

EDN: EPDKPL

УДК 541.122: 538.214

Charge Criterion for the Stability of Mixed Magnesium-Containing Pyrochlores

Nadezhda A. Zhuk^{*a},

Boris A. Makeev^b and Vitaliy A. Muravyov^c

^a*Syktvykar State University
Syktvykar, Russian Federation*

^b*Institute of Geology of the Komi Science Center UB RAS
Syktvykar, Russian Federation*

^c*Ukhta State Technical University
Ukhta, Russian Federation*

Received 18.10.2023, received in revised form 21.05.2024, accepted 30.05.2024

Abstract. The concentration stability region of magnesium-containing pyrochlores based on bismuth tantalate ($\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1+y}\text{Ta}_{2-y}\text{O}_{9-\delta}$, $-0.11 \leq x \leq 0.325$, $-0.01 \leq y \leq 0.20$) was experimentally determined. On the basis of experimental data the conditions for the formation of mixed pyrochlores containing ions of divalent elements (Mg(II) type) in Ta(V) octahedral positions were defined. It was shown that phase-pure pyrochlores are formed in the case of a vacant, by 37–22.5 at.%, bismuth sublattice, and the degree of substitution by magnesium ions of cations of the Ta(V) octahedral sublattice is limited to the interval 33–40 %. It was demonstrated that magnesium(II) ions within 4–6 at.% are distributed in the bismuth position. It was found that the degree of substitution of the octahedral sublattice ions is not affected by the degree of the bismuth sublattice vacancy. It was shown that the condition of observing the permissible substitution of Ta(V) ions is equal to the requirement of achieving the average charge of B cations of the B_2O_6 octahedral sublattice to the value +4. Apparently, this is the second factor of pyrochlore structure preservation, equal to the tolerance factor, suitable for predicting the homogeneity region of mixed pyrochlores.

Keywords: pyrochlore, magnesium doping, stability field, complex tantalates.

Citation: Zhuk N. A., Makeev B. A., Muravyov V. A. Charge criterion for the stability of mixed magnesium-containing pyrochlores. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2024, 17(2), 313–324. EDN: EPDKPL



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: nzhuck@mail.ru

Зарядовый критерий стабильности смешанных магнийсодержащих пирохлоров

Н. А. Жук^а, Б. А. Макеев^б, В. А. Муравьев^в

^аСыктывкарский государственный университет

Российская Федерация, Сыктывкар

^бИнститут химии Коми НЦ УрО РАН

Российская Федерация, Сыктывкар

^вУхтинский технический университет

Российская Федерация, Ухта

Аннотация. Экспериментально определена концентрационная область стабильности магнийсодержащих пирохлоров на основе танталата висмута ($\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1+y}\text{Ta}_{2-y}\text{O}_{9-\delta}$, $-0.11 \leq x \leq 0.325$, $-0.01 \leq y \leq 0.20$). На основе экспериментальных данных выявлены условия формирования смешанных пирохлоров, содержащих ионы двухвалентных элементов (типа Mg(II)) в октаэдрических позициях Ta(V). Показано, что фазовочистые пирохлоры образуются в случае вакантной, на величину 37–22.5 ат.%, подрешетки висмута, а степень замещения ионами магния катионов октаэдрической подрешетки Ta(V) ограничивается интервалом 33–40 %. Показано, что ионы магния(II) в пределах 4–6 ат.% распределяются в позиции висмута. Установлено, что на степень замещения ионов октаэдрической подрешетки не влияет степень вакантности подрешетки висмута. Показано, что условие соблюдения допустимого замещения ионов Ta(V) равносильно требованию достижения среднего заряда катионов В октаэдрической подрешетки B_2O_6 величине +4. По всей видимости, это второй фактор (зарядовый фактор) сохранности структуры пирохлора, равносильный геометрическому фактору толерантности, и пригодный для прогнозирования области гомогенности смешанных пирохлоров.

Ключевые слова: пирохлор, допирование магнием, поле стабильности пирохлоров, сложные танталаты.

Цитирование: Жук Н. А., Макеев Б. А., Муравьев В. А. Зарядовый критерий стабильности смешанных магнийсодержащих пирохлоров. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2024, 17(2). С. 313–324. EDN: EPDKPL

1. Введение

Благодаря отличным диэлектрическим свойствам, возможности регуляции диэлектрических свойств с помощью электрического поля, низкой температуре спекания и химической совместимости с легкоплавкими медными проводниками оксидные висмутсодержащие пирохлоры перспективны в качестве диэлектриков для многослойных керамических конденсаторов, перестраиваемых микроволновых диэлектрических компонентов, устройств для СВЧ-приложений [1]. Наилучшим образом зарекомендовали себя Mg(Zn)-содержащие пирохлоры на основе ниобата и танталата висмута [2–17]. Электрические свойства магнийсодержащих пирохлоров в виде керамических образцов и тонкопленочных систем, синте-

зированных стандартным твердофазным методом, золь-гель методом, методом Печини, исследованы достаточно подробно [8–17]. Отмечено [15], что магнийсодержащие пирохлоры $\text{Vi}_{3+5/2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ta}_{3-3/2x}\text{O}_{14-x}$ ($0.12 \leq x \leq 0.22$) обладают высоким электрическим сопротивлением с высокими диэлектрическими постоянными 70–85 и низкими диэлектрическими потерями 10^{-3} (1МГц). Для $\text{Vi}_2\text{MgNbTaO}_9$ характерны высокая энергия активации 1.28 эВ; умеренно высокая диэлектрическая проницаемость ~62–71 и тангенс диэлектрических потерь ~0.003 при 1 МГц и 18 °С [16]. По данным работы [17], пирохлор состава $\text{Vi}_2\text{MgTa}_2\text{O}_9$ проявляет небольшие диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь 20 и $2 \cdot 10^{-3}$ при стандартной температуре и частоте 1 МГц соответственно. Информация о составах магниевых пирохлоров в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--MgO--Ta}_2\text{O}_5$ недостаточна и противоречива. Описанные в работах два различных состава $\text{Vi}_3\text{Mg}_2\text{Ta}_3\text{O}_{14}$ [18] и $\text{Vi}_4\text{Mg}_{4/3}\text{Ta}_{8/3}\text{O}_{14}$ [19, 20] со структурой пирохлора, по данным [15], не подтвердились из-за присутствия примесей. Между тем в работе [15] определена область гомогенности магниевых пирохлоров, ограниченная составами $\text{Vi}_{3+5/2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ta}_{3-3/2x}\text{O}_{14-x}$ ($0.12 \leq x \leq 0.22$).

Кристаллическая структура двойных оксидных пирохлоров описывается формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ и состоит из двух взаимопроникающих подрешеток A_2O и B_2O_6 (рис. 1).

Октаэдры базисной структуры B_2O_6 образуют связанный по вершинам тетраэдрический каркас, в пустотах которого размещаются два крупных катиона А и дополнительный атом О на каждую формульную единицу $(\text{BO}_3)_2$ каркаса. В кислородных октаэдрах размещаются относительно малые катионы В (Ti(IV), Ta(V), Nb(V)), а крупные ионы А (Bi(III), Pb(II)) располагаются в искаженном восьмиграннике из атомов кислорода подрешеток A_2O и B_2O_6 . Широкий спектр замещений катионов в кристаллографических позициях А и В обусловлен структурной гибкостью пирохлоров, обусловленной толерантностью подрешетки A_2O к образованию катионных и кислородных вакансий [21, 22]. В этой связи, помимо традиционных пирохлоров $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, катионные подрешетки которых однородны и заполнены ионами одной химической природы типа $\text{A}^{3+}_2\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ и $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{5+}_2\text{O}_7$ ($\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), известны смешанные пирохлоры $\text{A}_2\text{B}\text{B}'\text{O}_7$, в которых подрешетка B_2O_6 заполнена разновалентными ионами В и В'

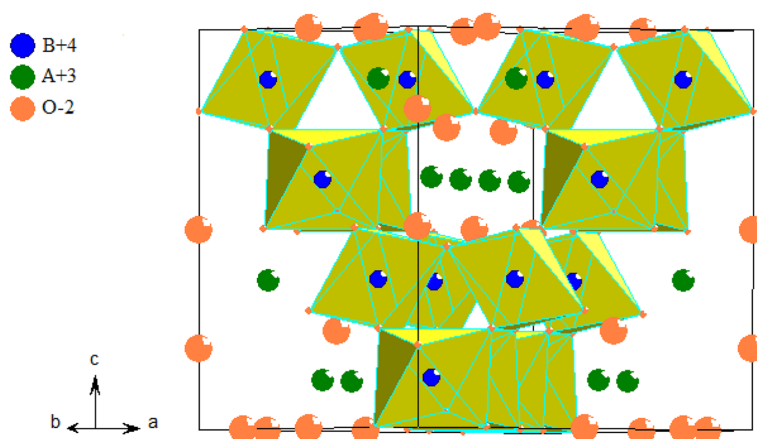


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$

Fig. 1. Crystal structure of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$

($\text{Bi}_2\text{FeNbO}_7$). Для описания стабильности образующихся составов широко используется понятие фактора толерантности, базирующегося на отношении катионных радиусов ионов подрешеток A_2O и B_2O_6 . Согласно [21] диапазон значений $r(\text{A})/r(\text{B}) = 1.46\text{--}1.80$ для $\text{A}^{3+}\text{B}^{4+}_2\text{O}_7$ и $1.40\text{--}2.20$ для $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{5+}_2\text{O}_7$ ограничивает устойчивость бинарных пироксидов. Предложенный критерий отлично зарекомендовал себя для оценки сохранности структурного типа пироксидов для случаев бинарных оксидных пироксидов, формирующихся в стехиометрии $3+/4+$ или $2+/5+$. Между тем для смешанных пироксидов критерий стабильности недостаточен и концентрационные поля формирования пироксидов определяются экспериментальным путем, как это было сделано для пироксидов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}_x\text{-Ta(Nb)}_2\text{O}_5$ ($\text{M-Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Zn}$) [4, 11, 23–28].

Ранее нами определен концентрационный интервал формирования никелевых составов со структурой пироксидов [29]. В работе высказано предположение о том, что решающим фактором при формировании однофазных смешанных пироксидов является соблюдение требований вакантности подрешетки висмута в определенном интервале и достижение среднего заряда катионов, наполняющих октаэдрическую подрешетку, $4+$ (для состава $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) или $5+$ (для $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$). Надо отметить, что это требование успешно реализуется для известных составов типа $\text{A}_2\text{B}^3\text{B}^5\text{O}_7$, например для $\text{Bi}_{2-y}\text{FeTa(Nb)}_y\text{O}_7$ или $\text{A}_{2-y}\text{B}^3\text{B}^6\text{O}_7$ (Bi_2MgWO_7). Важным преимуществом никелевых пироксидов является постоянство степени окисления ионов никеля(II) в составе пироксидов и предпочтение двухзарядных ионов никеля октаэдрическим позициям катионов B(V) . В этой связи никелевые пироксиды являются удачной модельной системой для выявления закономерностей формирования структуры смешанных пироксидов. Для никелевых пироксидов на основе экспериментальных данных точно установлена концентрационная область образования пироксидов. Возможный состав никелевых пироксидов выражается формулой $\text{Bi}_{2-x}\text{Ni}_{1+y}\text{Ta}_{2-y}\text{O}_{9-8y}$, $0 \leq x \leq 0.5$, $-0.10 \leq y \leq 0.14$ (вакантность подрешетки висмута составляет 17–33 ат.%, степень замещения ионов тантала(V) ионами никеля(II) ограничена интервалом 30–38 %). Установленная концентрационная область гомогенности пироксидов не противоречит экспериментальным данным, полученным для никелевых пироксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO-Nb}_2\text{O}_5$ [25]. С целью оценить правильность высказанного предположения и возможность транслирования концентрационного треугольника для никелевых составов на любые смешанные пироксиды с двухзарядными ионами, проявляющими предпочтение к октаэдрической координации, исследованы концентрационные области магниевых пироксидов, формирующихся в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Ta}_2\text{O}_5$. Ионный радиус магния(II) больше, чем никеля(II) ($R(\text{Ta(V)})_{\text{с.н.-6}} = 0.064$ nm, $R(\text{Ni(II)})_{\text{с.н.-6}} = 0.069$ nm, $R(\text{Mg(II)})_{\text{с.н.-6}} = 0.072$ nm) [30]. В связи с этим появляется вероятность распределения ионов магния по катионным подрешеткам и висмута(III), и тантала(V), что неминуемо отразится на концентрационных границах стабильности фазы магниевых пироксидов. Это позволит оценить долю ионов магния мигрирующих в позиции висмута и сопоставить с таковой для ионов никеля(II).

В данной работе экспериментально определена концентрационная область стабильности магниесодержащих пироксидов на основе танталата висмута. На основании исследования приведены условия формирования смешанных пироксидов, допированных двухвалентными ионами, проявляющих предпочтение к октаэдрическим позициям.

2. Экспериментальная часть

Образцы для анализа синтезировали по стандартной керамической технологии. В качестве прекурсоров использовали оксиды висмута(III), тантала(V), магния(II). Смесь оксидов в стехиометрических количествах тщательно растирали в агатовой ступке в течение часа. Далее измельченную однородную смесь запрессовали в компакты в форме дисков. Образцы прокаляли за четыре этапа по 15 часов при 650, 850, 950, 1050 °С. После каждого этапа прокаливания образцы вновь гомогенизировали и запрессовали в компакты. Рентгеновские данные собраны с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu 6000 (CuK α -излучение; $2\theta=10\div 80^\circ$; скорость сканирования 2.0 град./мин). Параметры элементарной ячейки рассчитаны при использовании пакета программ CSD [31].

3. Результаты и обсуждение

Концентрационный интервал стабильности магниевых пироксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Ta}_2\text{O}_5$ определен на основании известного поля стабильности никелевых составов [29]. За основу принято условие, согласно которому подрешетка B_2O_6 полностью заполнена смешанными катионами, а количество двухзарядных ионов-допантов в составе пироксидов удовлетворяет требованию достижения среднего заряда катионов, наполняющих октаэдрическую подрешетку, $4+$ для составов типа $\text{A}_2^{3+}(\text{BB}^+)_{2/3}^{8+}\text{O}_7$, содержащих ионы висмута(III). Несложно рассчитать, что данному требованию удовлетворяет состав $\text{Bi}_2^{3+}(\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{4/3})^{8+}\text{O}_7$. Как показано в работе [19, 20], образец такого состава кроме фазы пироксидов содержит примесь BiTaO_4 . Дело в том, что для формирования фазово чистых тройных пироксидов, кроме приведенного выше условия, требуется поддерживать висмутовую подрешетку частично вакантной. По-видимому, условие вакантности висмутовой подрешетки вытекает из требования соблюдения одного из фундаментальных принципов кристаллохимии – локального баланса валентностей ионов (второе правило Полинга) [32]. Согласно нашим расчетам, присутствие двухвалентных ионов магния в октаэдрической подрешетке может вызывать появление кислородных вакансий в максимально возможном количестве, эквивалентном количеству ионов магния, т.е. $\square_{2/3}$ в подрешетке B_2O_6 ($\text{Mg}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}\text{O}_{6-2/3}\square_{2/3}$) $^{8/3-}$, понижая ее отрицательный заряд на величину $-4/3$. В свою очередь, условный заряд висмутовой подрешетки A_2O становится менее положительным, а именно $8/3+$. Висмутовая подрешетка компенсирует понижение заряда путем кислородной (на $1/3$) и висмутовой (на $2/3$) вакансий ($\text{Bi}_{4/3}\square_{2/3}\text{O}_{2/3}\square_{1/3}$) $^{+8/3}$, соблюдая соотношение $n(\text{Bi})/n(\text{O})=2/1$, таким образом достигая условный заряд $8/3+$. В таком случае возникают условия вакантности висмутовой подрешетки и пределы допирования двухвалентными элементами октаэдрической подрешетки Ta(V). Интересно отметить, что эксперимент дает не единственные допустимые значения для подрешеток висмута и тантала, а интервалы значений. Например, для никелевых составов вакантность подрешетки висмута составляет 17–33 ат.%, а степень замещения ионов тантала(V) ионами никеля(II) ограничена интервалом 30–38 ат.%. По-видимому, это связано с повышенной устойчивостью каркасной структуры пироксидов к кислородным вакансиям. Отличительной особенностью никелевых пироксидов является постоянство степени окисления ионов никеля(II) в составе пироксидов и предпочтение двухзарядных ионов никеля октаэдрическим позициям Ta(V). Ионный радиус магния(II) больше, чем никеля(II) ($R(\text{Ta(V)})_{\text{с.п.-6}}=0.064$ нм, $R(\text{Ni(II)})_{\text{с.п.-6}}=0.069$ нм, $R(\text{Mg(II)})_{\text{с.п.-6}}=0.072$ нм) [30]. В этой связи нельзя исключить возмож-

ность распределения ионов магния по катионным подрешеткам и висмута(III), и тантала(V). Смешанное распределение приведет к сужению границ вакантности висмутовой подрешетки и смещению в область высоких значений интервала замещения ионов тантала(V). Изменение границ висмутовой подрешетки позволит оценить долю ионов магния, мигрирующих в позиции висмута.

Для выяснения границ области гомогенности магнийсодержащих пирохлоров синтезированы две серии образцов. Для образцов первой серии ($\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1.05}\text{Ta}_{1.95}\text{O}_{9+y}$, $-0.185 \leq x \leq 0.50$) фиксирована степень замещения ионов тантала ионами магния, при этом варьировалась степень вакантности висмутовой подрешетки. Во второй серии образцов ($\text{Bi}_{1.25}\text{Mg}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{O}_{9+y}$, $-0.10 \leq x \leq 0.26$) степень вакантности висмутовой подрешетки оставалась постоянной, но варьировалась степень замещения ионов тантала(V) ионами магния. На основе рентгенофазового анализа образцов обеих серий уточнены интервалы степеней замещения и вакантности подрешеток ионов висмута(III) и тантала(V).

Рентгенограммы образцов первой серии отображены на рис. 2. Для образцов этой серии степень замещения ионов тантала фиксирована и составляла 35 ат.%, а степень вакантности

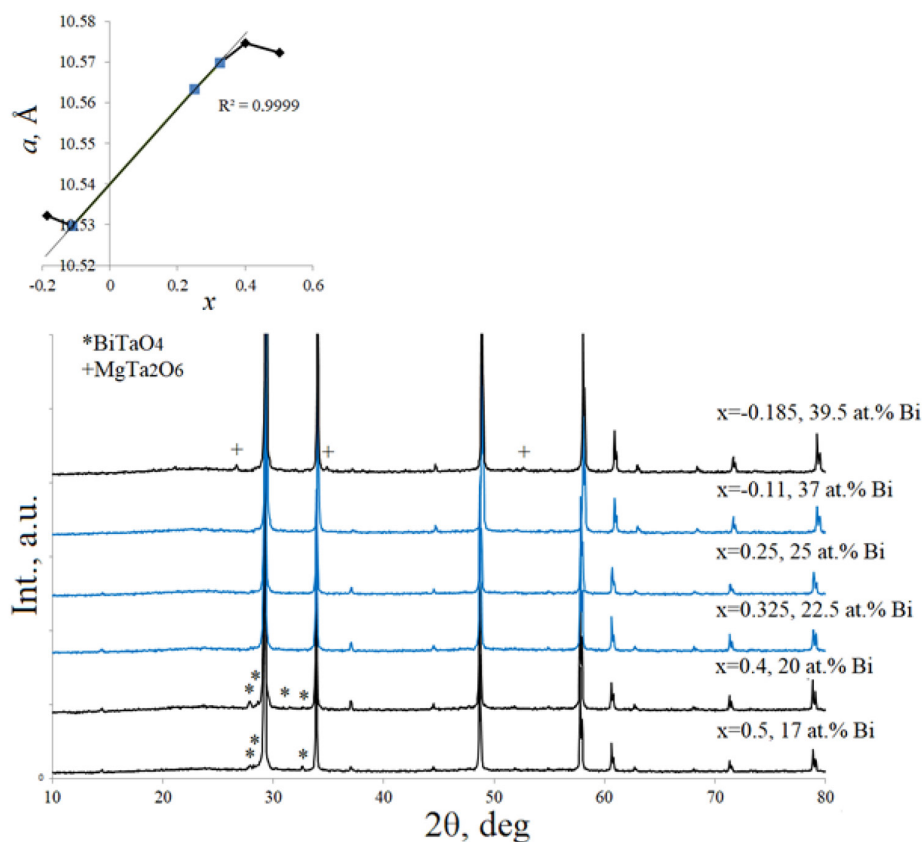


Рис. 2. Рентгенограммы $\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1.05}\text{Ta}_{1.95}\text{O}_{9+y}$ при $-0.185 \leq x \leq 0.50$ и изменение параметра ячейки пирохлора в зависимости от индекса x

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1.05}\text{Ta}_{1.95}\text{O}_{9+y}$ at $-0.185 \leq x \leq 0.50$ and the variation of the pyrochlore unit cell parameter as a function of the x index

подрешетки висмута варьировалась в пределах от 17 до 39.5 ат.%. Как видно из рентгенограмм, однофазные составы образуются при вакантной висмутовой подрешетке на величину, принадлежащую интервалу значений 22.5–37 ат.%. На рисунке они выделены цветом. Неоднофазные образцы при $x = -0.185$ и $x = 0.5$, по данным РФА, содержат примеси MgTa_2O_6 (пр.гр. $R42/mnm$) и триклинную модификацию $\beta\text{-BiTaO}_4$ (пр.гр. $P-1$) соответственно [33, 34]. Для однофазных образцов проведен расчет параметра элементарной ячейки, зависимость которого от степени вакантности висмутовой подрешетки показана на рис. 1, вставка. Параметр элементарной ячейки уменьшается с увеличением степени вакантности висмутовой подрешетки от 10.5698(5) Å ($x = 0.25$) до 10.5297(6) Å ($x = -0.11$) за счет уменьшения содержания крупных ионов висмута(III) ($R(\text{Bi(III)})_{\text{с.п.-8}} = 0.117$ нм) [30]. Как показывает рисунок, вне интервала однофазности образцов параметр ячейки не подчиняется правилу Vegarda.

Рентгенограммы второй серии образцов показаны на рис. 3. По данным рентгенофазового анализа, однофазные образцы, кристаллизующиеся в структурном типе пирохлора, образуют-

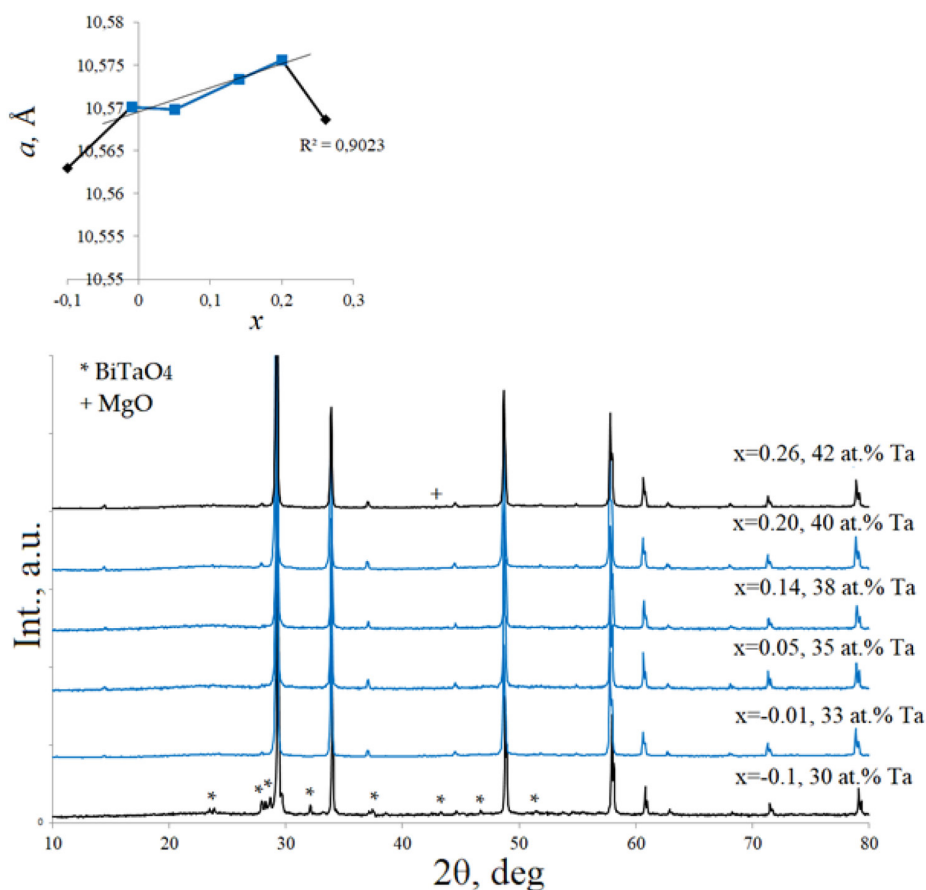


Рис. 3. Рентгенограммы $\text{Bi}_{2.25}\text{Mg}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{O}_{9+y}$ при $-0.10 \leq x \leq 0.26$ и изменение параметра ячейки пирохлора в зависимости от индекса x

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{2.25}\text{Mg}_{1+x}\text{Ta}_{2-x}\text{O}_{9+y}$ at $-0.10 \leq x \leq 0.26$ and the variation of pyrochlore unit cell parameter as a function of x index

ся при $-0.01 \leq x \leq 0.20$. Данный интервал значений соответствует замещению ионов тантала(V) ионами магния в пределах от 33 до 40 ат.%. Вне этого интервала образцы неоднородны, и при $x \leq -0.1$ образуется примесь триклинной формы ортотанталата висмута $\beta\text{-BiTaO}_4$, а при $x \geq 0.5$ в образцах фиксируется примесь оксида магния. Изменение параметра элементарной ячейки образцов в зависимости от степени замещения показано на вставке рис. 3. Как видно из рисунка, линейный участок с возрастающими значениями параметра ячейки характерен для интервала $-0.01 \leq x \leq 0.20$. Крайние точки ряда не принадлежат линейной зависимости, что связано с ограниченным интервалом гомогенности магнийсодержащих твердых растворов со структурой пирохлора. Умеренный рост параметра ячейки твердых растворов связан с распределением ионов Mg(II) в октаэдрические позиции тантала [17], радиус которых превышает радиус ионов тантала(V) ($R(\text{Ta(V)})_{\text{с.п.-6}} = 0.064$ нм, $R(\text{Mg(II)})_{\text{с.п.-6}} = 0.072$ нм) [30]. Расчетные параметры элементарной ячейки сопоставимы с известными магниевыми составами. В частности, для образцов семейства $\text{Bi}_{3+5/2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ta}_{3-3/2x}\text{O}_{14-x}$ ($0.12 \leq x \leq 0.22$) параметр элементарной ячейки составляет $10.5532\text{--}10.5672$ Å [15]. Для образца $\text{Bi}_2\text{MgTa}_2\text{O}_9$ параметр элементарной ячейки равен $10.54607(3)$ Å и близок параметру ячейки для серии составов $\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1.05}\text{Ta}_{1.95}\text{O}_{9+y}$.

Таким образом, фазовочистые магнийсодержащие пирохлоры образуются при степени вакантности висмутовой подрешетки от 22.5 до 37 ат.%, при этом степень замещения ионов тантала(V) ионами магния должна быть ограничена интервалом значений 33–40 ат.%. При этом погрешность определения интервалов может составлять 2 %. Как было показано ранее на никелевых пирохлорах, выполнение одного условия невозможно без другого, в противном случае фазовочистые образцы не образуются. В общем случае концентрационная область устойчивости структуры магниевых пирохлоров ограничена составами $\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1+y}\text{Ta}_{2-y}\text{O}_{9-\delta}$, $-0.11 \leq x \leq 0.325$, $-0.01 \leq y \leq 0.20$. По сравнению с никелевыми пирохлорами интервалы различны. В частности, висмутовый интервал сужен по сравнению с никелевыми составами на 4–6 %. Эта величина соответствует части ионов магния, распределенных в позиции висмута(III). В пользу этого вывода говорит смещение интервала степени замещения ионов тантала(V) в область высоких значений на сопоставимую величину. Как видно из экспериментальных данных, распределение ионов магния в позиции висмута по сравнению с ионами никеля больше на величину 4–6 %. Однако доля мигрированных ионов магния небольшая, что подтверждает предпочтение ионов магния октаэдрическим позициям. По-видимому, основное влияние на это оказывают размеры координационного полиэдра, поляризационные свойства ионов. В частности, электроотрицательность атомов висмута по Оллреду-Рохову равна 1.67 и значительно превышает электроотрицательность магния и тантала – 1.23 [35]. Конечно, это качественное сравнение, поскольку электроотрицательность катионов значительно выше приведенных значений. Следует отметить, что в целом интервалы для никелевых и магниевых пирохлоров между собой коррелируют, что означает правильность высказанной гипотезы и возможность применения требования достижения среднего значения заряда ионов октаэдрической подрешетки B 4+ или 5+ в зависимости от заряда ионов A как критерий сохранности структуры пирохлора для смешанных (тройных, четверных и т.д.) пирохлоров.

О пирохлорах в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Ta}_2\text{O}_5$ известно из работ [8–20], в которых описаны особенности и свойства магнийсодержащих пирохлоров состава $\text{Bi}_3\text{Mg}_2\text{Ta}_3\text{O}_{14}$ (Bi:40 ат.%,

Ta:40 ат.%) и $\text{Bi}_4\text{Mg}_{4/3}\text{Ta}_{8/3}\text{O}_{14}$ (Bi:100 ат.%, Ta:33 ат.%), $\text{Bi}_2\text{MgTa}_2\text{O}_9$ (Bi:33 ат.%, Ta:33 ат.%) и $\text{Bi}_{3+5/2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ta}_{3-3/2x}\text{O}_{14-x}$ ($0.12 \leq x \leq 0.22$) ($x=0.12$ Bi:30 ат.%, Ta:40 ат.% и $x=0.22$ Bi:20 ат.%, Ta:40 ат.%). Принимая во внимание, что ионы магния(II) занимают преимущественно октаэдрические позиции Ta(V) [16], можно заключить, что в поле стабильности магниевых пирохлоров из вышеперечисленных входят несколько составов $\text{Bi}_2\text{MgTa}_2\text{O}_9$ и твердые растворы $\text{Bi}_{3+5/2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ta}_{3-3/2x}\text{O}_{14-x}$, для которых $0.12 \leq x \leq 0.20$. В этом легко убедиться, если сравнить степень замещения Ta(V) и вакантность висмутовой подрешетки для каждого из них, они приведены в скобках, с установленной нами концентрационной областью стабильности магнийсодержащих пирохлоров (Bi(III):22.5–37 ат.%, Ta(V): 33–40 ат.%).

Таким образом, для смешанных пирохлоров, содержащих гетеровалентные катионы, существует предел замещения ионов октаэдрической подрешетки, чтобы сохранить октаэдрический каркас. В свою очередь, наличие гетеровалентных катионов с меньшим зарядом влечет кислородные вакансии в обеих подрешетках пирохлора V_2O_6 и A_2O , что приводит к вакантности висмутовой подрешетки. Вероятно, пределы замещения и вакантности зависят не только от величины заряда замещающих ионов, как в случае Zn(II), Fe(III) (3d-атомы), но и от склонности к октаэдрической или тетраэдрической координации. Так, можно ожидать, что катионы, склонные к тетраэдрическому окружению (Zn^{2+}), в большем количестве распределятся в позиции висмута. При выполнении вышеперечисленных условий формирования фазы смешанных пирохлоров безусловным требованием является близость ионных радиусов ионов-допантов и ионов, формирующих катионные подрешетки пирохлора. Геометрический фактор, или фактор толерантности, по-прежнему остается решающим.

На основании проведенных исследований рассчитаны составы, которые формируют концентрационную область стабильности магнийсодержащих пирохлоров на основе танталата висмута. Красными точками на диаграмме (рис. 3) показаны составы, удовлетворяющие одновременно двум критериям: вакантность подрешетки висмута на 22.5–37 %, степень замещения ионов тантала(V) ионами магния(II) составляет 33–40 %.

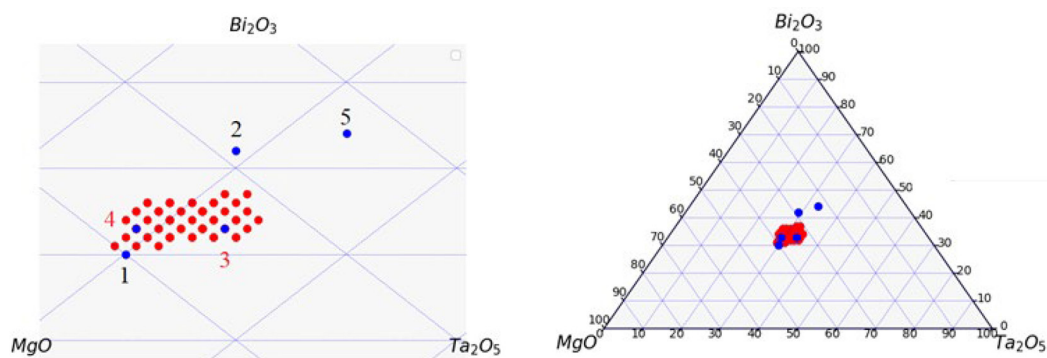


Рис. 4. Концентрационная область устойчивости пирохлоров в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Ta}_2\text{O}_5$. Синим цветом и цифрами выделены составы из литературных источников (1- $\text{Bi}_3\text{Mg}_2\text{Ta}_3\text{O}_{14}$, 2- $\text{Bi}_4\text{Mg}_{4/3}\text{Ta}_{8/3}\text{O}_{14}$, 3- $\text{Bi}_2\text{MgTa}_2\text{O}_9$, 4- $\text{Bi}_{3+5/2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ta}_{3-3/2x}\text{O}_{14-x}$, $x=0.12$, 5- $x=0.22$)

Fig. 4. Concentration region of pyrochlore stability in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Ta}_2\text{O}_5$ system. Compositions from elsewhere are highlighted in blue color and numbers (1- $\text{Bi}_3\text{Mg}_2\text{Ta}_3\text{O}_{14}$, 2- $\text{Bi}_4\text{Mg}_{4/3}\text{Ta}_{8/3}\text{O}_{14}$, 3- $\text{Bi}_2\text{MgTa}_2\text{O}_9$, 4- $\text{Bi}_{3+5/2x}\text{Mg}_{2-x}\text{Ta}_{3-3/2x}\text{O}_{14-x}$, $x=0.12$, 5- $x=0.22$)

Установленные закономерности определяют количества гетеровалентных допантов, которые могут быть введены в структуру пирохлора для формирования смешанных пирохлоров.

Заключение

Экспериментально определена концентрационная область стабильности магнийсодержащих пирохлоров на основе танталата висмута ($\text{Bi}_{2+x}\text{Mg}_{1+y}\text{Ta}_{2-y}\text{O}_{9-\delta}$, $-0.11 \leq x \leq 0.325$, $-0.01 \leq y \leq 0.20$). Показано, что фазовочистые пирохлоры образуются в случае вакантной, на величину 37–22.5 ат.%, подрешетки висмута, а степень замещения ионами магния катионов октаэдрической подрешетки Ta(V) ограничивается интервалом 33–40 ат.%. Доля ионов магния, заселяющих кристаллографические позиции висмута, может составлять 4–6 ат.%. На основе экспериментальных данных выявлен дополнительный зарядовый критерий формирования смешанных пирохлоров, содержащих гетеровалентные ионы. Согласно этому критерию, среднее значение степени окисления катионов, наполняющих октаэдрическую подрешетку, с учетом стехиометрических коэффициентов, должно соответствовать величине 4+ или 5+ в зависимости от заряда катиона А, который может быть либо 3+, либо 2+ соответственно. По всей видимости, это второй фактор (зарядовый) сохранности структуры пирохлора, равносильный геометрическому фактору толерантности и пригодный для прогнозирования области гомогенности смешанных пирохлоров.

Список литературы / References

- [1] Pandey J., Shrivastava V., Nagarajan R. Metastable $\text{Bi}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ with Pyrochlore-like Structure: Stabilization, Oxygen Ion Conductivity, and Catalytic Properties. *Inorg. Chem.* 2018. 57. 13667–13678.
- [1] Giampaoli G., Siritanon T., Day B., Li J., Subramanian M. A. Temperature in-dependent low loss dielectrics based on quaternary pyrochlore oxides. *Prog. Sol. St. Chem.* 2018. 50. 16–23.
- [2] Wang H., Du H., Yao X. Structural study of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ based pyrochlores. *Mater. Sci. Engineering: B.* 2003. 99. 20–24.
- [3] Khaw C. C., Tan K. B., Lee C. K. High temperature dielectric properties of cubic bismuth zinc tantalite. *Ceram. Intern.* 2009. 35. 1473–1480.
- [4] Khaw C. C., Tan K. B., Lee C. K., West A. R. Phase equilibria and electrical properties of pyrochlore and zirconolite phases in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Ta}_2\text{O}_5$ system. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. 32. 671–680.
- [5] Kamba S., Porokhonsky V., Pashkin A., Bovtun V., Petzelt J., Nino J. C., Trolier-McKinstry S., Lanagan M. T., Randall C. A. Anomalous broad dielectric relaxation in $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{1.0}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore. *Phys. Rev. B.* 2002. 66. 054106.
- [6] Levin I., Amos T. G., Nino J. C., Vanderah T. A., Randall C. A., Lanagan M. T. Structural Study of an Unusual Cubic Pyrochlore $\text{Bi}_{1.5}\text{Zn}_{0.92}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{6.92}$. *J. Sol. St. Chem.* 2002. 168. 69–75.
- [7] Youn H.-J., Sogabe T., Randall C. A., Shrout T. R., Lanagan M. T. Phase Relations and Dielectric Properties in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Ta}_2\text{O}_5$ System. *J. Am. Ceram. Soc.* 84. 2557–2562.
- [8] Zhuk N. A., Krzhizhanovskaya M. G. Thermal expansion of bismuth magnesium tantalate and niobate pyrochlores. *Ceram. Int.* 47. 30099–30105.
- [9] Qin G., Zhang Y., Lan K., Li L., Ma J., Yu S. High-performance flexible single-crystalline silicon nanomembrane thin-film transistors with high-k $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ceramics as gate dielectric on a plastic substrate. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. 10. 12798–12806.

- [10] Shim S.H., Yoon J.-W., Shim K.B., Matsushita J., Hyun B.S., Kang S.G. Low temperature synthesis of the microwave dielectric $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ nano powders by metal-citrate method. *J. Alloys Comp.* 2006. 415. 234–238.
- [11] Tan P.Y., Tan K.B., Khaw C.C., Zainal Z., Chen S.K., Chon M.P. Phase equilibria and dielectric properties of $\text{Bi}_{3+(5/2)x}\text{Mg}_{2-x}\text{Nb}_{3-(3/2)x}\text{O}_{14-x}$ cubic pyrochlores. *Ceram. Intern.* 2014. 40. 4237–4246.
- [12] Gao L., Jiang S., Li R., Li Y. Structure and dielectric properties of rf sputtered $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO-Nb}_2\text{O}_5$ pyrochlore thin films. *J. Alloys Comp.* 2014. 600. 107–110.
- [13] Gao L., Jiang S., Li R., Li B., Li Y. Effect of magnesium content on structure and dielectric properties of cubic bismuth magnesium niobate pyrochlores. *Ceram. Intern.* 2014. 40. 4225–4229.
- [14] Nino J., Youn H., Lanagan M., Randall C. Bi_2O_3 Solubility of Bi-based Pyrochlores and Related Phases. *J. Mater. Research.* 2002. 17. 1178–1182.
- [15] Tan P.Y., Tan K.B., Khaw C., Zainal Z., Chen S.K., Chon M.P. Structural and electrical properties of bismuth magnesium tantalate pyrochlores. *Ceram. Intern.* 2012. 38. 5401–5409.
- [16] Sekushin N.A., Zhuk N.A. Dielectric properties $\text{Bi}_2\text{MgTaNbO}_9$, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 14(2021) 197–206.
- [17] Zhuk N.A., Krzhizhanovskaya M.G., Sekushin N.A., Kharton V.V., Makeev B.A., Belyy V.A., Korolev R.I. Dielectric performance of pyrochlore-type $\text{Bi}_2\text{MgNb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_9$ ceramics: The effects of tantalum doping. *Ceram. Intern.* 2021. 47. 19424–19433.
- [18] Sirotkin V.P., Bush A.A. Preparation and dielectric properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{MNb}_{1.5}\text{O}_7$ (M = Cu, Mg, Mn, Ni, Zn) pyrochlore oxides. *Inorg. Mater.* 2003. 39. 1130–1133.
- [19] Nguyen B., Liu Y., Withers R.L. The local crystal chemistry and dielectric properties of the cubic pyrochlore phase in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-M}^{2+}\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{2+} = \text{Ni}^{2+}$ and Mg^{2+}) systems, *J. Sol. St. Chem.* 2007. 180. 549–557.
- [20] Cann D.P., Randall C.A., Shroud T.R. Investigation of the dielectric properties of bismuth pyrochlores. *Sol.St. Comm.* 1996. 100. 529–534.
- [21] Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide pyrochlores – a review, *Prog. Sol. St. Chem.* 1983. 15. 55–143.
- [22] McCauley R.A. Structural Characteristics of Pyrochlore Formation. *J. Appl. Phys.* 1980. 51. 290–294.
- [23] Vanderah T.A., Lufaso M.W., Adler A.U., Levin I., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K. Subsidiary phase equilibria and properties in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Mn}_2\text{O}_3\pm x\text{:Nb}_2\text{O}_5$. *J. Sol. St. Chem.* 2006. 179. 3467–3477.
- [24] Vanderah T.A., Siegrist T., Lufaso M.W., Yeager M.C., Roth R.S., Nino J.C., Yates S. Phase Formation and Properties in the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:2CoO}_{1+x}\text{:Nb}_2\text{O}_5$. *Eur. J. Inorgan. Chem.* 2006. 2006. 4908–4914.
- [25] Valant M., Suvorov D. The $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ Phase Diagram. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. 88. 2540–2543.
- [26] Lufaso M.W., Vanderah T.A., Pazos I.M., Levin I., Roth R.S., Nino J.C., Provenzano V., Schenck P.K. Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. *J. Sol. St. Chem.* 2006. 179. 3900–3910.

[27] Jusoh F. A., Tan K. B., Zainal Z., Chen S. K., Khaw C. C., Lee O. J. Novel pyrochlores in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (BFT) ternary system: synthesis, structural and electrical properties. *J. Mater. Res. Techn.* 2020. 9. 11022–11034.

[28] Chon M. P., Tan K. B., Khaw C. C., Zainal Z., Taufiq-Yap Y.H., Chen S. K., Tan P. Y. Subsolidus phase equilibria and electrical properties of pyrochlores in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CuO-Ta}_2\text{O}_5$ ternary system. *J. Alloys Comp.* 675. 116–127.

[29] Muravyov V. A., Krzhizhanovskaya M. G., Makeev B. A., Nizovtsev A. N., Nekipelov S. V., Sivkov V. N., Sivkov D. V., Zhuk N. A. Features of the Preparation of Ni-Doped Bismuth Tantalate Pyrochlore. *Crystals.* 2023. 13. 474.

[30] Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A.* 1976. 32. 751–767.

[31] Akselrud L. G., Grun Yu. M., Zavalii P. Yu., Pecharskii V. K., Fundamenskii V. S. CSD Universal program for single crystal and/or powder structure data treatment”. Collected Abstracts of XII European Crystallographic Meeting, Moscow. 1989. 3. 155.

[32] Urusov V. S. Theoretical crystal chemistry. Publishing house of Moscow State University. 278.

[33] Ferrari C. R., Hernandez A. C. MgTa_2O_6 and ZnTa_2O_6 ceramics from oxide precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. 22. 2101–2105.

[34] Zhuk N. A., Krzhizhanovskaya M. G., Belyy V. A., Kharton V. V., Chichineva A. I. Phase transformations and thermal expansion of α - and β - BiTaO_4 and the high-temperature modification γ - BiTaO_4 . *Chem. Mater.* 2020. 32. 5493–5501.

[35] Allred A. L., Rochow E. G. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958. 5. 264–268.