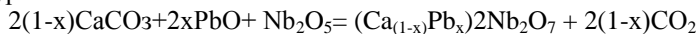


Синтез свинецсодержащих твердых растворов проводили при ступенчатом повышении температуры по реакциям, которые можно описать уравнением:



Образцы прокаливались в интервале температур: 500-1300 °С. Продолжительность каждой стадии около 6 ч., общее время отжига составило 50 часов.

Для идентификации фаз проводился РФА на дифрактометре ДРОН-2. В составах с $x=0; 0,2$ основной фазой является твердый раствор на основе $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ со структурой слоистого перовскита. Оба данных образца содержат примесные фазы CaNb_2O_6 и $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$. Вероятно повышение температуры на заключительной стадии синтеза позволит получить однофазные образцы, т.к. взаимодействие $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ и CaNb_2O_6 приводит к образованию фазы $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Это согласуется с диаграммой состояния системы $\text{CaO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$.

Для образцов с высоким содержанием свинца ($x=0,6; 1,0$) получить твердый раствор со структурой слоистого перовскита не удалось. Основной фазой в образцах является твердый раствор на основе CaNb_2O_6 .

Изучены ИК спектры твердых растворов с использованием метода ИК Фурье спектрометра NICOLET 6700 фирмы “Thermo”.

На основе исследуемых ниобатов сконструированы пленочные электроды с твердым контактом (инертная матрица – полистирол, полиметилметакрилат).

Определены основные электрохимические характеристики ионселективных электродов: крутизна и область линейности электродной функции, время отклика, рабочая область рН.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{PbS}_y\text{Se}_{1-y}$ ПРИ СООСЖДЕНИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Катышева А.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.

Уральский государственный технический университет – УПИ имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002 г. Екатеринбург, ул. Мира 19

Большой интерес с точки зрения практического применения в элементах современной электроники представляют твердые растворы замещения (ТРЗ) в системе PbS-PbSe , характеризующие широким диапазоном спектральной чувствительности (0,4- 6 мкм).

Особую привлекательность в получении халькогенидных пленок имеет метод химического осаждения из водных сред, отличающийся высокой производительностью, экономичностью, простотой технологического оформления в сравнении с известными способами синтеза.

Рассмотрим потенциальную возможность образования ТРЗ в системе PbS-PbSe. Из фазовой диаграммы системы PbS-PbSe [1] видно, что взаимная растворимость PbS и PbSe является неограниченной, следовательно, существует возможность формирования непрерывного ряда ТРЗ PbS_ySe_{1-y} с переменным составом ($0 \leq y \leq 1$). Сера и селен являются изоморфными элементами, различие радиусов ионов S^{2-} и Se^{2-} составляет 6 %-9,8 % в зависимости от взятой системы ионных радиусов. Как сульфид, так и селенид свинца кристаллизуются в решетке B1 (тип NaCl, пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Приведенный в статье [2] расчет концентрационной зависимости относительной интегральной молярной свободной энергии Гиббса для системы PbS-PbSe показал, что ТРЗ в этой системе устойчив вплоть до температуры 273 К.

Необходимым условием для получения ТРЗ PbS_ySe_{1-y} при гидрохимическом синтезе является также совмещение областей образования сульфида и селенида свинца. Для определения областей совместного осаждения PbS и PbSe был проведен анализ ионных равновесий, устанавливающихся в реакционной смеси, с учетом известных термодинамических констант по методике, описанной в [3]. В основе данного анализа лежит положение об обратимом характере гидролиза тиомочевины и селеномочевины.

Расчет проводился для цитратно-аммиачной реакционной смеси при температуре 298 К. В качестве халькогенизатора были приняты тиомочевина для PbS и селеномочевина для PbSe.

По результатам проведенных расчетов определено, что совместное осаждение PbS и PbSe возможно при $pH > 7,5$, оптимальное значение для синтеза $pH = 12,5 - 12,9$.

В выбранных условиях были получены зеркальные тонкие пленки серого цвета. Установлено, что с увеличением концентрации селеномочевины в реакционной смеси уменьшается толщина и темновое сопротивление пленок.

1. Вольхов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. О взаимодействии халькогенидов германия, олова и свинца в квазибинарных системах // Неорганические материалы 2006, т.42, № 6, с. 662 -671.

2. Сушкова Т.П., Семенова Г.В., Стрыгина Е.В. Термодинамическая оценка стабильности твердых растворов на основе халькогенидов свинца // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2004. №1. с. 94-100.

3. В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.И. Иванов. Расчет условий образования твердой фазы халькогенидов металлов при гидрохимическом осаждении // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. № 4. с. 374-380.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ



Кашипова А.С. ⁽¹⁾, *Марков А.А.* ⁽²⁾, *Патракеев М.В.* ⁽²⁾

⁽¹⁾ Уральский государственный университет

620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

⁽²⁾ Институт химии твердого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

Перовскитоподобные ферриты лантана-стронция с общей формулой $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ обладают значительной кислородной нестехиометрией и демонстрируют высокие значения кислород-ионной и электронной проводимости. Наличие смешанной проводимости делает эти ферриты привлекательными для применения в качестве материалов кислородных мембран. Увеличение содержания стронция при малых значениях y приводит к росту концентрации кислородных вакансий и повышению ионной проводимости. При $y > 0.5$ процессы упорядочения вакансий начинают оказывать негативное влияние на параметры кислородного транспорта и приводят к фазовым переходам. Так феррит $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$ в восстановительных условиях формирует вакансионно-упорядоченную структуру, в которой плоскости железо-кислородных октаэдров (О) и железо-кислородных тетраэдров (Т) упорядочиваются в последовательности ...ТООТОО... [1]. На примере $\text{SrFe}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-\delta}$ показано, что частичное замещение железа на ванадий позволяет подавить формирование вакансионно-упорядоченной структуры орторомбического браунмиллерита [2]. Ванадий оказывает заметное влияние на структуру уже при низких концентрациях, начиная с $x=0.03$. Согласно работе [2], ванадий способствует формированию микродоменной структуры феррита с характерным размером домена ~20 нм. Такая микроструктура может обеспечивать ускорение ионного транспорта благодаря значимому вкладу в перенос междоменных границ [3].