

УДК 548.736.442.6+544.344.015.4

ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЙ ТВЕРДЫЙ РАСТВОР В СИСТЕМЕ $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$

© 2025 г. М. Н. Смирнова^{а, *}, Г. Д. Нипан^а, Г. Е. Никифорова^а, Г. А. Бузанов^а,
Д. Ф. Кондаков^а, А. А. Архипенко^а

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

*e-mail: smirnovam@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.12.2024 г.

После доработки 14.01.2025 г.

Принята к публикации 15.01.2025 г.

В квазичетверной системе $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$ путем варьирования химического состава, температуры и атмосферы отжига изучена возможность получения фаз со структурой перовскита. Методом сжигания геля с последующим отжигом в атмосфере аргона при 900°C получен перовскитоподобный твердый раствор $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{CuMoO}_{11}$ с тетрагональной структурой. При исследовании методом ДТА-ТГ обнаружены низкоэнтропийные твердофазные превращения $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{CuMoO}_{11}$ при 810–820 и 960–975°C.

Ключевые слова: многокомпонентные твердые растворы, перовскит, термический анализ

DOI: 10.31857/S0044457X25040044, EDN: ASNLBS

ВВЕДЕНИЕ

Необычные сегнетоэлектрические характеристики перовскитов ABO_3 , содержащих в позициях А и В более одного катиона, например релаксация с широким максимумом на температурной зависимости диэлектрической проницаемости, положение которого зависит от частоты электрического поля [1], связаны с явлениями порядок–беспорядок и искажениями кристаллической решетки [2]. В кубической перовскитной структуре катионы разной валентности могут распределяться в кислородных октаэдрах беспорядочно или упорядоченно с удвоением параметра элементарной ячейки [3]. Степень упорядочения S оценивается по интенсивности сверхструктурных дифракционных рефлексов [4].

Для упорядоченной и неупорядоченной перовскитных структур температуры Кюри (T_C) отличаются при переходах сегнетоэлектрик (СЭ)–параэлектрик (ПЭ), а уменьшение S приводит к размытию перехода СЭ–ПЭ и появлению релаксационных свойств у СЭ [5]. Среди факторов, влияющих на упорядочение в сложных перовскитах, наряду со способом синтеза, температурой и временем отжига, фигурирует соотношение разнозарядных катионов в позициях А или В [6, 7]. Упорядочению с удвоением параметра элементарной ячейки способствуют стехиометрические соотношения между В-катионами

(Mg^{2+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+}), что наблюдается в PbVO_3 [8], и возможность занятия катионом обеих позиций, как это происходит в перовскитах системы $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{WO}_3$ [9, 10], обладающих высокой степенью упорядочения [11]. Разупорядочение, несмотря на продолжительные отжиги и преимущественное заселение катионом Y^{3+} позиций В, происходит в перовскитах системы $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [12]. В системах $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$ [13, 14] и $\text{BaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3-\text{TiO}_2$ [15] для перовскитов со структурой $\text{Pm}\bar{3}m$ усредненный заряд катионов В < 4, при этом отмечается низкая степень упорядочения и присутствие твердого раствора с кубической структурой $\text{F}\bar{4}3m$. Получение однофазного молибденсодержащего перовскита для последующего изучения сегнетоэлектрических особенностей представляет материаловедческий интерес. В настоящей работе исследована возможность получения перовскитов в системе $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$ путем варьирования химического состава, температуры и атмосферы отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы системы $\text{BaO}-\text{Sc}_2\text{O}_3-\text{CuO}-\text{MoO}_3$ синтезировали методом сжигания геля, в качестве исходных реагентов использовали BaO (99.8%, ТУ 6-09-5397-88), Sc_2O_3 (ОС-99.9, ТУ 4854-77),

CuO (99.98%, ос. ч., ТУ 6-09-3098-73), MoO₃ (99.6%, ч. д. а., ТУ 6-09-4471-77). Реагенты, взятые в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной (HNO₃: H₂O = 1:1 (об.)) азотной кислоте, раствор упаривали, переносили в керамическую чашку и добавляли восстановитель (органическое топливо) – поливиниловый спирт (16/1, CAS: 9002-89-5). При дальнейшем упаривании образовывался гель, который после кратковременного возгорания превращался в серо-черный порошок. Полученный порошок перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при температурах 900, 1000 и 1070°C в течение 3 ч, а затем охлаждали в печи в инерционном-термическом режиме.

Отжиг образцов в токе кислорода (99.99 об. % O₂) и аргона (99.9995 об. % Ar) проводили в горизонтальной кварцевой трубке-реакторе, герметизированной с помощью шлифовых соединений в вакуумном исполнении, обогреваемой снаружи при помощи трубчатой печи. Для этого использовали алундовые цилиндрические тигли с $d_{\text{внутр}} = 7$ мм, $d_{\text{внешн}} = 9$ мм, $l = 35$ мм. Образцы, предварительно выдержанные при 600°C для удаления органических примесей, отжигали при 900°C в течение 2 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры в токе соответствующих газов (O₂/Ar) в инерционном режиме.

Содержание элементов Ba, Sc, Cu и Mo в образцах контролировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Спектроскан МАКС-GVM (НПО “Спектрон”, Россия). В табл. 1 представлены результаты химического анализа образца Ba₄Sc₂CuMoO₁₁.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (“BRUKER AXS GmbH”, Германия), излучение CuK_α в интервале углов 2θ = 10°–70° с шагом сканирования 0.0133°. Результаты обрабатывали с использованием программного пакета DIFFRAC.EVA и базы данных PDF2. Количественный фазовый

анализ проводили с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвелда с использованием программного обеспечения TOPAS 4.2.

Дифференциальный термический и термогравиметрический анализ (ДТА/ТГ) образцов выполняли на установке Derivatograph Q-1500D (“МОМ”, Венгрия) с модернизированными блоком управления нагревателем и системой регистрации. Базовая точность термовесов составляла ±0.5%, погрешность измерения температуры не превышала ±3°C. Образцы нагревали в платиновых тиглях в интервале температур 25–1000°C со скоростью 10 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В квазичетверной системе BaO–Sc₂O₃–CuO–MoO₃ исследовали два состава: Ba₄ScCuMo₂O₁₁, аналогичный составу кубического перовскита Ba₄YCuW₂O₁₁ [11], и Ba₄Sc₂CuMoO₁₁, аналогичный составу твердых растворов с кубической ячейкой Ba₄Y₂CuMoO₁₁ [13, 14].

На рис. 1 представлены результаты РФА образца Ba₄ScCuMo₂O₁₁, отожженного при разных температурах. В отличие от кубического перовскита в иттрий-вольфрамовой системе [11], в скандий-молибденовой системе образуется перовскитоподобный тетрагональный твердый раствор на основе Ba₂ScCuO_{4+δ} [16, 17]. В качестве второй фазы во всех образцах присутствует BaMoO₄, а при низкой температуре отжига наблюдается также примесь купрата BaCuO₂.

В структуре перовскита Ba₂ScCuO_{4+δ} катионы Sc²⁺ и Cu²⁺ занимают разные кристаллографические позиции. Ионы Sc²⁺ образуют устойчивые октаэдры ScO₆, чередующиеся вдоль оси *c* со слоями Cu–O [18], в которых кислородные позиции

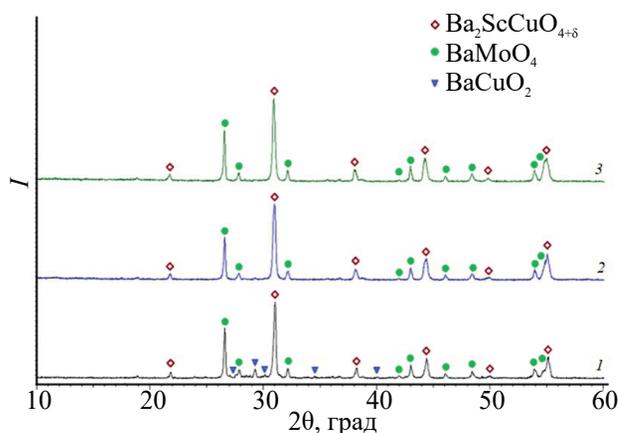


Рис. 1. Дифрактограммы образца Ba₄ScCuMo₂O₁₁, отожженного при 900 (1), 1000 (2) и 1070°C (3).

Таблица 1. Результаты химического анализа образца Ba₄Sc₂CuMoO₁₁

Элемент	Массовая доля металлов, %	
	теоретическая	экспериментальная
Ba	68.8	68.2
Sc	11.3	11.0
Cu	8.0	7.8
Mo	11.9	13.0

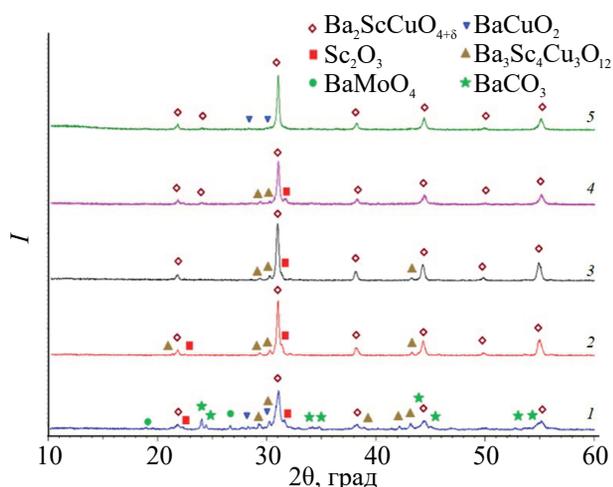


Рис. 2. Дифрактограммы образца Ba₄Sc₂CuMoO₁₁, отожженного на воздухе при 900 (1), 1000 (2), 1070°C (3) и при 900°C в атмосфере кислорода (4) и аргона (5).

заполнены лишь на четверть. Вероятно, катионы Mo⁶⁺ внедряются в структуру Ba₂ScCuO_{4+δ} только на позиции Cu²⁺, компенсируя тем самым недостаток кислорода, а замещения Sc²⁺ не происходит, поэтому для состава Ba₄ScCuMo₂O₁₁ наблюдается примесь молибдата бария.

Опираясь на результаты исследования фазовых состояний в системе BaO–Y₂O₃–CuO–MoO₃ [13, 14], мы изучили возможность образования перовскита состава Ba₄Sc₂CuMoO₁₁. В результате отжига прекурсора на воздухе при температуре 900°C основной фазой (~60%) в образце Ba₄Sc₂CuMoO_{12-δ} является перовскитоподобный твердый раствор на основе Ba₂ScCuO_{4+δ}, однако наличие большого количества примесных фаз свидетельствует о неполном протекании реакции взаимодействия (рис. 2, линия 1). При увеличении температуры отжига до 1000°C содержание примесей значительно снижается (рис. 2, линия 2), сохраняются небольшие количества оксида скандия Sc₂O₃ и тетрагональной фазы Ba₃Sc₄Cu₃O₁₂ [19–21]. Последующий отжиг при 1070°C принципиально не меняет фазовый состав образца (рис. 2, линия 3).

Поскольку образец Ba₄Sc₂CuMoO₁₁ содержит элементы с переменной валентностью, парциальное давление кислорода может оказывать существенное влияние на формирование перовскитоподобной фазы [22–24]. В связи с этим были проведены сравнительные отжижки в атмосфере кислорода и аргона при температуре 900°C. Повышение парциального давления кислорода способствовало уменьшению количества примесных фаз, суммарный фазовый

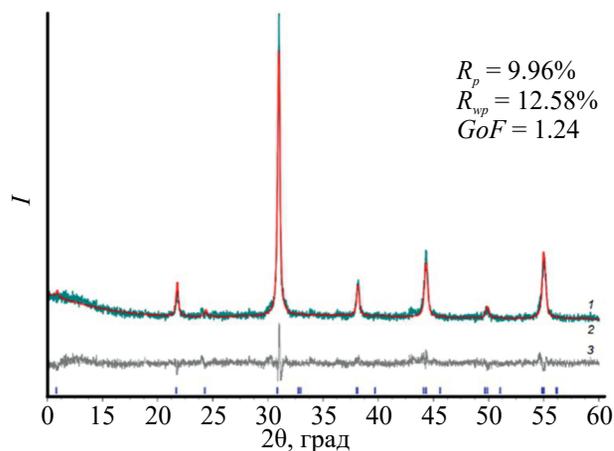


Рис. 3. Экспериментальная (1), расчетная (2) и разностная (3) дифрактограммы Ba₄Sc₂CuMoO₁₁. Внизу показаны положения рефлексов *P4/mmm* структуры.

состав не отличался от состава образца после высокотемпературного отжига на воздухе, в образце присутствовали лишь Sc₂O₃ и Ba₃Sc₄Cu₃O₁₂ (рис. 2, линия 4). Напротив, отжиг Ba₄Sc₂CuMoO₁₁ в инертной атмосфере позволил получить практически однофазный перовскит на основе Ba₂ScCuO_{4+δ} (рис. 2, линия 5).

Твердый раствор Ba₄Sc₂CuMoO₁₁, образующийся при эквимольном замещении Cu на Mo в Ba₂ScCuO_{4.5} [25], был проиндексирован в тетрагональной структуре *P4/mmm* с параметрами кристаллической решетки $a = b = 4.0984(4)$, $c = 8.173(2)$ Å и $V = 137.28(4)$ Å³ (рис. 3).

Термическое поведение перовскитоподобного твердого раствора Ba₄Sc₂CuMoO₁₁ было исследовано методом ДТА–ТГ на образцах, отожженных в атмосферах O₂ и Ar (рис. 4). Для образца, отожженного в кислороде, на кривой ДТА (рис. 4а) фиксируются эндоэффекты с экстремумами при 818 и 973°C. При этом уменьшение массы образца происходит монотонно во всем интервале температур 25–1000°C и составляет ~3%. Для образца, отожженного в аргоне (рис. 4б), вначале происходит окисление, на что указывает экзоэффект около 500°C, подобно тому, как это наблюдалось для Sr_{0.8}Gd_{0.2}CoO_{3-δ} в работе [26].

Далее на термограмме присутствуют эндоэффекты с экстремумами при 811 и 961°C, при этом общая потеря массы образца составляет 2.5%. Таким образом, оба образца твердого раствора Ba₄Sc₂CuMoO₁₁ вне зависимости от кислородной стехиометрии характеризуются эндоэффектами, которые могут быть связаны с существованием структурного перехода порядок–беспорядок, характерного для

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

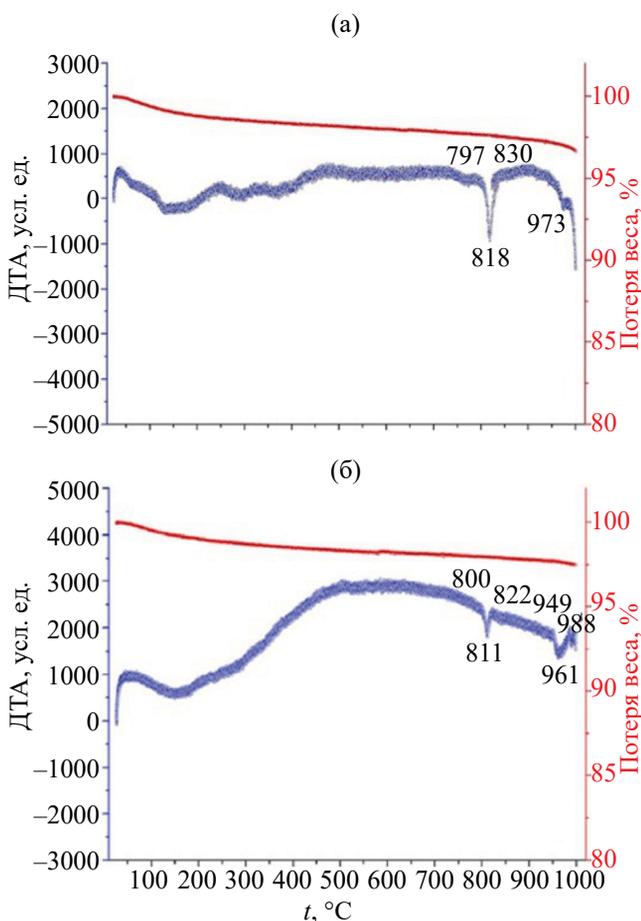


Рис. 4. Результаты ДТА/ТГ-анализа образца $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{CuMoO}_{11}$, отожженного при 900°C в атмосфере кислорода (а) и аргона (б).

перовскитоподобных металлооксидных соединений. Для подтверждения этого предположения и выяснения природы данного перехода необходимы более детальные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сжигания геля впервые получен перовскитоподобный твердый раствор $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{CuMoO}_{11}$ с тетрагональной структурой $R4/m\bar{m}m$ и определены его кристаллографические параметры. Установлено, что $\text{Ba}_4\text{Sc}_2\text{CuMoO}_{11}$ испытывает структурное превращение в интервале температур $810\text{--}820^\circ\text{C}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проведено на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

1. *Lemanov V.V.* // *Ferroelectrics*. 2010. V. 400. № 1. P. 347. <http://doi.org/10.1080/00150193.2010.505855>
2. *Gupta S.* // *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage*. Woodhead Publ. 2021. P. 1. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102802-5.00001-7>
3. *Исупов В.А.* // *Физика тв. тела*. 2007. Т. 49. № 3. С. 484.
4. *Леманов В.В., Смирнова Е.П., Зайцева Н.П.* // *Физика тв. тела*. 2009. Т. 51. № 8. С. 1590.
5. *Исупов В.А.* // *Кристаллохимия*. 2004. Т. 49. № 5. С. 806.
6. *Аксенова Т.В., Соломахина Е.Е., Урусова А.С. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 2024. Т. 69. № 7. С. 1052. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070142>
7. *Федорова А.В., Селютин А.А., Медзатый Н.А.* // *Журн. неорганической химии*. 2024. Т. 69. № 3. С. 364. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24030105>
8. *Залесский В.Г., Леманов В.В.* // *Физика тв. тела*. 2010. Т. 52. № 7. С. 1365.
9. *Кольцова Т.Н.* // *Инженерная физика*. 2003. № 1. С. 9.
10. *Кольцова Т.Н.* // *Неорганические материалы*. 2004. Т. 40. № 6. С. 751.
11. *Bryntse I.* // *Acta Chem. Scand.* 1990. V. 44. P. 855. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.44-0855>
12. *Bremer M., Langbein H.* // *Solid State Sci.* 1999. V. 1. № 5. P. 311. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(00\)80085-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(00)80085-0)
13. *Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др.* // *Докл. РАН*. 2024. Т. 515. С. 30.
14. *Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 2024. Т. 69. № 10. С. 1895.
15. *Смирнова М.Н., Копьева М.А., Нипан Г.Д. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 2024. Т. 69. № 7. С. 981. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24070054>
16. *Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Антипов Е.В. и др.* // *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*. 1989. Т. 2. № 3. С. 57.
17. *Харланов А.Л., Хасанова Н.Р., Паромова М.В. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 1990. Т. 35. № 12. С. 3067.
18. *Gregory D.H., Weller M.T.* // *J. Solid State Chem.* 1993. V. 107. № 1. P. 134. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1331>
19. *Gregory D.H., Mawdsley P.R., Barker S.J. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 3. P. 806. <https://doi.org/10.1039/b008787o>
20. *Dutton S.E., Kumar M., Soos Z.G. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2012. V. 24. № 16. P. 166001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/16/166001>

21. *Koteswararao B., Mahajan A.V., Bert F. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24. № 23. P. 236001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/23/236001>.
22. *Бузанов Г.А., Нипан Г.Д.* // Журн. неорганической химии. 2023. Т. 68. № 12. С. 1816. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601566>
23. *Nipan G.D., Buzanov G.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. V. 69. P. 1544. <https://doi.org/10.1134/S003602362460182X>
24. *Buzanov G.A., Nipan G.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. V. 69. P. 49. <https://doi.org/10.1134/S0036023623602829>
25. *Gippius A.A., Denisov V.P., Moshchalkov V.V. et al.* // Sov. Phys. JETP. 1989. V. 68. № 6. P. 1229.
26. *Верещагин С.Н., Дудников В.А., Соловьев Л.А.* // Журн. СВУ. Химия. 2016. Т. 3. № 9. С. 326. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-2016-9-3-326-336>

PEROVSKITE-LIKE SOLID SOLUTION IN BaO–Sc₂O₃–CuO–MoO₃ SYSTEM

**M. N. Smirnova^{a,*}, G. D. Nipan^a, G. E. Nikiforova^a, G. A. Buzanov^a,
D. F. Kondakov^a, A. A. Arkhipenko^a**

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

**e-mail: smirnovamn@igic.ras.ru*

In the quasi-quaternary system BaO–Sc₂O₃–CuO–MoO₃ the possibility of obtaining phases with perovskite structure was investigated by varying the chemical composition, temperature and annealing atmosphere. A perovskite-like solid solution Ba₄Sc₂CuMoO₁₁ with tetragonal structure was obtained by the gel combustion method followed by annealing in argon atmosphere at 900°C. Low-enthalpy solid-phase transformations of Ba₄Sc₂CuMoO₁₁ at 810–820 and 960–975°C were found by DTA-TG.

Keywords: multicomponent solid solutions, perovskite, thermal analysis