

ЕФЕКТ ПОЯВИ АНОМАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛООКСИДНИХ КАРКАСНИХ СПОЛУК ПРИ ЇХНЬОМУ ЛЕГУВАННІ В ОБЛАСТІ МАЛОГО ВМІСТУ ЛЕГУЮЧОЇ ДОМІШКИ

О. М. Кордубан¹, В. В. Трачевський²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна;

²Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13, Київ 04070, Україна

* e-mail: omkord@nas.gov.ua

На прикладі фосфату $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Al}^{3+}$ та кераміки $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,525})\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3$ вперше підтверджено існування ефекту появи аномальних властивостей каркасних сполук при їхньому легуванні в області малого вмісту легуючої домішки. Ефект зумовлено існуванням початкового етапу легування в області малого вмісту n , на якому заміщення відбувається неосновним способом, через селективне заповнення катіонами M^{n+} позицій катіонів A^{p+} у кисневих порожнинах $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{A}^{p+}$ і утворенням у структурі окремої M^{n+} підґратки. У підсумку, внаслідок появи внутрішніх напружень та викривлення структурних елементів ґратки, в каркасних сполуках з'являються аномальні фізико-хімічні властивості. За подальшого збільшення вмісту легуючого елемента домінуючим стає основний спосіб заміщення катіонами M^{n+} позицій катіонів N^{k+} у кисневих октаедрах $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{N}^{k+}$, що супроводжується зникненням внутрішніх напружень та втратою аномальних властивостей сполук. Ефект може бути застосовано для широкого кола металооксидних каркасних матриць із люмінісцентними, магнітними, каталітичними, іонними, п'єзо- та сегнетоелектричними властивостями.

Ключові слова: XPS, $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,525})\text{O}_3$, металооксидні каркасні сполуки.

ВСТУП. Під металооксидними каркасними сполуками в роботі розуміємо різні типи змішаних аніонних каркасів із включенням катіонів одного типу в різні ґратки, в яких основним мотивом є з'єднані в зігзагоподібні ланцюги кисневі октаедри, за-

повнені М-катіонами, та вакантні кисневі порожнини, частково заповнені А-катіонами (М М-А-М М, М М-А-М М), наприклад, М=Ti, Zr, Nb, Mo; А = K, Rb, Pb, Sr).

У літературі ефект появи аномальних властивостей металооксидних каркасних

сполук при їхньому легуванні в області малого вмісту легуючої домішки є відсутнім, а процес легування досі розглядають як такий, що має лише один етап компенсаційного заміщення $M^{n+} + (m-n)A^+ \rightarrow M^{m+}$. Але в роботі [1] для $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ було встановлено існування початкового етапу процесу легування в області малих значень легуючого елемента, в якому реалізується неосновний механізм заміщення $M^{n+} \rightarrow nA^+$. Такий спосіб заміщення супроводжується селективним заповненням катіонами M^{n+} позицій катіонів A^+ в кисневих порожнинах із відповідним утворенням підґратки з M^{n+} , наслідком чого є викривлення ґратки і поява в ній внутрішніх напружень, що й призводить поява аномальних властивостей у сполуки. На прикладі $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ було показано існування початкового етапу легування з неосновним заміщенням $Al^{3+} \rightarrow 3^1K^+$ ($n = 0,1$) замість основного $Al^{3+} + K^+ \rightarrow Ti^{4+}$ [1]. За більших значень ($n > 0,1$) домінуючим стає основний механізм заміщення $M^{n+} + (m-n)A^+ \rightarrow M^{m+}$, при цьому змінюється тип ґратки і зникають внутрішні напруження та аномальні властивості сполуки.

Прояви такого механізму видно з літературних даних легування каркасних сполук. Так, в роботі [2] за даними ЕПР та ЯМР показано, що поява заліза з $n = 0,04$ мас. % в кристалічній ґратці $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O_3:Fe_2O_3$ призводить до викривлення ґратки утворенням фази з більш високою симетрією та покращення електрофізичних параметрів п'єзокераміки. Натомість за високих концентрацій заліза ($>0,4$ мас. %) спостерігаємо різке погіршення електрофізичних параметрів. У праці [3] синтезовано леговані Yb монокристали $K_2Ti_{1,887}Yb_{0,113}(PO_4)_3:Yb$, які

при 0.05 мас. % набувають аномальних люмінесцентних властивостей. У працях [4–7] проаналізовано вплив мікродомішок на хімічний та фазовий склад синтезованих сполук.

Ефект появи аномальних властивостей металооксидних каркасних сполук за літературними даними є невідомим, механізм дії ефекту не використовують. При цьому застосування ефекту дозволяє реалізацію концепції керованого синтезу для широкого класу металооксидних каркасних сполук із нелінійно-оптичними, люмінесцентними, магнітними, каталітичними, іонними, п'єзо- та сегнетоелектричними властивостями.

У роботі з використанням РФС та ЕПР вперше встановлено існування механізму аномального впливу «слідових» вмістів легуючих домішок для PZT кераміки $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O_3:Fe_2O_3$. Отримані результати повністю збігаються з результатами роботи [1], що є підтвердженням як запропонованого в ній механізму заміщення в області малих значень легуючого елемента, так і висновку про поширення цього механізму на широкий клас металооксидних каркасних сполук.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

1. Фосфат $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$

Полікристалічні зразки $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$, леговані алюмінієм, було синтезовано з гомогенних розчинів-розплавів систем $M_2O-P_2O_5-TiO_2$. Крок легування ряду $\Delta n \sim 0,15$, досліджувались кристали з $n=0$ (C0), $n=0,11$ (C1), $n=0,3$ (C2), $n=0,48$ (C3) на початку та $n=0,97$ (C6) наприкінці ряду [1].

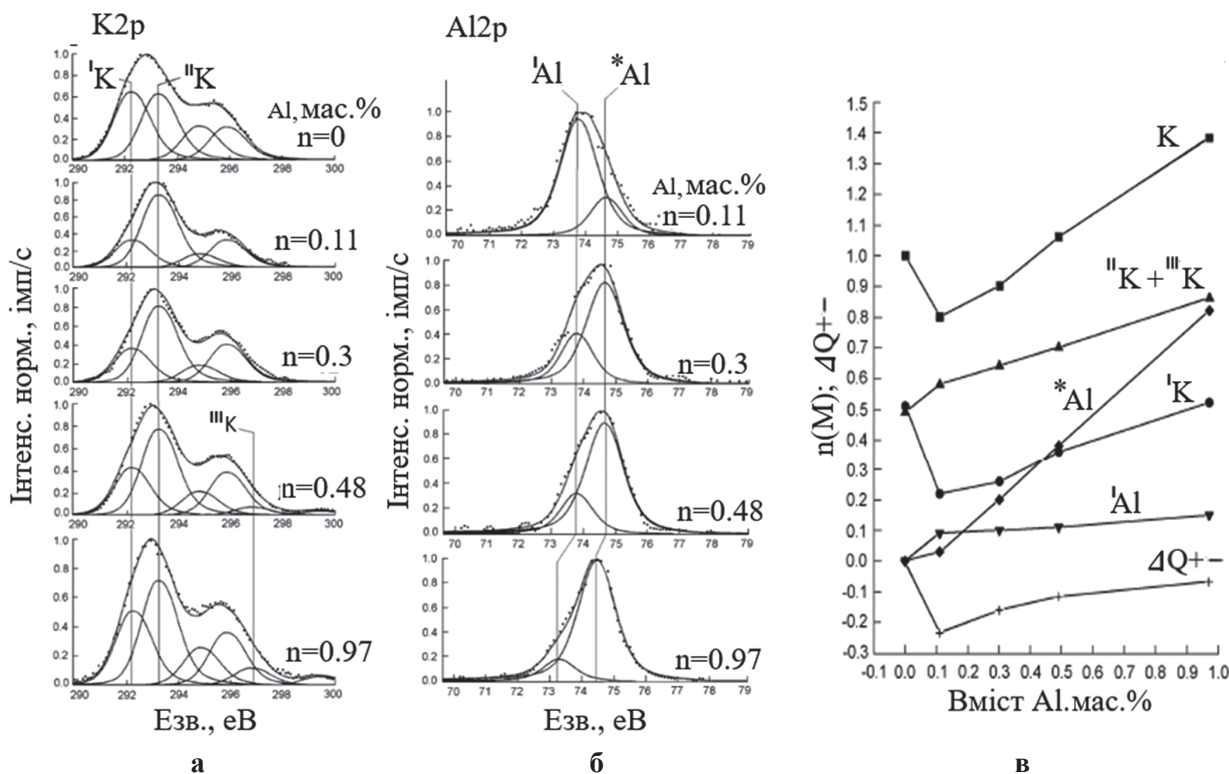


Рис. 1. а-в. РФС-спектри, розкладені на компоненти: K2p-спектри зразків (а); Al2p-спектри зразків (б). Криві вмісту алюмінію в порожнинах (I^{Al}), в кисневих октаедрах ($*Al$) загального (K) і парціального (I^K , $II^K + III^K$) вмісту калію, величини заряду аніонної та катіонної ґраток (ΔQ^{+-}) залежно від загального вмісту алюмінію (в)

Fig. 1. а-с. XRD spectra, decomposed into components K2p-spectra of samples C0-C3, C6 (a); Decomposed into components Al2p-spectra of samples C1-C3, C6 (b). Curves of aluminum content in cavities (I^{Al}), in oxygen octahedra ($*Al$), total (K) and partial (I^K , $II^K + III^K$) potassium content, magnitude of an ionic and cationic lattice charge (ΔQ^{+-}) depending on the total aluminum content n (c).

Основне гетеровалентне ізоморфне заміщення Ti^{4+} на Al^{3+} має призводити до збільшення кількості іонів калію за рахунок компенсації заряду каркасу $Al^{3+} + K^{+} \rightarrow Ti^{4+}$. З метою проведення керованого синтезу такого класу ізоморфно-заміщених кристалів було досліджено.... Ефект аномальної зміни властивостей кристалів $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ – при легуванні незначною кількістю алюмінію. Безбарвні кристали вихідного $KTi_2(PO_4)_3$ при цьому набувають

інтенсивного синьо-фіолетового забарвлення. Подальше підвищення вмісту алюмінію у структурі супроводжується поступовим знебарвленням кристалів [1].

Методом РФС було встановлено, що при легуванні вихідної матриці малим вмістом іонів Al^{3+} концентрація іонів K^{+} не збільшується, як очікувалося при $Al^{3+} + K^{+} \rightarrow Ti^{4+}$ -заміщенні, а навпаки – зменшується. На рис. 1 а-б наведено в РФС спектри K2p- і Al2p-рівнів, розкладені на компоненти.

Число компонент визначали кількістю можливих позицій іонів калію та алюмінію в матриці. З динаміки зміни вкладів компоненти ^1K К2р-спектрів зразків із $n=0$ та $n=0.11$ видно, що на початковому етапі легування ($n=0,11$) спостерігаємо зменшення вмісту калію в порожнинах I типу (рис. 1а).

З рис. 1б видно, що при $n=0,11$ вміст алюмінію ^1Al у порожнинах (рис. 1б, комп. ^1Al) у кілька разів перевищує вміст алюмінію $^*\text{Al}$ в октаедрах (рис. 1б, комп. $^*\text{Al}$), і корелює зі зменшенням кількості калію в порожнинах I типу (рис. 1а, $n = 0.11$ мас.%), що вказує на суттєве превалювання на початковому етапі легування ($n=0,11$) неосновного заміщення $\text{Al}^{3+} \rightarrow 3^1\text{K}^+$ над основним $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Ti}^{4+}$. При заміщенні $\text{Al}^{3+} \rightarrow 3^1\text{K}^+$ формується структура, в якій замість трьох раніше зайнятих катіоном K^+ порожнин одну порожнину займає Al^{3+} , а решта стають вакантними і, таким чином, позитивний заряд у катіонній підґратці стає дуже локалізованим. Отже, на початковому етапі легування алюміній бере участь у заповненні катіонної підґратки, займаючи в порожнинах позиції рухомого катіона ^1K , практично не заміщуючи титан в основному $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ структурному мотиві.

Внаслідок локалізації такого великого заряду в межах однієї порожнини та появи еквівалентної кількості вакантних порожнин, у структурі виникають напруження, які призводять до гомолітичного розриву зв'язку $\text{Ti}-\text{O}$ появою парамагнітних PO_4^{2-} та Ti^{3+} -центрів із забарвленням кристалу, тобто до локальних знижень заряду в основному $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3]$ структурному мотиві.

На початковому етапі легування ($n=0,11$ мас.%), внаслідок розміщення Al^{3+} тільки в порожнинах замість ^1K у структу-

рі $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Al}^{3+}$ утворюється впорядкована підґратка з регулярно розміщених в об'ємі дефектних областей, сформованих з асоціатів «порожнина з Al^{3+} – вакантні порожнини» та розташованих поруч PO_4^{2-} та Ti^{3+} -центрів.

Причиною регулярного розміщення на початковому етапі катіонів $^1\text{Al}^{3+}$ і, відповідно, дефектних областей може бути необхідність виконання умови мінімізації потенційної енергії ґратки (рис. 1в, ^1Al , ΔQ^+), чого можна досягнути через максимальне зближення структурних одиниць і що є можливим через локальний розрив частини зв'язків [8].

На другому етапі легування $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3:\text{Al}^{3+}$ алюмінієм після перевищення критичного вмісту в структурі асоціатів «порожнина з Al^{3+} – вакантні порожнини» домінуючим стає заміщення алюмінієм іонів титану в кисневих октаедрах. Так, на Al2р-спектрах (рис. 1б $n>0.11$) видно перерозподіл вмісту між ^1Al - та $^*\text{Al}$ -компонентами і зменшення вкладу комп. ^1Al . Водночас спостерігається зростання вмісту калію в порожнині I типу (рис. 1а, $n>0.11$), що є необхідним для компенсації різниці зарядів іонів Ti^{4+} і Al^{3+} . При $n>0,11$ мас.% домінуючим стає $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ -компенсаційний механізм.

На рис. 1в наведено графіки вмісту алюмінію в порожнинах (^1Al) та кисневих октаедрах ($^*\text{Al}$), загального вмісту калію (K), калію I та II типів (^1K та ^{11}K відповідно) залежно від загального вмісту алюмінію n у матриці. Видно, що при $n>0,11$ алюміній переважно входить у октаедри в позиції титану, тобто основний внесок у заповнення калієм порожнин обох типів починає давати $\text{Al}^{3+} + \text{K}^+ \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ -компенсаційний механізм

(*Al, К рис. 1в). Превалює зростання вмісту іонів *А в кисневих октаедрах і зростання вмісту всіх типів іонів калію (рис. 1в, $n > 0.11$), що супроводжується зростанням заряду катіонної та аніонної ґраток (рис. 1в, $n > 0.11$) і зменшенням забарвлення полікристалів. Таким чином, методами РФС та ЕПР встановлено, що процес легування матриці $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Al}^{3+}$ алюмінієм має початковий і основний етапи.

На початковому етапі за незначного вмісту Al^{3+} ($n=0,11$ мас.%) через появу асоціатів «порожнина з Al^{3+} – вакантні порожнини» в ґратці відбуваються значні просторові зміни кисневих порожнин, які сформовані іонами кисню PO_4 -тетраедрів та TiO_6 -октаедрів, що призводить до деформації розташованих поруч цих структурних елементів із гомолітичним розривом зв'язку Ti-O-P , появою парамагнітних центрів та, як наслідок, виникненням аномальних властивостей сполуки.

2. Кераміка $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,525})\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{n+}$

Цирконат-титанат свинцю $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) має широке використання і є відомим сегнето-електричним матеріалом. Кераміки цирконат-титанату свинцю мають структуру перовськіту, каркас сформовано з TiO_6 - та ZrO_6 -октаедрів, в кисневих порожнинах розташовані іони Pb^{2+} [2]. Методами РФС, ЕПР та ЯМР досліджували PZT кераміки $\text{Pb}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}(\text{Ti}_{0,475}\text{Zr}_{0,525})$, леговані $n \text{ Fe}_2\text{O}_3$. [2]. Було виявлено, що при вмісті заліза $n = 0,04$ мас.% відбувається зміна кристалічної структури, що супроводжується покращенням електрофізичних параметрів PZT п'єзокераміки [2].

Зразки було синтезовано подрібненням оксидних складових металів у кульовому

млині, їхнім подальшим відпалом, пресуванням і спіканням гранул $12 \text{ мм} \times 2 \text{ мм}$. На відміну від синтезу кристалів $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Al}^{3+}$ у розчині – розплаві, масообмін в керамічних композитах за цього синтезу є значно уповільненим.

У праці [2] встановлено, що в PZT у діапазоні 0–0,4 мас.% збільшення концентрації заліза призводить до спотворення кристалічної структури і зумовлює поліпшення електрофізичних параметрів п'єзокераміки. Це пов'язано з утворенням фази, яка має більш високу симетрію, але за високих концентрацій заліза ($> 0,4$ мас.%) це призводить до різкої деградації електрофізичних параметрів [2].

На рис. 2 а-б представлено РФС $\text{Ti } 2p_{3/2}$ та $\text{Fe } 2p_{3/2}$ – спектри титану та заліза при 0.04 мас.% (рис. 2а) та 1 мас.% (рис. 2 б). Енергії зв'язку компонент $\text{Ti } 2p_{3/2}$ -спектра: Ti^{2+} (Е зв.= 455,1 еВ), Ti^{3+} (Е зв.= 456,8 еВ) та Ti^{4+} (Е зв.= 457,9 еВ). Енергії зв'язку компонент $\text{Fe } 2p_{3/2}$ -спектра для $\text{Fe}^{2+}(\text{a})$ Е зв.= 706,8 еВ, для $\text{Fe}^{2+}(\text{a1})$ Е зв. = 707,8 еВ, що значно менше характерних значень Е зв. Fe^{2+} -станів. Це може бути зумовлено значною зміною координаційного оточення Fe^{2+} іонів у кисневих порожнинах. Також на спектрах присутні Fe^{2+} - та Fe^{3+} -стани заліза: Fe^{2+} (Е зв. = 709.5 еВ) та Fe^{3+} (Е зв. = 711,1 еВ). Комп. з Е зв.= 712,4 еВ пов'язана з Fe^{3+} -станими залишків прекурсора Fe_2O_3 . Особливості в області 714–719 еВ є сателітними вкладками Fe^{2+} - та Fe^{3+} -станів [9–11].

На $\text{Fe} 2p_{3/2}$ -спектрах (рис. 2а) наявні компоненти відповідають іонам заліза різних типів заміщення, водночас присутніх при $n=0.04$ мас. % та 1 мас. % . Це означає, що при $n=0.04$ мас вже відбуваються обидва типи легування.

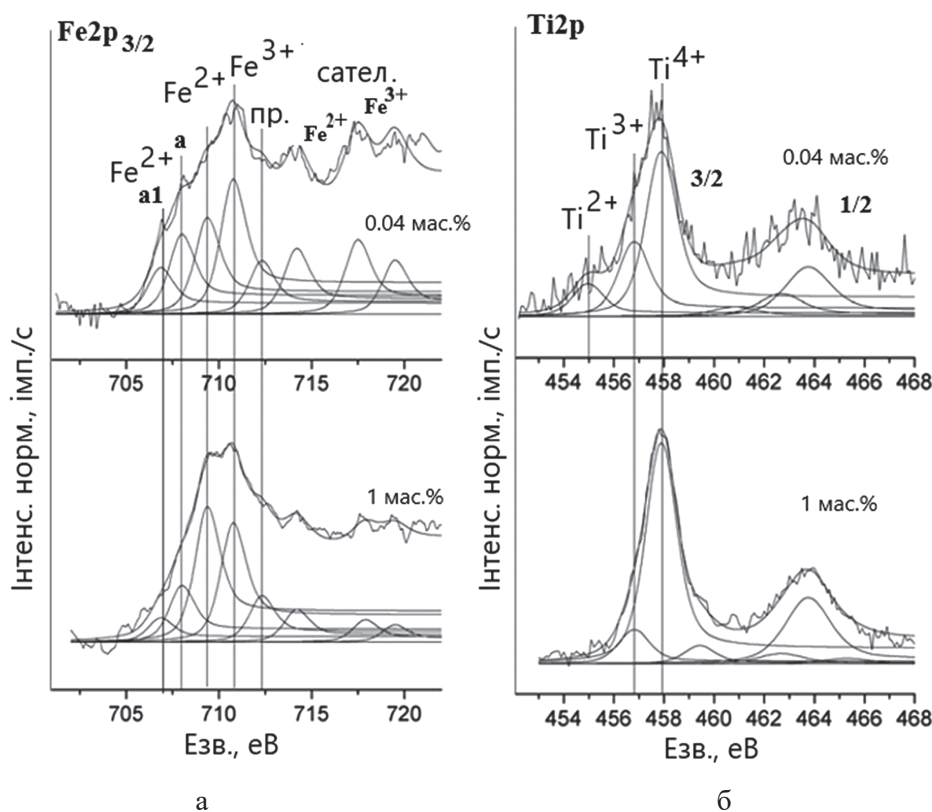
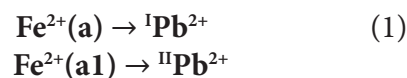


Рис. 2 а-б. РФС:Fe 2p_{3/2}-спектри Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O₃ + nFe₂O₃ (а) та Ti 2p_{3/2}-спектри Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O₃ + nFe₂O₃ (б)

Fig. 2 а -b. XRD spectra decomposed into components: Fe 2p_{3/2} spectra of Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O₃:Fe₂O₃ (a); Ti 2p_{3/2} spectra of Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O₃ + nFe₂O₃ (b).

На Fe2p_{3/2}-спектрах (рис. 2а) наявні компоненти відповідають іонам заліза різних типів заміщення, водночас присутніх при n=0.04 мас. % та 1 мас. %. Це означає, що при n=0.04 мас вже відбуваються обидва типи легування.

До першого, початкового етапу легування відносять домінуючі на Fe2p_{3/2}-спектрі зразка з n=0.04 мас. % (рис. 2а) вклади Fe²⁺(а)-, Fe²⁺(а1)-станів, які відповідають неосновному процесу заміщення (1) іонами Fe²⁺ заліза іонів Pb²⁺ у двох різних кристалографічних позиціях:



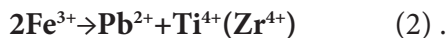
При цьому на Ti2p_{3/2}-спектрі з n=0.04 мас. % з'являються вклади Ti²⁺- та Ti³⁺-станів (рис. 2 б-в), які є ознакою появи внутрішніх напружень у ґратці – розриву Ti-O-зв'язку з викривленням частини TiO₆-октаєдрів.

Відношення інтегральних інтенсивностей Fe²⁺a / Fe²⁺a1 вказує на співвідношення вмісту іонів заліза в різних кристалографічних позиціях кисневих порожнин. Співвід-

ношення $(2\text{Ti}^{2+} + \text{Ti}^{3+}) / \text{Ti}^{4+}$ є відносною мірою локально розірваних Ti-O-зв'язків, поява яких зумовлена виникненням значних напружень у ґратці при заміщенні (1). Згідно [2], при легуванні в області малих значень n ($n=0.04$ мас.%) зафіксовано зростання в ґратці вкладу високосиметричної фази і покращення функціональних характеристик п'єзокераміки, що може бути пов'язано з формуванням підґратки Fe^{2+} у кристалічній структурі $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{n+}$.

При збільшенні вмісту легуючої домішки до $n=1$ мас.% вклади $\text{Fe}^{2+}(\text{a})$ -, $\text{Fe}^{2+}(\text{a1})$ -станів заліза на початковому етапі процесу заміщення (1) значно зменшуються.

На $\text{Fe}2p_{3/2}$ -спектрі зразка з $n=1$ мас.% (рис. 2а) вклад Fe^{3+} відповідає основному заміщенню, в якому два іони Fe^{3+} заліза заміщують сусідні Ti^{4+} -, Pb^{2+} -іони/ Zr^{4+} -, Pb^{2+} -іони зі збереженням балансу заряду:



При $n=1$ мас.% також зростає комп. Fe^{2+} , що відповідає процесу заміщення (3), який може бути необхідним для адаптації ґратки до змін у кисневих октаедрах:



Наявність тільки одного типу кисневих порожнин із катіоном Pb^{2+} може бути зумовленою структурними змінами при $n=1$ мас.% Fe_2O_3 .

На $\text{Ti}2p_{3/2}$ -спектрі зразка (рис. 2 б, $n=1$ мас. %) домінуючим вкладом у спектр є Ti^{4+} -стани TiO_6 – октаєдрів основного структурного мотиву, при цьому Ti^{2+} -стани зникають, а Ti^{3+} – значно зменшуються, що вказує на зникнення напружень у ґратці, характерних для початкового етапу легування.

При порівнянні між собою $\text{Fe} 2p_{3/2}$ -спекрів із вмістом заліза 0.04 мас% та 1 мас% видно, що вже на початковому етапі легування (рис. 2 а, $n=0.04$ мас.%) на спектрі $\text{Fe} 2p_{3/2}$ представлено всі наявні варіанти процесів заміщення (1), (2), (3) при легуванні залізом $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3$. Це вказує на те, що межею, після якої починає домінувати основний етап заміщення, є вміст заліза в зразку при $n < 0.04$ мас%.

Отримані для PZT кераміки дані корелюють із даними по $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ і підтверджують єдину природу процесів початкового етапу заміщення при легуванні металооксидних каркасних сполук та появу аномальних властивостей сполук.

Процес легування $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{n+}$ має два етапи. На початковому етапі за малого вмісту заліза заміщення катіонами Fe^{2+} катіонів свинцю в кисневих порожнинах спричиняє появу внутрішніх напружень у ґратці (Ti^{2+} -, Ti^{3+} -стани) та поліпшення електрофізичних параметрів п'єзокераміки [2]. При збільшенні вмісту заліза до $n=1$ мас. % внутрішні напруження зникають, натомість відбувається втрата електрофізичних властивостей кераміки.

Таким чином, методами РФС та ЕПР встановлено, що процеси легування матриць $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{Al}^{3+}$ та $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Ti}_{0.475}\text{Zr}_{0.525})\text{O}_3 \cdot \text{Fe}^{n+}$ мають початковий і основний етапи. На початковому етапі за незначного вмісту Al^{3+} ($n=0.11$ мас.%) та Fe^{n+} ($n=0.04$ мас.%) відбуваються значні зміни їхньої електронної і кристалічної структури через просторову деформацію кисневих порожнин, гомологічний розрив зв'язку $\text{M}^{n+}\text{-O}$ та появу парамагнітних центрів, що супроводжується появою аномальних властивостей сполук.

ВИСНОВКИ. Встановлено ефект аномального впливу малого вмісту легуючих домішок на електронну структуру та властивості металооксидних каркасних сполук, який зумовлений існуванням початкового етапу легування, на якому заміщення при легуванні відбувається неосновним способом через селективне заповнення катіонами M^{n+} позицій катіонів A^{p+} у кисневих порожнинах: $M^{n+} \rightarrow A^{p+}$ утворенням M^{n+} підґратки в основній структурі матриці. В результаті, за рахунок викривлення основних структурних елементів ґратки, в каркасних сполуках виникають аномальні фізико-хімічні властивості. За подальшого збільшення вмісту легуючої домішки домінуючим стає основний спосіб заміщення катіонами M^{n+} позицій катіонів N^{k+} у кисневих октаедрах: $M^{n+} \rightarrow N^{k+}$, що супроводжується зникненням внутрішніх напружень та втратою аномальних властивостей сполук.

Ефект появи аномальних властивостей металооксидних каркасних сполук при їхньому легуванні незначною кількістю легуючої домішки може бути застосовано для широкого кола металооксидних каркасних матриць із люмінісцентними, магнітними, каталітичними, іонними, п'єзо- та сегнетоелектричними властивостями.



Дослідження виконано за підтримки наукової роботи 327 Е (Державний реєстраційний №: 0123U100603).

EFFECT OF THE APPEARANCE OF ANOMALOUS PROPERTIES OF METALOXIDE FRAMEWORK COMPOUNDS DURING THEIR DOPING IN THE REGION OF LOW ALLOYING IMPURITY CONTENT.

O.M. Korduban¹, V.V. Trachevsky²

¹*V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
32/34 Academic Palladin Avenue,
03141 Kyiv, Ukraine;*

²*Technical Center of the National Academy of Sciences of Ukraine,
Pokrovska St., 13, 04070 Kyiv, Ukraine*

* e-mail: omkord@nas.gov.ua

Abstract. Using the example of phosphate $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ and ceramics $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Ti_{0.475}Zr_{0.525}):Fe_2O_3$, the existence of the effect of the appearance of anomalous properties of oxide framework compounds upon their doping in the region of low doping impurity content was confirmed for the first time. The effect of the appearance of anomalous physicochemical properties in oxide framework compounds is due to the existence of the initial doping stage in the region of low n content, at which substitution during doping occurs in a non-major way due to the selective filling of the positions of the A^{p+} cations in oxygen cavities with M^{n+} cations: $M^{n+} \rightarrow A^{p+}$ and the formation of a M^{n+} sublattice in the main structure. As a result, due to the occurrence of internal stresses and distortion of the structural elements of the lattice in the framework compounds, anomalous physicochemical properties arise. With a further increase in the content of the alloying element, the main method

of replacing the positions of N^{k+} cations in the oxygen octahedra with M^{n+} cations becomes dominant: $M^{n+} \rightarrow N^{k+}$, which is accompanied by the disappearance of internal stresses and the loss of anomalous properties of the compounds. The effect can be applied in practice for a wide range of oxide framework matrices with luminescent, magnetic, catalytic, ionic, piezoelectric, and ferroelectric properties. The effect of the anomalous influence of trace doping impurities on the electronic structure and properties of $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ crystals and piezoceramics $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525}):Fe_2O_3$ was first established by the methods of XPS and EPR. The dynamics of the change of Ti^{3+} -, Ti^{4+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, states of $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525}):Fe_2O_3$ and Ti^{3+} -, Ti^{4+} -, Al^{3+} -, K^{+} -, $^{II}K^{+}$ - states of $KTi_2(PO_4)_3:Al^{3+}$ are compared in the work [1]. A feature of the initial stage of doping is a significant change in the electronic structure of the compounds. The increase in lattice stresses during doping causes homolytic cleavage of the Ti - O bond with the formation of two types of paramagnetic centers: the radical anion PO_4^{2-} and the cation Ti^{3+} . Synthesis in a narrow concentration range of the first stage is a difficult task. With a low content of the alloying element M^{n+} , its local concentrations in a viscous melt solution can differ significantly. This is manifested by a change in the properties of the synthesized compounds due to the inclusion of the main substitution mechanism during doping, i.e. the appearance of aluminum ions in titanium positions. Therefore, the formation of an ideal M^{n+} sublattice at the first stage of doping is limited by the processes of distribution of M^{n+} ions in the volume of the melt solution. In the literature, the effect of the appearance of anomalous properties of metal oxide framework

compounds upon their doping in the region of low dopant content is absent, and the doping process is still considered as having only one general stage of compensatory substitution $M^{n+} + (m-n)A^{+} \rightarrow M^{m+}$.

Keywords: XPS, $KTi_2(PO_4)_3$, metaloxide framework compounds, $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Ti_{0,475}Zr_{0,525})O_3$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shpak A.P., Korduban A.M., Trachevskii V.V., Slobodyanik N.S. Conservatism of the $KTi_2(PO_4)_3 : Al^{3+}$ Phosphate Crystal Lattice. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2000. **36**. P. 241–253.
<https://doi.org/10.1023/A:1005235726939>
2. Bykov I., Zagorodniy Y., Yurchenko L., Korduban A., Nejezhchleb K., Trachevsky V., Dimza V., Jastrabik L., Dejneka A. Using the methods of radiospectroscopy (EPR, NMR) to study the nature of the defect structure of solid solutions based on lead zirconate titanate (PZT). *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 2014. **61**(8). P. 1379–1385.
3. Sadhasivam S., Manivel P., Jeganathan K., Jayasankar C.K., Rajesh N.P. Bright blue cooperative upconversion emission of Yb^{3+} from langbeinite $K_2Ti_{1,887}Yb_{0,113}(PO_4)_3$ single crystal. *Materials Letters*. v. 2017. **188**. P. 399–402.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.091>
4. Roy A., Healey C.P., Larm N. E. et al. The Huge Role of Tiny Impurities in Nanoscale Synthesis. *ACS Nanosci. Au*. 2024. **4**(3). P.176–193.
doi: 10.1021/acsnanoscienceau.3c00056
5. Capellades G., Bonsu J.O., Myerson A.S. Impurity incorporation in solution crystallization: diagnosis, prevention, and control. *Cryst Eng Comm*. 2022. **24**. P. 1989–2001.
DOI:10.1039/D1CE01721G
6. Roth M., Tseitlin M., Angert N. Composition-dependent electro-optic and nonlinear

- optical properties of KTP-family crystals. *Optical Materials*. 2006. **28**: P. 71–76.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346705001527>
7. Moniri S., Xiao X. & Shahani, A.J. The mechanism of eutectic modification by trace impurities. *Sci Rep*. 2019. **9**. P. 3381.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40455-3>
 8. А. Келли, Г. Гровс. / Кристаллография и дефекты в кристаллах / М.: Мир. 1974. 496 с.
 9. Chou C.Y., Loiland J.A., Lobo R.F. Reverse Water-Gas Shift Iron Catalyst Derived from Magnetite. *Catalysts*. 2019. **9**. P. 773.
doi:10.3390/catal9090773
www.mdpi.com/journal/catalysts
 10. The International XPS Database of XPS Reference Spectra <https://xpsdatabase.net>
 11. Briggs D., Seach M.P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester. New York, John Wiley & Sons Ltd. 1983.
 3. Sadhasivam S., Manivel P., Jeganathan K., Jayasankar C.K., Rajesh N.P. Bright blue cooperative upconversion emission of Yb³⁺ from langbeinite K₂Ti_{1.887}Yb_{0.113}(PO₄)₃ single crystal. *Materials Letters*. v. 2017. **188**: 399–402.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.091>
 4. Roy A., Healey C.P., Larm N. E. et al. The Huge Role of Tiny Impurities in Nanoscale Synthesis. *ACS Nanosci. Au*. 2024. **4**(3): 176–193.
doi: 10.1021/acsnanoscienceau.3c00056
 5. Capellades G., Bonsu J.O., Myerson A.S. Impurity incorporation in solution crystallization: diagnosis, prevention, and control. *Cryst Eng Comm*. 2022. **24**: P. 1989–2001.
DOI:10.1039/D1CE01721G
 6. Roth M., Tseitlin M., Angert N. Composition-dependent electro-optic and nonlinear optical properties of KTP-family crystals. *Optical Materials*. 2006. **28**: 71–76.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346705001527>
 7. Moniri S., Xiao X. & Shahani, A.J. The mechanism of eutectic modification by trace impurities. *Sci Rep*. 2019. **9**: P. 3381.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-40455-3>
 8. Kelli A., Grovs G. Kristallografija i defekty v kristallah. M.: Mir 1974. 496 p.
 9. Chou C.Y., Loiland J.A., Lobo R.F. Reverse Water-Gas Shift Iron Catalyst Derived from Magnetite. *Catalysts*. 2019. **9**: 773.
doi:10.3390/catal9090773
www.mdpi.com/journal/catalysts
 10. The International XPS Database of XPS Reference Spectra <https://xpsdatabase.net>
 11. Briggs D., Seach M.P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chichester. New York, John Wiley & Sons Ltd.: 1983.

REFERENCES

1. Shpak A.P., Korduban A.M., Trachevskii V.V., Slobodyanik N.S. Conservatism of the KTi₂(PO₄)₃ : Al³⁺ Phosphate Crystal Lattice. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2000. **36**: 241–253.
<https://doi.org/10.1023/A:1005235726939>
2. Bykov I., Zagorodniy Y., Yurchenko L., Korduban A., Nejezchleb K., Trachevsky V., Dimza V., Jastrabik L., Dejneka A. Using the methods of radiospectroscopy (EPR, NMR) to study the nature of the defect structure of solid solutions based on lead zirconate titanate (PZT). *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. 2014. **61**(8): 1379–1385.

Стаття надійшла 15.01.2025.