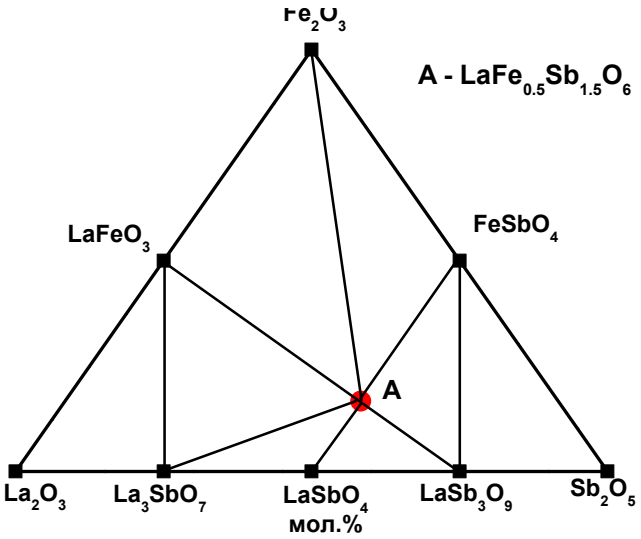
Поиск соединений со структурой типа пирохлора в системах La–Fe–Sb–O, Pr–Fe–Sb–O и Bi–M–Fe–Sb–O (M=La, Pr)

Берсенева Анна Александровна

Научный руководитель: в.н.с, д.х.н. Егорышева А.В.

Факультет наук о материалах
Московский государственный университет им М.В. Ломоносова
Институт общей и неорганической химии, РАН
Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья

Пирохлоры ($A_2B_2O_7$) – это обширный класс соединений, на протяжении более пятидесяти лет привлекающий внимание ученых. Этот структурный тип отличается элементным разнообразием, которое, как следствие, приводит к многообразию свойств. Ранее было показано, что $Bi_{1.8}Fe_{1.2}SbO_7$ проявляет необычные магнитные свойства - переход в состояние спинового стекла, что обусловлено сильным разупорядочением структуры висмутсодержащих пирохлоров. Замещение висмута, обладающего стереохимически активной неподеленной $6s^2$ парой, катионами близкого радиуса, не имеющими неподеленной пары, должно уменьшить структурное разупорядочение соединения, что может сказаться на его магнитных свойствах. Наиболее подходящими с этой точки зрения являются ионы La^{3+}. Ионы Pr^{3+} менее предпочтительны, т.к. обладают собственным магнитным моментом. Целью исследования стал поиск соединений со структурой типа пирохлора в системах La–Fe–Sb–O, Bi-M-Fe–Sb–O (M=La, Pr) и Pr-Fe-Sb–O для дальнейшего изучения их магнитных свойств. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.



Впервые методом РФА построено изотермическое сечение системы La_2O_3-Fe_2O_3–Sb_2O_5 в субсолидусной области при 900°C (рис.). Показано, что в системе реализуется единственное тройное соединение $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$. Установлено, что соединение со структурой типа пирохлора в данной системе не существует. Методом твердофазной реакции синтезировано новое тройное соединение $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$. Показано, что оно относится к структурному типу $PbSb_2O_6$ (пр. гр. P-31m). Рассчитаны параметры кристаллической решетки a=5.2475(5), b=5.2475(5), c=5.1872(2) Å, α=90°, β=90°, γ=120°. Определена ширина запрещенной зоны $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, равная 3,15 эВ. Для исследования фотокаталитической активности впервые получены высокодисперсные порошки $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ методом синтеза в расплаве солей KCl/KBr и Na_2SO_4/K_2SO_4. На примере модельной реакции разложения кристаллического фиолетового показано, что $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ обладает фотокаталитической активностью, но уступает по эффективности TiO_2 (Degussa P25).

Методом твердофазной реакции получены новые соединения со структурой пирохлора в системах Bi-La-Fe-Sb-O, Pr–Fe–Sb–O и Bi–Pr–Fe–Sb–O. Показано, что несмотря на отсутствие соединений со структурой пирохлора в системе La_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5, существует ограниченный твердый раствор $Bi_{1.8-x}La_xFe_{1.2}SbO_7$ в диапазоне x=0-0.7 Методами РФА и Мессбауэровской спектроскопии определены границы существования твердого раствора $Pr_{2-x}Fe_{1+x}SbO_7$ (x =0.1-0.4). Доказано, что вопреки имеющемуся мнению, пирохлор состава Pr_2FeSbO_7 не реализуется. Установлено существование неограниченного твердого раствора $Bi_{1.8-x}Pr_xFeSbO_7$ со структурой пирохлора. Показано, что замена ионов висмута ионами РЗЭ не влияет на переход в состояние спинового стекла исследованных соединений.