

О. П. Перепелиця, В. М. Іщенко, З. М. Алексєєва, В. В. Фоменко

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОДВІЙНИХ МОЛІБДАТІВ МІДІ (I) І РЗЕ

Подвійні молібдати міді (I) і рідкісноземельних елементів, які одержані твердофазним синтезом, ідентифіковані рентгенографічно та вивчені методом ІЧ-спектроскопії. Досліджені їх електрофізичні властивості. Знайдена кореляція між структурним типом сполук і значеннями фізичних характеристик.

Оксидні сполуки на основі Мо (VI) і Cu (I), а також подвійні молібдати міді (I) та тривалентних металів відносяться до перспективних неорганічних матеріалів. Є дані про застосування таких сполук в реакціях окислення вуглеводнів [1] як каталізаторів горіння палива, серед молібдатів міді (I) відомі кластерні сполуки, що мають напівпровідникові властивості [2]. Проте дані, які є в літературі про такі сполуки, не завжди однозначні, що викликано в першу чергу різними температурними умовами синтезу, природою газового середовища та його тиском. Це відноситься, зокрема, і до сполук $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$, Ln — іон РЗЕ, одержаних при 550—670 °С в атмосфері аргону [3] і при 450—550 °С у вакуумі [4].

В даній роботі була поставлена мета одержати маловивчені подвійні молібдати міді (I) з РЗЕ у "м'яких умовах" при 450—500 °С в атмосфері гелію і дослідити деякі властивості цих сполук.

Рентгенофазовий аналіз одержаних сполук було виконано на установці ДРОН УМ-1 з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням. Індиціювання рентгенограм і розрахунок параметрів елементарних ґраток проведено з використанням комплексу програм [5]. Густина синтезованих сполук визначали пікнометрично при 25 °С у толуолі. ІЧ-спектри зняті по методиці [4].

Керамічні зразки $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$, призначені для електрофізичних вимірювань, були виготовлені відповідно до методики [6]. Для цього наважку 0.5 г запресовували в пресформу, а потім одержані таблетки спікали при 500 °С протягом 50 год в атмосфері гелію. Уявну густину і відкриту пористість кераміки визначали за ГОСТом 2409-80. Для одержаних зразків відкрита пористість складала 18—25 %, а густина — 78—83 % від рентгенівської. На зразки кераміки наносили мідні чи срібні електроди методом напилення у вакуумі.

Вимірювання діелектричної проникності та тангенса діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ проводили при 10—300 К на змінному струмі частоти 1 кГц мостовим методом (трансформаторний міст Е-8-2), і при 300 К в частотному діапазоні 199 Гц—20 кГц (Е-8-2) і 100 кГц—10 мГц за допомогою куметра Е-4-4. Похибка вимірювання на частоті 1 кГц складала для ємкості не більше 0.25 %, для тангенса діелектричних втрат 1.5 %. Напруга, яка подавалась на зразок, підтримувалась постійною і складала 0.3 В. При вимірюванні куметром точність вимірювання — 2 %. Ефективне значення діелектричної проникності розраховували за формулою для ємкості плоского конденсатора: $C_x = (\epsilon'_{\text{эф}} \cdot \epsilon_0 \cdot S) / d$, де S — площа електродів, м^2 ; d — товщина зразка, м ; $\epsilon = 8.85 \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$ [6].

Як відомо [4], серед $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$ можна виділити п'ять ізоструктурних груп: I — $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ (оранжево-червоний); II — $\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R—Ce—Er, Y (жовтого і жовто-зеленого кольору); III — $\text{CuR}(\text{MoO}_4)_2$, R—Tm, Yb, Lu; IV — $\text{CuIn}(\text{MoO}_4)_2$; V — $\text{CuBi}(\text{MoO}_4)_2$ (чорного кольору).

Низькотемпературний $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ ізоструктурний ромбічному $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$ і проіндиційований нами, виходячи із допущення їх ізоструктурності. Приналежність цих сполук до одного структурного типу обумовлена незначною різницею величин радіусів Cu (I) та літію, а також структурними особливостями сполук міді (I) та літію.

© О. П. Перепелиця, В. М. Іщенко, З. М. Алексєєва, В. В. Фоменко, 1995

При нагріванні вище 500 °С α -CuLn(MoO₄)₂ переходить в β -CuLn(MoO₄)₂, β -CuLn(MoO₄)₂ і CuLn(MoO₄)₂, Ln—Ce—Er, Y ізоструктурні між собою і проіндиційовані в ромбічній сингонії. CuLn(MoO₄)₂, Ln—Tm, Yb, Lu мають вольфрамітоподібну структуру моноклінної сингонії типу NaIn(WO₄)₂. Параметри елементарних ґраток представлені в табл. 1.

Поява вольфрамітоподібного структурного типу для CuLn(MoO₄)₂ з важкими РЗЕ зв'язана із зменшенням радіусів цих іонів при збільшенні порядкового номеру і зниженням за рахунок цього координаційного числа.

Віднесення частот валентних коливань зв'язку Мо—О (табл. 2) проведено відповідно до результатів [7]. Із приведених даних видно, що в α -CuLn(MoO₄)₂ смуга валентних коливань молибденового тетраедра $\nu_1(A_1)$ (область 900—955 см⁻¹) розщеплюється на два компоненти різної інтенсивності, що може свідчити про існування двох типів тетраедрів МоО₄. Такий висновок повністю

Т а б л и ц я 1

Параметри елементарних ґраток подвійних молибдатів CuLn(MoO₄)₂

Сполука	a	b	c	$\rho_{\text{розрах}}$	$\rho_{\text{вваж}}$
	Å			г/см ³	
α -CuLa(MoO ₄) ₂	10.16	10.00	13.65	4.87	4.83
β -CuLa(MoO ₄) ₂	10.42	8.54	15.06	5.00	4.92
CuCe(MoO ₄) ₂	10.37	8.50	15.00	5.10	5.12
CuPr(MoO ₄) ₂	10.33	8.48	14.95	5.18	
CuNd(MoO ₄) ₂	10.27	8.44	14.93	5.26	
CuSm(MoO ₄) ₂	10.23	8.41	14.85	5.37	5.33
CuEu(MoO ₄) ₂	10.20	8.38	14.81	5.44	
CuGd(MoO ₄) ₂	10.18	8.35	14.77	5.52	
CuTb(MoO ₄) ₂	10.16	8.33	14.72	5.61	
CuDy(MoO ₄) ₂	10.13	8.31	14.67	5.70	5.68
CuHo(MoO ₄) ₂	10.08	8.29	14.63	5.78	
CuY(MoO ₄) ₂	9.99	8.28	14.59	4.97	
CuEr(MoO ₄) ₂	9.96	8.36	14.55	5.89	5.88
CuTm(MoO ₄) ₂ *	10.11	5.76	4.89	6.40	
CuYb(MoO ₄) ₂ *	10.10	5.73	4.89	6.48	
CuLu(MoO ₄) ₂ *	10.08	5.72	4.87	6.56	

* Сполуки відносяться до моноклінної сингонії і мають кут спотворення = 90°.

Т а б л и ц я 2

Основні коливальні частоти деяких CuLn(MoO₄)₂

Ln	$\nu_1(A_1) \text{ MoO}_4^{2-}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_2(F_2) \text{ MoO}_4^{2-}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_4(F_2) \text{ MoO}_4^{2-}, \text{ см}^{-1}$
La (β -модифікація)	955 с, 920 с, 910 с	840 см, 820 пл, 800 пл, 760 с, 730 с	505 ср, 435 ср
Gd	950 с, 920 с, 905 с	840 см, 820 пл, 800 пл, 760 с, 730 с	505 ср, 430 ср
Y	950 с, 920 с, 905 с	840 см, 820 пл, 800 пл, 760 с, 730 с	510 ср, 430 ср
Er	930 с, 910 с, 900 с	835 см, 820 пл, 810 пл, 790 пл, 760 с, 730 с	500 ср, 420 ср
Tm*		830 ср, 810 см, 740 пл	470 ср, 420 пл, 400 ср
Yb*		830 ср, 810 с, 740 пл	470 ср, 420 ср
La (α -модифікація)	960 пл, 930 сл, 903 с	850 с, 820 сл, 780 сл, 770 с, 735 с	450 ср

* В сполуках спостерігаються смуги коливань $\nu_{22}(\text{Mo—O—Mo})$ 660 (с.ш) і 590 (с.ш) см⁻¹.

узгоджується із структурними дослідженням $\alpha\text{-LiLa}(\text{MoO}_4)_2$.

Антисиметричне коливання $\nu_3(\text{F}_2)$ (область $730\text{--}850\text{ см}^{-2}$) розщеплюється на 5 компонентів, смуга деформаційного коливання $\nu_4(\text{F}_2)$ біля 450 см^{-1} змін не зазнає.

ІЧ-спектри $\beta\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ і $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Ln}=\text{Ce--Er}$, Y відрізняються від спектра α -модифікації $\text{CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ додатковим розщепленням смуг коливань $\nu_1(\text{A}_1)$ і $\nu_4(\text{F}_2)$ молибденового тетраедра. Як і у випадку $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$, для даної ізоструктурної групи сполук смуга в області симетричного валентного коливання $\nu_1(\text{A}_1)$ в області $900\text{--}960\text{ см}^{-1}$ розщеплюється на три компоненти, два з яких мають близькі інтенсивності, а смуга антисиметричного валентного коливання $\nu_3(\text{F}_2)$ (область $730\text{--}840\text{ см}^{-1}$) — на п'ять окремих компонентів, інтенсивність і положення яких відрізняється від однотипних в $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$. ІЧ-спектри сполук другої групи складніші, ніж $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$, що може бути пов'язано з появою в структурі цих сполук ще одного типу трансляційно нееквівалентного тетраедра MoO_4 .

Сполука з ербієм, як виявилось, займає проміжне положення, так як розміщена на межі існування двох різних структурних типів. Тому в ІЧ-спектрі $\text{CuEr}(\text{MoO}_4)_2$ спостерігається зсув симетричного валентного і деформаційного коливання в низькочастотну область з одночасною зміною інтенсивності смуг поглинання цих коливань.

У загальному випадку складний характер ІЧ-спектрів всіх сполук перших двох груп обумовлений низькою симетрією сполук і розміщенням іону MoO_4 у загальній позиції C_1 .

В ІЧ-спектрах сполук подвійних молибдатів міді з тулієм, ітербієм, лютецієм спостерігається той же тип смуг, що і в спектрах $\text{NaLn}(\text{WO}_4)_2$ та $\alpha\text{-AgFe}(\text{MoO}_4)_2$. Координація молибдену в цих сполуках октаедрична.

Вимірювання електрофізичних властивостей керамічних зразків одержаних сполук показало, що існує певна кореляція між структурним типом сполук і величиною, а також характером зміни цих властивостей.

Так, для зразків сполук третьої структурної групи значення ефективної діелектричної проникності ϵ'_{ef} та тангенса діелектричних втрат $\text{tg } \delta$ на частоті 1 кГц значно перевищують відповідні значення в першій та другій ізоструктурних групах. Крім того, для зразків складу $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Ln}=\text{Tm--Lu}$ спостерігається істотна частотна залежність діелектричної проникності, в той час як для $\alpha\text{-CuLa}(\text{MoO}_4)_2$ вона виражена в меншій мірі і практично відсутня в речовинах другої групи. Для зразків $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{Ln}=\text{Tm, Yb, Lu}$ виявлено різке збільшення ϵ'_{ef} і питомої об'ємної провідності σ (або $\text{tg } \delta$) при зростанні температури. Температурна залежність ϵ'_{ef} деяких $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$ показана на рис. 1, а результати вимірювань ϵ'_{ef} , $\text{tg } \delta$ та σ досліджуваних зразків керамік $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$ з мідними електродами на частоті 1 кГц, а також значення ϵ'_{ef} в області слабкої частотної дисперсії ϵ' представлені в табл. 3.

Як уже відмічалось, для зразків керамік сполук другої групи є характерним відсутність значної температурно-частотної залежності ϵ'_{ef} у досліджуваному діапазоні. Це дозволяє припустити, що основний вклад в значення ϵ'_{ef} , можливо, вносять процеси, пов'язані з деформаційною електронною та іонною поляризацією. Як видно із табл. 3, в рядах ізоструктурних сполук чітка кореляція між ростом порядкового номера РЗЕ і значенням діелектричної проникності відсутня. Це може свідчити про те, що електронна поляризованість іонів рідкісноземельного елементу не вносить суттєвий вклад в значення ϵ'_{ef} . Дійсно, зменшення іонного радіуса r_i в ряду РЗЕ повинно було б привести до систематичного зменшення електронної поляризованості іона $\alpha_e \sim r_i^{-3}$ і відповідного Π вкладу в діелектричну проникність, що не повністю відповідає експериментальним даним. В зв'язку з цим можна вважати, що заміна рідкісноземельного елементу робить більш суттєвий вплив на інші механізми поляризованості.

Т а б л и ц я 3

Електрофізичні властивості $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$

Сполука	$\epsilon'_{\text{эф}} (10^3 \text{ Гц})$	$\text{tg } \delta (1 \text{ кГц})$	$\epsilon'' (10^6 \text{ кГц})$	$\alpha, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
a- $\text{CuLa}(\text{MoO}_4)_2$	57	$2.5 \cdot 10^{-2}$	7.0	$8 \cdot 10^{-8}$
$\text{CuPr}(\text{MoO}_4)_2$	17.8	$3.5 \cdot 10^{-2}$	10.5	$1.4 \cdot 10^{-10}$
$\text{CuNd}(\text{MoO}_4)_2$	9.1	$6.2 \cdot 10^{-2}$	7.6	—
$\text{CuSm}(\text{MoO}_4)_2$	6.4	$8.0 \cdot 10^{-2}$	6.3	$3 \cdot 10^{-11}$
$\text{CuEu}(\text{MoO}_4)_2$	5.4	$1.8 \cdot 10^{-2}$	5.3	$6 \cdot 10^{-11}$
$\text{CuGd}(\text{MoO}_4)_2$	5.3	$2.3 \cdot 10^{-2}$	5.2	$2 \cdot 10^{-11}$
$\text{CuHo}(\text{MoO}_4)_2$	8.4	$3.8 \cdot 10^{-2}$	7.0	$2.5 \cdot 10^{-10}$
$\text{CuEr}(\text{MoO}_4)_2$	11.4	11	9.2	—
$\text{CuTm}(\text{MoO}_4)_2$	$2.9 \cdot 10^4$	20.0	—	$1.2 \cdot 10^{-5}$
$\text{CuYb}(\text{MoO}_4)_2$	$2.9 \cdot 10^2$	32.0	30	$2.0 \cdot 10^{-5}$
$\text{CuLu}(\text{MoO}_4)_2$	$4.2 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	40	—

Із зменшенням іонного радіуса РЗЕ повинна зростати жорсткість кристалічної ґратки, що приводить до зміни постійних пружностей і поляризації іонних зв'язків. Слід відмітити, що на користь значного вкладу процесів пружних зміщень іонів в загальну поляризованість у досліджуваних зразках свідчить і позитивне значення температурних коефіцієнтів діелектричної проникності K_T в досить широкому температурному інтервалі.

Як уже відмічалось, для сполук $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$, Ln—Tm, Yb, Lu характерні виражені температурно-частотні залежності діелектричних параметрів, що може бути пов'язане з розвитком релаксаційних процесів як в об'ємі матеріалу, так і на його поверхні. Для сполук цієї групи досліджено характер залежності провідності від температури в інтервалі 4.3—167 К (рис. 2). Одержані дані свідчать про те, що механізм переносу заряду пов'язаний з участю різного роду носіїв. При температурах більше 167 К такими носіями можуть бути іони міді (II), а при температурах менше 70 К — електрони, в інтервалі 70—167 К перенесення заряду можливе за участю різного роду носіїв.

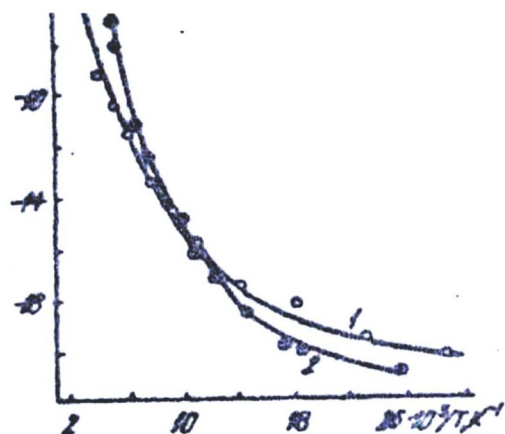
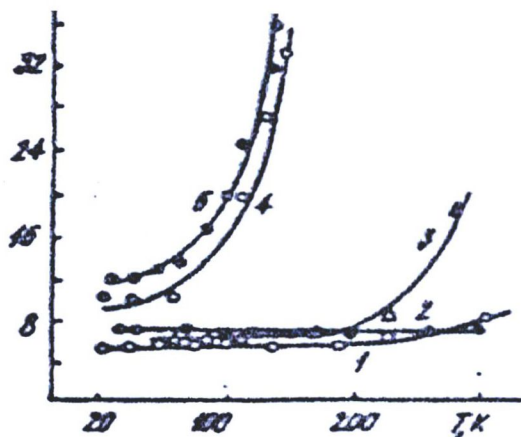


Рис. 1. Температурна залежність ефективної діелектричної проникності $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$ на частоті 1 кГц: Ln—Pt (1), Gd (2), α -La (3), Tm (4), Yb (5).

Рис. 2. Логарифмічна залежність провідності $\text{CuYb}(\text{MoO}_4)_2$ (1) і $\text{CuTm}(\text{MoO}_4)_2$ (2) від $1/T$, K^{-1} .

В результаті повного окислення $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$ розкладаються, внаслідок чого електрофізичні властивості продуктів окислення відрізняються від таких для вихідних сполук. Так, якщо $\text{CuDy}(\text{MoO}_4)_2$ видержувати при 500°C на повітрі протягом 2 год, то його опір зменшиться від $3.1 \cdot 10^{10}$ до $3.3 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

По значенням виміряних електрофізичних властивостей серед сполук $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$ можна виділити групу діелектриків (сполуки 1 і 2 ізоструктурних груп) та напівпровідників (сполуки 3 ізоструктурної групи), виміряне значення енергії активації для $\text{CuYb}(\text{MoO}_4)_2$ — 0.17 eV [8].

Таким чином, в повідомленні підтверджена хімічна індивідуальність $\text{CuLn}(\text{MoO}_4)_2$, одержаних при $450\text{—}500^\circ\text{C}$ в атмосфері гелію, приведені і обговорені значення ІЧ-спектроскопії та вимірювань електрофізичних властивостей.

РЕЗЮМЕ. Двойные молибдаты меди (D) и редкоземельных элементов, полученные твердофазным синтезом, идентифицированы рентгенографически и изучены методом ИК-спектроскопии. Исследованы их электрофизические свойства, найдена корреляция между структурным типом соединений и значениями физических характеристик.

SUMMARY. Double molybdates of cupric (D) and r. e. e., what was prepared by solidphase synthesis was identified by X-ray, studied by IR-spectroscopy and investigated its electrophysical properties. The correlation of structural types compounds and meanings of physical characteristics was discovered.

1. Haber J. // Изв. хим. Бюл. АН. -1980. -13, № 1. -Р. 65—75.
2. Mc Carron E. M., Sakabrese J. C. // Solid State Chem. -1986. -62, № 1. -Р. 64—74.
3. Арзуманян Г. А. // Координац. химия. -1982. -8, № 10. -С. 1372—1376.
4. Клевцов П. В., Перепелица А. П., Синкевич А. В. и др. // Журн. неорган. химии. -1987. -32, № 3. -С. 643—646.
5. Няхмансон М. С. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. -1985. -№ 33. -С. 24—41.
6. Богородицкий Н. П., Пасынков В. В., Таросов Б. М. Электротехнические материалы. -Л.: Энергия, 1977.
7. Напиза, Fomichev V. V. // J. Mol. Struct. -1980. -№ 66. -Р. 1—24.
8. А. с. 1724582 С 01 G 39/00, 17/00, 3/00. / А. П. Перепелица, В. Н. Ищенко, З. М. Алексеева и др. -Опубл. 07.04.92, Бюл. № 13.