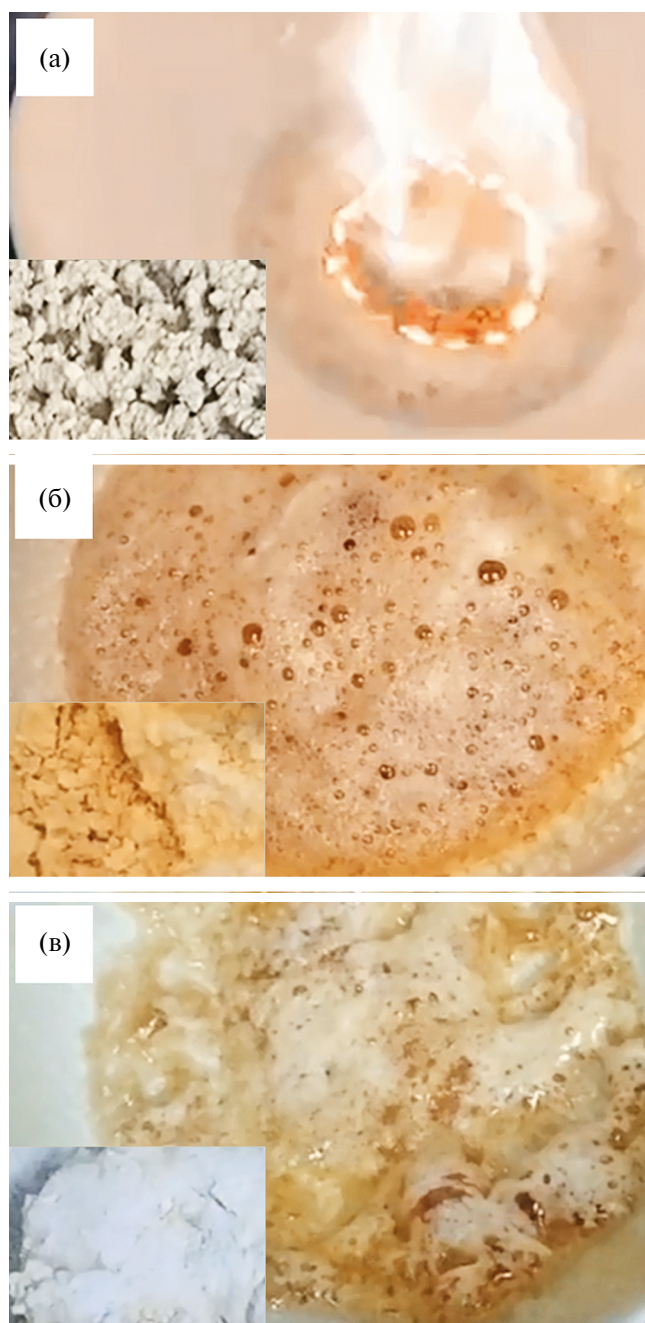


Рис. 1. Цифровые фотографии продуктов, образующихся на стадии нагревания НОП: ГНП (а), КНП (б) и ПНП (в). На вставках показаны фотографии итоговых порошков.

образцов применяли растровую электронную микроскопию. РЭМ-изображения получали с помощью комплекса TESCAN AMBER. Теплоемкость InGaMgO_4 изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Измерения в интервале температур от 318 до 1488 K проводили на приборе NETZSCH DSC 404 F1 Pegasus. Погрешность значений теплоемкости в изученном интервале

не превышала $\pm 2\%$. Исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния света осуществляли на спектрометре Renishaw inVia Reflex. В качестве источников излучения использовали полупроводниковые лазеры с длиной волны 532 и 633 нм. Мощность излучения составляла < 0.2 мВт. Для определения энергии ширины запрещенной зоны $E_g(\text{InGaMgO}_4)$ использовали данные спектроскопии диффузного отражения. Спектр измеряли в ультрафиолетовой и видимой (UV-Vis) областях электромагнитного излучения с помощью оптической системы Ocean Optics QE65000, оснащенной источником излучения DH-2000-BAL с дейтериевой и вольфрамовыми лампами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Цифровые фотографии продуктов, сформировавшихся после нагревания исследуемых НОП при $\sim 90^\circ\text{C}$, приведены на рис. 1а–1в. Как показали результаты экспериментов, интенсивное возгорание наблюдалось только в результате нагревания ГНП (рис. 1а). Серое окрашивание полученного порошка (вставка на рис. 1а) указывает на то, что в процессе горения могло образоваться некоторое количество сажи. В случае КНП и ПНП (рис. 1б, 1в) признаки возгорания или тления гелеобразной массы отсутствовали вплоть до полного удаления растворителя.

Учитывая, что возгорание происходило только при нагревании ГНП (рис. 1а), оценим адиабатическую температуру горения $T_{\text{ад}}$. Для этого воспользуемся соотношением (4), допустив, что гипотетический процесс протекает в соответствии с уравнением реакции (1) в замкнутом объеме без отвода теплоты:

$$Q = -\Delta_r H_m^\circ = \int_{298.15\text{K}}^{T_{\text{ад}}} n_j C_{p,j} dT, \quad (4)$$

где Q и $\Delta_r H^\circ$ — тепловой эффект и стандартная энтальпия реакции (1) соответственно (Дж/моль); C_p — теплоемкость ее продуктов (Дж/(К моль)). Информация о термодинамических свойствах продуктов реакции и исходных реагентов приведена в табл. 2. Как показывает обзор литературных данных, теплофизические свойства оксида InGaMgO_4 к настоящему времени не изучены.

На рис. 2 приведены результаты измерения его теплоемкости в области температур 318–1488 К. Из этого графика видно, что кривая теплоемкости возрастает и не имеет особенностей, типичных для фазовых переходов.

Полученная зависимость описана с помощью уравнения (5):

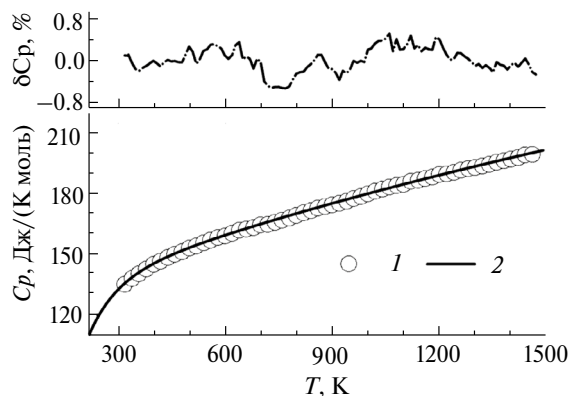


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости InGaMgO_4 : 1 — данные ДСК; 2 — расчетная кривая (уравнение (5)).

$$C_p(T) = -586.02 + 101.47 \ln(T) + 7.8238 \times 10^4 T^{-1} - 1.3330 \times 10^7 T^{-2} + 7.3843 \times 10^8 T^{-3}. \quad (5)$$

Значение теплоемкости InGaMgO_4 , оцененное по этому уравнению при температуре 298.15 К, составило $C_p = 132.4$ Дж/(К моль). Для приближенной оценки стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ и InGaMgO_4 был использован метод групповых вкладов [25]. Найденные значения $\Delta_f H^\circ(298.15\text{ K})$ приведены в табл. 2. Изменения энтальпии, рассчитанное для реакции (1), составило $\Delta_r H^\circ(298.15\text{ K}) = -3007$ кДж/моль. Его величина и знак указывают на протекание сильного экзотермического процесса, что согласуется с нашими экспериментальными наблюдениями (рис. 1а). Максимальная температура, зафиксированная в процессе горения ГНП, составила $\sim 2080^\circ\text{C}$. Полученное значение характерно для реакций горения композиций, содержащих глицин. Например, в случае горения смеси из $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и глицина, используемых для получения наноксидов Fe_2O_3 , эта температура достигает $\sim 2027^\circ\text{C}$ [13]. Можно также отметить, что расчетная температура горения оказалась заметно выше по сравнению с температурами отжига, используемыми в твердофазном синтезе InGaMgO_4 (табл. 1).

Обратимся к результатам РФА (рис. 3, 4) порошков, образовавшихся после нагревания исследуемых НОП. Из этих данных видно, что нагревание полимер-содержащих прекурсоров приводит к образованию полностью рентгено-аморфных порошков (рис. 4а, 4б). Аналогичный результат был получен при попытке синтеза LuFeMgO_4 из ПВС-нитратного прекурсора [24]. На рентгенограмме образца, полученного из ГНП

Таблица 2. Термодинамические данные для исходных реагентов и продуктов уравнения реакции (1)

Соединение	Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$, кДж/моль	Теплоемкость C_p , Дж/(К моль)	Ссылка
$\text{In}(\text{NO}_3)_3(\text{p-p})$	–754.8		[26]
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3(\text{p-p})$	–754.1*		Настоящая работа
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{p-p})$	–881.6		[27]
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}_{(\text{тв})}$	–528.1		[28]
$\text{InGaMgO}_{4(\text{тв})}$	–1560.4*	132.4**	Настоящая работа
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	–393.5	$43 + 0.011T$	
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	–241.8	$30 + 0.015T$	
$\text{N}_{2(\text{г})}$	0	$27 + 0.004T$	[29]
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	$25 + 0.015T$	

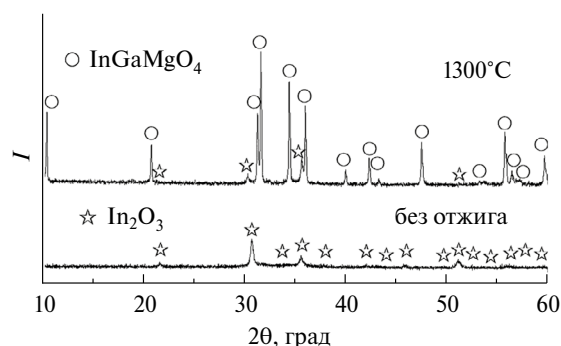
* Оценено по методу групповых вкладов [25].

** Приведено значение при $T = 298.15 \text{ K}$.

(рис. 3), обнаружено несколько широких рефлексов, относящихся к нанокристаллической кубической фазе In_2O_3 . Наряду с этим оксидом в порошке присутствовало некоторое количество неидентифицируемой рентгеноаморфной фазы. Наличие фазы In_2O_3 в порошке связано, по-видимому, с тем, что глицин, в отличие от крахмала и ПВС, не способен связывать сразу несколько ионов металлов в рамках единого комплекса. С другой стороны, несмотря на сильную экзотермичность (рис. 1а) процесса горения, реально достигаемой температуры оказывается недостаточно, чтобы взаимодействие между продуктами нагревания ГНП привело к образованию InGaMgO_4 .

Попытка отжига этих продуктов в течение 10 ч при самой низкой температуре, используемой в твердофазном синтезе (1300°C), привела к получению InGaMgO_4 (рис. 3). Однако в отожженном порошке также присутствовало небольшое количество примеси In_2O_3 (~5 мас. %). Предположительно, для ее удаления необходимо повышать температуру и/или увеличивать длительность проводимого отжига.

На рис. 4а, 4б приведены рентгенограммы для порошков из КНП и ПНП после их отжига при температурах от 400 до 1200°C . Сравнивая полученные результаты, можно отметить, что оба набора рентгенограмм имеют почти идентичный вид. Как видно из данных РФА, широкое размытое гало, указывающее на отсутствие дальнего порядка в исследуемых образцах, сохраняется даже при повышении температуры отжига до 600°C . На рентгенограммах образцов после отжига при 800°C в обоих случаях появляются слабоинтенсивные широкие рефлексы, относящиеся к фазе InGaMgO_4 . По-видимому, разрушение рентгеноаморфных ор-

**Рис. 3.** Рентгенограммы продуктов упаривания ГНП до и после их отжига на воздухе при температуре 1300°C .

гано-неорганических структур, образовавшихся в результате упаривания полимерсодержащих прекурсоров, происходит в интервале от 600 до 800°C . Таким образом, отжиг продуктов нагревания КНП и ПНП уже при 800°C позволяет синтезировать однофазный нанокристаллический порошок InGaMgO_4 . Как видно из рис. 4а и 4б, отжиг образцов при более высоких температурах (1000 и 1200°C) приводит лишь к увеличению кристалличности InGaMgO_4 . Параметры элементарной ячейки оксида InGaMgO_4 (пр. гр. Rm , $Z = 3$), полученного после итогового отжига, равны: $a = 3.30301(5)$; $c = 25.8067(4) \text{ \AA}$; $V = 243.827(8) \text{ \AA}^3$.

РЭМ-изображения порошка InGaMgO_4 , синтезированного из КНП и ПНП, приведены на рис. 5а и 5б. Оба порошка состоят из объемных слоистых зерен округлой формы. Наблюдаемая особенность морфологии зерен связана, по-видимому, с чередованием слоев координационных полиэдров $[\text{InO}_6]$ и $[\text{Ga/MgO}_5]$ в структуре оксида InGaMgO_4 . Можно

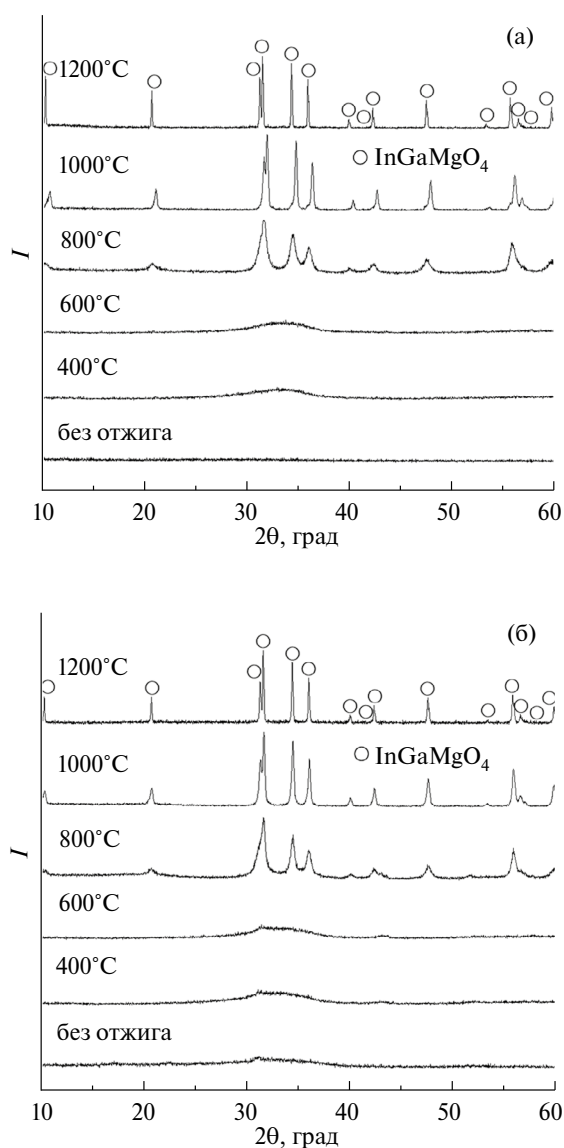


Рис. 4. Рентгенограммы продуктов упаривания КНП (а) и ПНП (б) до и после их отжига на воздухе при температурах от 400 до 1200°C.

отметить, что сходной морфологией зерен, не зависящей от способа их получения, обладают и другие изоструктурные ему оксиды, в частности InGaZnO_4 [8], InFeZnO_4 [30] и LuFeMgO_4 [24].

Из рис. 5а видно, что порошок InGaMgO_4 , синтезированный из КНП, состоит из зерен, заметно отличающихся друг от друга по размерам.

Самые мелкие из них имеют размер около 0.3 мкм, самые крупные — 3.5 мкм и более. Порошок, полученный из ПНП (рис. 5б), напротив, отличается более однородным распределением зерен InGaMgO_4 по размерам. По данным РЭМ (рис. 5б), их средний размер составляет 0.57 ± 0.15 мкм. Раз-

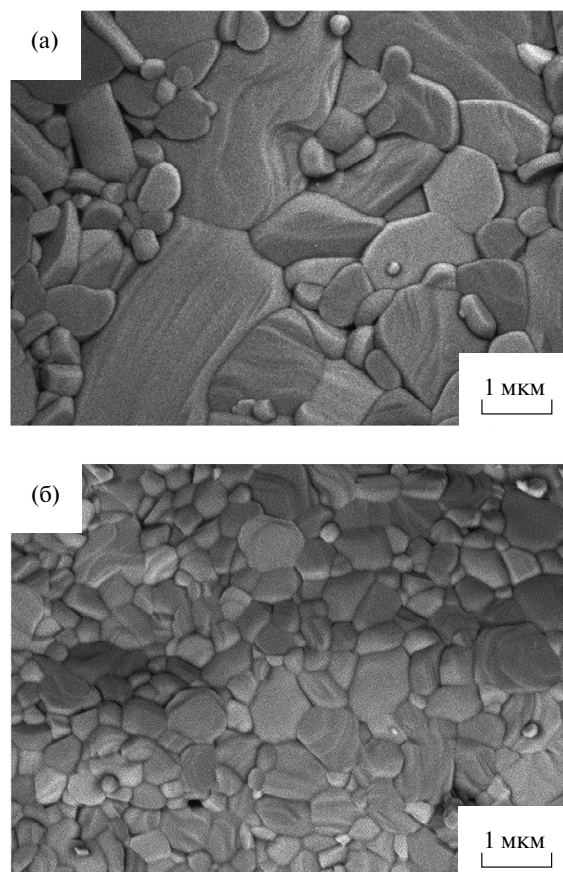


Рис. 5. РЭМ-изображения порошка InGaMgO_4 , отожженного на воздухе при 1200°C в течение 4 ч: а — КНП; б — ПНП.

личие в размерах зерен синтезированных порошков может быть связано с особенностями структуры макромолекул полимеров, используемых для приготовления НОП. С точки зрения пространственного строения ПВС относится к линейным полимерам, в то время как крахмал представляет собой смесь, состоящую из линейных макромолекул амилозы и амилопектина, имеющего разветвленное строение. Предположительно, при нагревании НОП, содержащих макромолекулы разветвленных полимеров, формируются менее пространственно упорядоченные полимерные комплексы, отжиг которых приводит к получению зерен InGaMgO_4 , характеризующихся заметной размерной неоднородностью.

Далее остановимся на результатах спектроскопических исследований порошка InGaMgO_4 , синтезированного из ПНП. На рис. 6 приведен КР-спектр InGaMgO_4 в области частот 100–1200 см^{-1} . Анализируя этот спектр, можно выделить три линии наибольшей интенсивности в областях ~ 100 –200, 250–450 и 500–800 см^{-1} (рис. 6). Поскольку информация о положении линий КР InGaMgO_4 в литера-

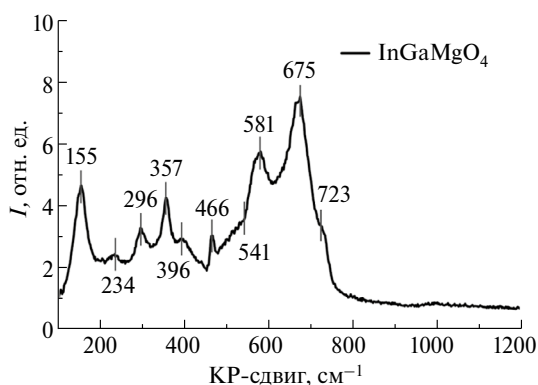


Рис. 6. КР-спектр InGaMgO_4 , измеренный при комнатной температуре.

туре не найдена, обратимся к данным для изоструктурных ему оксидов.

При сравнении КР-спектров InGaMgO_4 и InGaZnO_4 [31] можно отметить их общее сходство: три наиболее интенсивные линии в спектрах находятся в одних и тех же диапазонах частот. Основные линии при 195, 385 и 655 см^{-1} , обнаруженные в КР-спектре InGaZnO_4 , авторы [31] отнесли к колебаниям связей металл–кислород.

Общий вид спектра диффузного отражения InGaMgO_4 , измеренного в области 200–700 нм, приведен на рис. 7.

Для определения энергии ширины запрещенной зоны E_g был использован метод Тауца [32]. Преобразование данных СДО было выполнено с помощью функции Кубелки–Мунка $F(R)$:

$$\alpha \sim F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (6)$$

где α — коэффициент оптического поглощения; R — интенсивность отраженного сигнала. Результаты построения данных СДО в координатах Тауца для случая прямых разрешенных межзонных переходов приведены на вставке к рис. 7. Значение E_g , найденное путем экстраполяции линейной части графика зависимости $(F(R) \cdot h\nu)^2$ от $h\nu$ до пересечения с осью абсцисс, составило 4.06 ± 0.12 эВ. Можно отметить, что полученное значение E_g хорошо согласуется с опубликованным (4.2 эВ) ранее в [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована возможность получения тонкодисперсного порошка InGaMgO_4 из глицин-, крахмал- и ПВС-нитратного прекурсоров. Экспериментально установлено, что высушивание полимер-нитратных прекурсоров при невысоких температурах ($\sim 90^\circ\text{C}$) не сопровождается возгоранием, а в случае

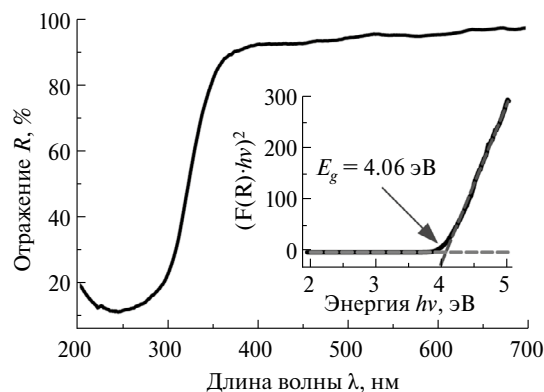


Рис. 7. Спектр диффузного отражения InGaMgO_4 в УФ- и видимой областях. На вставке приведен график зависимости $(F(R) \cdot h\nu)^2$ от $h\nu$, используемый для оценки E_g .

глицин-нитратного прекурсора эта стадия завершается интенсивным горением образующегося вязкого геля. По результатам термодинамической оценки, адиабатическая температура горения этого процесса составила 2080°C . Результаты РФА для продуктов нагревания исследуемых НОП показали, что применение глицина оказывается неэффективным с точки зрения связывания нескольких катионов металлов различной природы, о чем свидетельствует появление оксида In_2O_3 в порошке после высокотемпературной реакции горения. С другой стороны, высушивание полимер-нитратных прекурсоров приводит к образованию полностью рентгеноаморфного продукта. По-видимому, использование ПВС и крахмала, содержащих большое количество гидроксильных групп, способных к образованию связей металл–кислород, позволяет эффективно связывать ионы металлов за счет формирования термически устойчивого полимерного комплекса. По данным РФА, этот комплекс термически устойчив вплоть до 800°C , а его отжиг при высоких температурах приводит к получению однофазного порошка InGaMgO_4 . Методом РЭМ установлено, что порошки InGaMgO_4 , синтезированные из крахмал- и ПВС-нитратного прекурсоров, имеют общие морфологические особенности, однако заметно отличаются по гранулометрическому составу. Размерная однородность порошка, полученного из ПВС-нитратного прекурсора, обусловлена, по-видимому, тем, что макромолекулы ПВС, в отличие от крахмала, имеют простое линейное строение. В заключение отметим, что исследование оптических характеристик InGaMgO_4 с помощью СДО позволило оценить значение его энергии ширины запрещенной зоны, которое составило 4.06 эВ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Регистрацию спектров КР осуществляли на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работы по получению InGaMgO_4 и исследованию его структурных и тепловых свойств выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 22-73-00185).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orita M., Takeuchi M., Sakai H. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. V.34. № 11B. P. 1550.
<http://doi.org/10.7567/JJAP.34.L1550>
2. Moriga T., Sakamoto T., Sato Y. et al. // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. № 1. P. 206.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8036>
3. Murat A., Medvedeva J.E. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. № 15. P. 155101.
<http://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.155101>
4. Grajczyk R., Subramanian M.A. // Prog. Solid State Chem. 2015. V. 43. № 1–2. P. 37.
5. <http://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.09.001>
Kimizuka N., Mohri T. // J. Solid State Chem. 1985. V. 60. № 3. P. 382.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(85\)90290-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(85)90290-7)
6. Kimizuka N., Yamazaki S. Physics and Technology of Crystalline Oxide Semiconductor CAAC-IGZO. Fundamentals. John Wiley & Sons Ltd, 2017.
7. Tanaka Y., Wada K., Kobayashi Y. et al. // CrystEngComm. 2019. V. 21. № 19. P. 2985.
<https://doi.org/10.1039/C9CE00007K>
8. Lo C., Hsieh T. // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 5. P. 3977.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.052>
9. Troughton J., Atkinson D. // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. № 19. P. 12388.
<https://doi.org/10.1039/C9TC03933C>
10. Blasse G., Dirksen G.J., Kimizuka N. et al. // Mater. Res. Bull. 1986. V. 21. № 9. P. 1057.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(86\)90221-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(86)90221-7)
11. Meng X., Wang Z., Qiu K. et al. // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. № 8. P. 4691.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00672>
12. Patil K.C., Hedge M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2008.
13. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. // Combust. Explos. Shock Waves. 2010. V. 46. P. 243.
<https://doi.org/10.1007/s10573-010-0036-2>
14. Alves A.K., Bergmann C.P., Berutti F.A. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. Heidelberg: Springer Berlin, 2013.
15. Carlos E., Martins R. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 42. P. 9099.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
16. Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D. et al. // Mater. Lett. 1990. V. 10. № 1–2. P. 6.
[https://doi.org/10.1016/0167-577X\(90\)90003-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90003-5)
17. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 93. P. 251.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05189-8>
18. Novitskaya E., Kelly J.P., Bhaduri S. et al. // Int. Mater. Rev. 2021. V. 66. № 3. P. 188.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1765603>
19. Mastalska-Poplawska J., Sikora M., Izak P. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 96. P. 511.
<https://doi.org/10.1007/s10971-020-05404-x>
20. Jiu J., Ge Y., Li X. et al. // Mater. Lett. 2002. V. 54. № 54. P. 260.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00573-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00573-0)
21. Klein L., Aparicio M., Jitianu A. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer Cham, 2018.
22. Kondrat'eva O.N., Smirnova M.N., Nikiforova G.E. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 13. P. 6559.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.05.063>
23. Kondrat'eva O.N., Smirnova M.N., Nikiforova G.E. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 1. P. 179.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.326>
24. Смирнова М.Н., Кондратьева О.Н., Никуфорова Г.Е. и др. // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 581.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602383>
25. Golam A.T.M., Eakman J.M., Yarbrow S.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577.
<https://doi.org/10.1021/ie00039a053>
26. <https://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
27. Kelly J.T., Wexler A.S. // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. № D11201.
<https://doi.org/10.1029/2004JD005583>
28. Dorofeeva O.V., Ryzhova O.N. // J. Chem. Thermodyn. 2009. V. 41. № 4. P. 433.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.001>
29. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 23. P. 14493.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
30. Zhang C., Pei Y., Zhao L. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 1. P. 63.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.001>

31. Wu M., Hsiao K., Lu H. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 386.
<http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.06.003>
32. Makula P., Pacia M., Macyk W. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. № 23. P. 6814.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892>

FEATURES OF THE SYNTHESIS OF InGaMgO_4 FROM NITRATE-ORGANIC PRECURSORS AND THE STUDY OF ITS PHYSICAL PROPERTIES

M. N. Smirnova^{a,*}, O. N. Kondrat'eva^a, G. E. Nikiforova^a,
A. D. Yapryntsev^a, A. A. Averin^b, A. V. Khoroshilov^a

^aKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^bFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

This work reports on the possibility of producing the InGaMgO_4 oxide by two-stage heat treatment of glycine-, starch- and PVA-nitrate precursors. The products formed as a result of their heating at low temperatures ($\approx 90^\circ\text{C}$) were studied by powder X-ray diffraction. It was found that the powder formed from the glycine-nitrate precursor contains nanocrystalline In_2O_3 , and drying of the polymer-nitrate compositions leads to the production of a thermally stable X-ray amorphous product. Its annealing at temperatures above 800°C allows synthesizing InGaMgO_4 powder free of impurity phases. High-temperature treatment of the powder formed from the glycine-nitrate precursor also leads to the production of InGaMgO_4 , but does not remove the In_2O_3 impurity. Using scanning electron microscopy, it was found that single-phase InGaMgO_4 powders synthesized from polymer-nitrate precursors have a similar grain structure but differ in grain size distribution. Presumably, this difference is due to the structural features of starch and PVA macromolecules used for the preparation of precursors. The InGaMgO_4 oxide was characterized using differential scanning calorimetry, Raman and diffuse reflectance spectroscopy. The value of its band gap energy E_g was determined using the Tauc method.

Keywords: indium-gallium-magnesium oxide; rhombohedral crystal lattice; layered structure; nitrate-organic precursors; polymers; glycine; combustion; heat capacity; band gap energy