

XPS-, NEXAFS-исследования танталата висмута со структурой пирохлора, допированного Cu/Co

© К.Н. Паршукова^{1*}, С.В. Некипелов², А.В. Королева³, А.М. Лебедев⁴,
Б.А. Макеев⁵, Р.И. Королев¹, Н.А. Жук¹

¹* Сыктывкарский государственный университет,
Сыктывкар, Россия

² Институт физики и математики Коми научного центра УрО РАН,
Сыктывкар, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

⁴ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

⁵ Институт геологии Коми научного центра УрО РАН,
Сыктывкар, Россия

e-mail: kristinaparshukova17@gmail.ru

Поступила в редакцию 03.05.2025 г.

В окончательной редакции 12.07.2025 г.

Принята к публикации 24.10.2025 г.

Химическое состояние катионов металлов в пирохлоре $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ (пр. гр. $Fd-3m$, $a = 10.5379(8)$ Å) охарактеризовано с помощью XPS- и NEXAFS-спектроскопии. На основании смещения спектра XPS $\text{Ta}4f$ в сторону меньших энергий на 0.9 eV установлен эффективный заряд катионов тантала $+(5-\delta)$. Спектры NEXAFS $\text{Cu}2p$ пирохлора представляют собой суперпозицию спектров от катионов Cu(I) и Cu(II) . По данным анализа относительной интенсивности пиков в спектре XPS $\text{Cu}2p$ отношение $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ равно 9/11. Характер спектров NEXAFS и XPS $\text{Co}2p$ свидетельствует о зарядовом состоянии Co(II,III) .

Ключевые слова: пирохлор, NEXAFS, XPS, 3d-элементы, зарядовое состояние ионов.

DOI: 10.61011/OS.2025.10.61937.7972-25

Введение

Неослабевающий интерес к оксидным пирохлорам обусловлен проявлением ими широкого спектра практически полезных свойств. Они известны как фотокаталиторы, диэлектрики, ионные и металлические проводники, проявляют ферро- и ферримагнетизм, гигантское магнитосопротивление, сверхпроводимость, состояние спинового стекла [1–3]. Кристаллическая структура оксидных пирохлоров $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$ устойчива к катионным замещениям в обеих подрешетках $\text{A}_2\text{O}'$ и B_2O_6 , а также к кислородным вакансиям в подрешетке $\text{A}_2\text{O}'$ и допускает широкое варьирование химического состава сложных оксидов. Традиционно октаэдрические позиции В занимают относительно небольшие и электротрицательные четырех-, пятивалентные катионы (Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+}), более крупные двух- или трехвалентные ионы (Bi^{3+} , Ca^{2+}) распределены в восьмикоординированных позициях А [4]. Особое внимание привлекают висмутсодержащие пирохлоры. Синтетические висмутсодержащие пирохлоры перспективны в качестве многослойных керамических конденсаторов и компонентов СВЧ диэлектриков благодаря низким диэлектрическим потерям и высокой диэлектрической проницаемости, химической совместимости с легкоплавкими медными

проводниками. Танталат висмута BiTaO_4 не кристаллизуется в структуре пирохлора. Структура пирохлора стабилизируется допированием ортотанталата висмута $3d$ -ионами [5,6], при этом формируется частично вакантная подрешетка висмута и распределение легирующей примеси в обеих катионных подрешетках висмута и тантала, вызывая релаксационные процессы в керамике [7]. Смешанное распределение $3d$ -ионов в двух катионных подрешетках пирохлора возникает из-за ограниченной емкости октаэдрической подрешетки по отношению к $3d$ -катионам. Новые исследования показали, что успешно синтезируются многоэлементные пирохлоры, в октаэдрической подрешетке которых находятся катионы различных переходных элементов [8,9]. Исследования многокомпонентных пирохлоров немногочисленны. На данном этапе недостаточно изучено взаимное влияние переходных элементов на свойства керамики. Как показали исследования [8,9], сложный пирохлор $\text{Bi}_{2-1/3}\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Zn}_{1/6}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ демонстрирует усредненные значения диэлектрических параметров по сравнению с монодопированными пирохлорами. Высказано предположение, что индивидуальное влияние ионов переходных элементов в многоэлементных пирохлорах нивелируется совместным влиянием

всех дипантов. В работе [8] подробно изучен процесс фазообразования при твердофазном синтезе.

В настоящей работе показана возможность синтеза однофазного пирохлора $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$, а также проанализировано зарядовое состояние ионов переходных элементов на основе данных рентгеновской спектроскопии (NEXAFS, XPS).

Экспериментальная часть

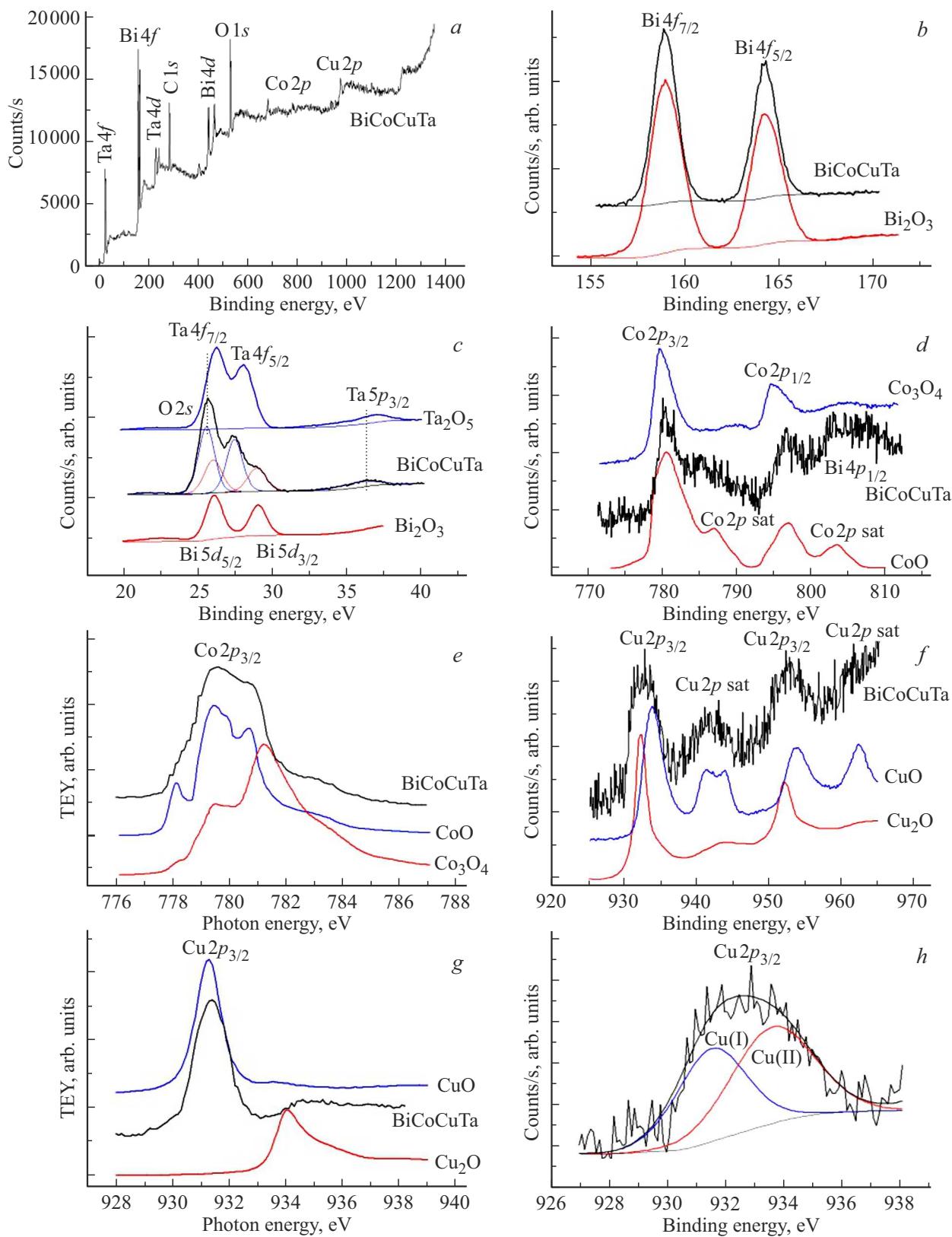
Синтез пирохлора $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ проведен методом твердофазной реакции из смеси оксидов Bi(III), Cu(II), Ta(V), Co(II,III), взятых в стехиометрических количествах путем поэтапного прокаливания при 650, 850, 950 и 1050 °C. Тонко растертую смесь оксидов предварительно компактировали в форме дисков и прокаливали на воздухе в корундовых тиглях в течение 15 h на каждом этапе. После каждого этапа прокаливания образцы тщательно растирали в агатовой ступке и вновь запрессовывали с помощью ручного пресса из оргстекла. Рентгенофазовый анализ (РФА) проведен с помощью дифрактометра Shimadzu 6000 (излучение $\text{Cu } K_\alpha$, $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$, скорость сканирования $2.0^\circ/\text{min}$). Морфологию поверхности и количественный химический анализ образцов провели при помощи электронного сканирующего микроскопа Tescan VEGA 3LMN и энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 450. NEXAFS проведен на станции NanoPES синхротронного источника КИСИ в Курчатовском институте. Спектры NEXAFS получены методом регистрации полного выхода электронов с энергетическим разрешением 0.5 и 0.7 eV в области краев поглощения $\text{Cu}2p$ и $\text{Co}2p$ соответственно. Анализ XPS проведен на спектрометре Thermo Scientific ESCALAB 250Xi (излучение $\text{Al } K_\alpha$, 1486.6 eV), использована ионно-электронная система компенсации заряда. Все пики откалиброваны относительно пика $\text{C}1s$ при 284.6 eV. При обработке данных использовали программное обеспечение спектрометра ESCALAB 250 Xi.

Результаты и обсуждение

По данным РФА образец $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ однотипный и кристаллизуется в структурном типе кубического пирохлора (пр.гр. $Fd-3m$). Параметр элементарной ячейки $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ составляет 10.5379(8) Å и мало отличается от постоянной элементарной ячейки 10.54051(3) Å для кобальтсодержащего пирохлора $\text{Bi}_{1.86}\text{CoTa}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ [10]. Близкие значения параметров элементарной ячейки обусловлены близкими радиусами катионов Cu(II) и Co(II) ($R(\text{Cu(II)}, \text{к.ч.} = 6) = 0.73$ Å, $R(\text{Co(II)}, \text{к.ч.} = 6) = 0.745$ Å), несмотря на несоответствие стехиометрического коэффициента при висмуте. Заниженное значение параметра элементарной ячейки исследованного пирохлора связано с распределением части катионов переходных элементов в

позиции висмута, как отмечалось ранее в [10]. Как будет показано ниже, пирохлор $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ содержит катионы меди Cu(I), радиус которых существенно больше радиуса Cu(II) ($R(\text{Cu(I)}, \text{к.ч.} = 6) = 0.77$ Å), в связи с чем велика вероятность распределения катионов Cu(I) в позиции висмута Bi(III). Элементное картирование образца $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ показало равномерное распределение атомов всех элементов по поверхности, а анализ ЭДС подтвердил соответствие экспериментального состава образца заданному. Согласно спектру ЭДС, химический состав образца соответствует формуле $\text{Bi}_{1.94}\text{Co}_{0.49}\text{Cu}_{0.38}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ и близок к номинальному составу. Заниженный стехиометрический коэффициент при атомах меди в формуле пирохлора связан с ошибкой определения относительной интенсивности линии поглощения меди из-за наложения линий K-серии меди и L-серии тантала в области 8 eV. Пирохлор $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ характеризуется малопористой беззеренной, плотной микроструктурой. Средний размер кристаллитов, определенный методом рентгеновской дифракции по формуле Шеррера, составляет — 64 nm. Беззеренная микроструктура керамики обусловлена взаимодействием легкоплавких прекурсоров — оксидов меди(II), кобальта(II) и висмута(III). На рис.а представлены спектры XPS пирохлора в широком диапазоне энергий, а также спектральные зависимости в области порогов ионизации $\text{Bi}4f$, $\text{Bi}5d$, $\text{Ta}4f$, $\text{Co}2p$ и $\text{Cu}2p$ исследуемого образца (рис. b, d, f, h). На рисунках представлены результаты разложения спектральных зависимостей на отдельные пики, смоделированные кривыми Гаусса—Лоренца. При анализе обзора спектра зафиксирован пик $\text{C}1s$ (рис. a), связанный с поверхностным органическим загрязнением образца. Наличие загрязнений дает неопределенный вклад в интенсивность пика $\text{O}1s$, по этой причине для анализа химического состава поверхности образцов использовались спектры металлов. Спектры XPS $\text{Bi}4f$ образца и оксида Bi_2O_3 (рис. b) совпадают по составу и энергетическому положению деталей спектра, расщепления и искажения пиков не наблюдается, на основании чего сделан вывод о том, что все катионы висмута в пирохлоре находятся в одинаковом зарядовом состоянии +3. В спектрах катионов тантала наблюдается характерный сдвиг в сторону меньших энергий по сравнению с энергией связи в пятивалентном оксиде тантала Ta_2O_5 , что проявляется в случае уменьшения эффективного положительного заряда, в частности, для представленных нами спектров $\text{Ta}4f$ и $\text{Ta}5p$ энергетический сдвиг для $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ составил 0.9 eV (рис. c). Это указывает на то, что катионы тантала имеют более низкий эффективный заряд +(5–δ), предположительно потому что катионы переходных элементов с низким зарядом преимущественно распределяются в октаэдрических позициях тантала(V), косвенно занижая его эффективный заряд.

Энергетический диапазон спектра $\text{Co}2p$ включает пик (рис. d), отвечающий за энергию связи уровня $\text{Bi}4p_{1/2}$. Между тем, сравнивая спектр пирохлора с полученными



Обзорный спектр XPS (a), XPS Bi4f (b) и Ta4f (c), Co2p (d) и Cu2p (e), NEXAFS Co2p (f) и Cu2p (g) спектры оксидов и Bi₂Cu_{1/2}Co_{1/2}Ta₂O_{9±δ} (BiCuCoTa), разложение спектра XPS Cu2p_{3/2} BiCuCoTa на Cu(I) и Cu(II) (h).

Энергетические положения компонентов XPS-спектров для $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$

Пик	Энергия, eV	Пик	Энергия, eV	Пик	Энергия, eV
$\text{Bi}4f_{7/2}$	158.9	$\text{Co}2p_{3/2}$	780.8	$\text{Cu}(\text{I})2p_{1/2}$	951.1
$\text{Bi}4f_{5/2}$	164.2	$\text{Co}2p_{1/2}$	796.6	$\text{Cu}(\text{II})2p_{1/2}$	953.3
$\text{Bi}5d_{5/2}$	26.0	Co sat	786.0	$\text{Cu}2p$ sat	961.3
$\text{Bi}5d_{3/2}$	29.0	Co sat	801.8	Co sat	801.8
$\text{Ta}4f_{7/2}$	25.6	$\text{Cu}(\text{I})2p_{3/2}$	931.5	$\text{Cu}(\text{I})2p_{3/2}$	931.5
$\text{Ta}4f_{5/2}$	27.4	$\text{Cu}(\text{II})2p_{3/2}$	933.6	$\text{Cu}(\text{II})2p_{3/2}$	933.6
$\text{Ta}5p_{3/2}$	35.8	$\text{Cu}2p$ sat	941.8		

нами спектрами Co_3O_4 и известными из литературы CoO [11], можно отметить, что энергетическое положение основных пиков в спектре пирохлора практически совпадает со спектром CoO . В обоих спектрах четко выражены сателлитные пики при 786 и 802 eV, характерные для двухзарядных катионов $\text{Co}(\text{II})$ (таблица). В то же время энергетическое положение пика $\text{Co}2p_{3/2}$ в пирохлорах смещено в сторону более высоких энергий по сравнению со спектром CoO . В этом случае можно предположить, что катионы кобальта в пирохлоре находятся в смешанном валентном состоянии $\text{Co}(\text{II,III})$. Аналогичный вывод о зарядовом состоянии катионов кобальта в $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ можно сделать из анализа спектров NEXAFS $\text{Co}2p$ пирохлора и оксидов кобальта, представленных на рис. e. Из рис. e видно, что спектр поглощения пирохлора в области края поглощения $\text{Co}2p$ представляет собой суперпозицию спектров CoO [12] и Co_3O_4 . На это указывают широкополосный характер спектра $\text{Co}2p_{3/2}$ пирохлора, отсутствие расщепления спектра в области 778 eV и сопоставимое соотношение интенсивностей компонентов спектра при 779.5 и 781 eV, что обусловлено суперпозицией полосы поглощения от катионов $\text{Co}(\text{III})$. При сравнении спектра XPS $\text{Cu}2p$ пирохлоров со спектрами CuO и Cu_2O [13,14] можно отметить (рис. f), что энергетическое положение основных пиков в спектре сложного пирохлора (934 и 953 eV) практически совпадает со спектром CuO . Кроме того, в спектре пирохлора и оксида CuO присутствуют сателлитные пики. Обращает на себя внимание наплыв в спектрах пирохлоров в области 931.5 и 951 eV, характерный для Cu_2O . Это дает основание полагать, что ионы меди в составе пирохлора имеют два неэквивалентных зарядовых состояния $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{II})$. Аналогичный вывод о зарядовом состоянии атомов меди можно сделать из анализа спектров NEXAFS $\text{Cu}2p$ пирохлора и оксидов меди, представленных на рис. 1, g.

На рис. 1, g наглядно видно, что спектр меди в пирохлоре, помимо сигнала от $\text{Cu}(\text{II})$ при 931.5 eV, содержит характерный для $\text{Cu}(\text{I})$ сигнал при 934 eV.

Для определения вклада различных валентных состояний меди мы разложили спектр XPS $\text{Cu}2p_{3/2}$ на отдельные пики от катионов $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{II})$, смоделированные кривыми Гаусса–Лоренца. Результаты моделирования для уровня $\text{Cu}2p_{3/2}$ в $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ представлены на рис. 1, h. Из смоделированного спектра видно, что катионы меди присутствуют в одновалентном $\text{Cu}(\text{I})$ и двухвалентном $\text{Cu}(\text{II})$ состояниях. Доля катионов меди в каждом зарядовом состоянии качественно оценена из отношения площадей соответствующих пиков $S(\text{Cu}(\text{I}))/S(\text{Cu}(\text{II}))$. Полученное значение для $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ составляет 0.82, т.е. на 4 атома с зарядовым состоянием Cu^+ приходится 5 атомов с зарядовым состоянием Cu^{2+} . Количество катионов меди(I) в пирохлоре $\text{Bi}_2\text{Co}_{1/2}(\text{Cu}_{9/40}^+\text{Cu}_{11/40}^{2+})\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$ составляет 45% от общего количества катионов меди. Наличие ионов меди(I) в однофазном пирохлоре, легированном катионами меди, является нетривиальным результатом, который был обнаружен с помощью NEXAFS-спектроскопии. Можно предположить, что в пирохлорах, допированных катионами в переменной степени окисления, возможен электронный обмен, в результате которого становится возможным передача электронов катионам меди(II) от ионов $\text{Co}(\text{II})$. Необходимость восстановления части катионов меди, вероятно, продиктована стремлением системы стабилизировать кристаллическую структуру пирохлора за счет снятия напряжений, созданных гетеровалентным допированием. В связи с тем, что катионы меди(II) вызывают зарядовый дисбаланс в подрешетке тантала(V) и, являясь ян-теллеровыми катионами, вызывают искажения координационного полизэдра. Между тем восстановление части катионов $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(\text{I})$ способствует окислению эквивалентной части катионов кобальта до состояния $\text{Co}(\text{III})$, которые из-за малого радиуса и высокого заряда не покидают октаэдрическую подрешетку. Таким образом, чем больше катионов $\text{Cu}(\text{I})$, тем больше катионов $\text{Co}(\text{III})$ в октаэдрической подрешетке. Поскольку ионный радиус $\text{Cu}(\text{I})$ существенно больше радиуса катионов $\text{Ta}(\text{V})$ ($R(\text{Ta}(\text{V}), \text{к.ч.} = 6) = 0.64 \text{ \AA}$), ($R(\text{Cu}(\text{I}), \text{к.ч.} = 6) = 0.77 \text{ \AA}$), можно предположить, что ионы $\text{Cu}(\text{I})$ преимущественно распределены в катионной подрешетке висмута(III). Таким образом, медьсодержащие пирохлоры на основе танталата висмута содержат катионы меди(I), причина образования которых недостаточно ясна. Если предположить, что возможен электронный обмен между ионами донантов в переходных степенях окисления, то появляется перспектива управления валентными состояниями переходных элементов путем изменения качественного состава донантов, а следовательно, и распределения донантов по катионным подрешеткам и регулирования релаксационных процессов в керамике.

Выходы

Методами рентгеновской спектроскопии исследован пирохлор $\text{Bi}_2\text{Cu}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Ta}_2\text{O}_{9\pm\delta}$. В спектре XPS $\text{Ta}4f$ наблюдается характерный сдвиг в сторону меньших энергий на 0.9 eV, что связано с распределением низкозарядных катионов переходных элементов в октаэдрических позициях тантала (V). Эффективный заряд катионов тантала составляет $+(5-\delta)$. Катионы кобальта в пирохлоре имеют преимущественно заряд +2, +3. Спектры NEXAFS $\text{Cu}2p$ оксидной керамики представляют собой суперпозицию полос поглощения катионов Cu(I) и Cu(II) . Молярное соотношение катионов $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ в пирохлоре составляет 0.82.

Благодарности

Исследования методом XPS выполнены на оборудовании Ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ научного парка СПбГУ. Исследования методом NEXAFS выполнены на синхротронном излучении накопительного кольца станции „НаноПЭС“ (НИЦ „Курчатовский институт“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Giampaoli, T. Siritanon, B. Day, J. Li, M.A. Subramanian. *Prog. Sol. St. Chem.*, **50**, 16–23 (2018). DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2018.06.001
- [2] Z. Hiroi, J.-I. Yamaura, S. Yonezawa, H. Harima. *Physica C*, **460–462** (1), 20–27 (2007). DOI: 10.1016/j.physc.2007.03.023
- [3] J.E. Greedan. *J. All. Comp.*, **408–412**, 444–455 (2006). DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.12.084
- [4] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao. *Prog. Sol. St. Chem.*, **15**, 55–143 (1983). DOI: 10.1016/0079-6786(83)90001-8
- [5] M.W. Lufaso, T.A. Vanderah, I.M. Pazos, I. Levin, R.S. Roth, J.C. Nino, V. Provenzano, P.K. Schenck. *J. Sol. St. Chem.*, **179**, 3900–3910 (2006). DOI: 10.1016/j.jssc.2006.08.036
- [6] G.C. Miles, A.R. West. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1042–1046 (2006). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00799.x
- [7] M. Valant. *J. Am. Ceram. Soc.*, **92** (4), 955–958 (2009). DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.02984.x
- [8] E.P. Rylchenko, B.A. Makeev, D.V. Sivkov, R.I. Korolev, N.A. Zhuk. *Lett. Mater.*, **12** (4s), 486–492 (2022). DOI: 10.22226/2410-3535-2022-4-486-492
- [9] K.N. Parshukova, E.P. Rylchenko, V.A. Muravyev, K.A. Badanina, B.A. Makeev, R.I. Korolev, N.A. Zhuk. *Glass and ceramics*, **5**, 34–39 (2022). DOI: 10.1007/s10717-023-00523-70
- [10] N.A. Zhuk, M.G. Krzhizhanovskaya, N.A. Sekushin, D.V. Sivkov, I.E. Abdurakhmanov. *J. Mater. Res. Technol.*, **22**, 1791–1799 (2023). DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.12.059
- [11] M. Hassel, H.-J. Freund. *Surf. Sci. Spectra*, **4**, 273–278 (1996). DOI: 10.1116/1.1247797
- [12] T.J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Luning, J. Stöhr. *Phys. Rev. B*, **64** (21), 214422 (2001). DOI: 10.1103/PhysRevB.64.214422
- [13] D. Barreca, A. Gasparotto, E. Tondello. *Surf. Sci. Spectra*, **14**, 41–51 (2007). DOI: 10.1116/11.20080701
- [14] M. Grioni, J.F. van Acker, M.T. Czyzyk, J.C. Fuggle. *Phys. Rev. B*, **45**, 3309–3318 (1992). DOI: 10.1103/PhysRevB.45.3309