

УДК 548.571

ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ **К.Е. Коржнева^{1,2†}, Л.И. Исаенко^{1,2}, А.П. Елисеев^{1,2}, А.А. Голошумова^{1,2},
А.Ю. Тарасова^{1,2}, М.С. Молокеев^{3,4}**

†ksenia_korzheva@mail.ru

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, 630090, Новосибирск, Россия²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Академика Коптюга, 3, 630090, Новосибирск, Россия³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, ул. Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036, Россия⁴Дальневосточный государственный университет путей сообщения, ул. Серышева, 47, 680021, Хабаровск, Россия

При исследовании системы $Pb(NO_3)_2$ – $Ba(NO_3)_2$ – H_2O впервые были получены соединения состава $Pb_{0,75}Ba_{0,25}(NO_3)_2$, $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$, $Ba_{0,58}Pb_{0,42}(NO_3)_2$, $Ba_{0,73}Pb_{0,27}(NO_3)_2$. Кристаллы выращивали из водных растворов с разным соотношением $Pb(NO_3)_2$ к $Ba(NO_3)_2$. Во всех поставленных экспериментах рост осуществлялся путем медленного охлаждения со скоростью $1^\circ C/сутки$ в диапазоне температур $75 - 45^\circ C$. С помощью рентгенофазового анализа на базе экспериментальных данных была построена часть фазовой диаграммы системы $Pb(NO_3)_2$ – $Ba(NO_3)_2$ – H_2O и выделены поля кристаллизации $Ba(NO_3)_2$ и непрерывного ряда твердых растворов состава $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$. Выращенные кристаллы исследовали с помощью рентгенофазового анализа, и для полученных рентгенограмм делали уточнение методом Ритвельда. Все пики на рентгенограммах были проиндексированы кубической centrosимметричной структурой (Pa-3) с параметрами, близкими к $Ba(NO_3)_2$. При взаимодействии простых соединений нитрата свинца и бария образуется ряд твердых растворов с постепенным увеличением объема и параметров ячейки от чистого нитрата свинца к чистому нитрату бария. Данная структура также характеризуется одинаковым координационным числом катионов 12, разными ионными радиусами Pb 1.49, Ba 1.61, а также одним видом равностороннего NO_3 треугольника с углами 60° и длинами связей от 2,1078 до 2,1597. Кристалл $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ прозрачен в диапазоне 0,304–3,5 микрон. Была проведена оценка ширины запрещенной зоны, которая составила 3,81 и 3,88 эВ при 300 и 80 К, соответственно.

Ключевые слова: рост из водных растворов, твердый раствор состава $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$, рентгенофазовый анализ, метод Ритвельда.

STUDIES OF SOLID SOLUTIONS OF THE COMPOSITION $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ **K.E. Korzhneva^{1,2†}, L.I. Isaenko^{1,2}, A.P. Elisseev^{1,2}, A.A. Goloshumova^{1,2},
A.Yu. Tarasova^{1,2}, M.S. Molocheev^{3,4}**

†ksenia_korzheva@mail.ru

¹Novosibirsk State University, Pirogova Str., 2, Novosibirsk, 630090, Russia²The V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Akademika Koptuyga Pr., 3, Novosibirsk, 630090, Russia³Kirensky Institute of Physics SB RAS, Akademgorodok Str., 50, bil. 38, Krasnoyarsk, 660036, Russia⁴Far Eastern State Transport University, Serysheva Str., 47, Khabarovsk, 680021, Russia

During the present study of $Pb(NO_3)_2$ – $Ba(NO_3)_2$ – H_2O system $Pb_{0,75}Ba_{0,25}(NO_3)_2$, $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$, $Ba_{0,58}Pb_{0,42}(NO_3)_2$, $Ba_{0,73}Pb_{0,27}(NO_3)_2$ compounds were obtained for the first time. The crystals were grown from aqueous solutions with different ratios of $Pb(NO_3)_2$ to $Ba(NO_3)_2$. The growth was carried out by slow cooling at a rate of $1^\circ/day$ in the temperature range of $75-45^\circ C$ in all experiments. Using x-ray diffraction phase analysis part of $Pb(NO_3)_2$ – $Ba(NO_3)_2$ – H_2O phase diagram was built and the crystallization fields of $Ba(NO_3)_2$ and a continuous series of $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ solid solutions were selected on the basis of the experimental data. The grown crystals were investigated by x-ray phase analysis and the obtained x-ray diffraction patterns were refined by the Rietveld method. All peaks in patterns were indexed by a cubic centrosymmetric structure (Pa-3) with parameters close to $Ba(NO_3)_2$. The interaction of simple compounds of lead and barium nitrates produces a number of solid solutions with a gradual increase in the volume and parameters of the unit cell from pure lead nitrate to pure barium nitrate. Their structure is characterized by the same coordination number (12) for cations with different radii: Pb^{2+} (1.49), Ba^{2+} (1.61), as well as one kind of equilateral NO_3 triangle with angles of 60° and bond lengths from 2.1078 to 2.197 Å. $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ crystal is transparent in the range of 0,304–3,5 microns. The band gap was estimated as 3.81 and 3.88 eV at 300 and 80 K, respectively.

Keywords: crystal growth from aqueous solution, solid solution of $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$, powder X-ray diffraction analysis, Rietveld method.

Введение

С развитием высоких технологий все больше возрастает потребность в высокоэффективных кристаллических функциональных материалах. Поэтому разработка принципов и алгоритмов поиска таких соединений является важной и актуальной задачей. Известно, что нитраты характеризуются устойчивостью NO_3 группы в отличие от карбонатов и боратов, которые формируют разнообразные кольца и цепи. Поэтому в образовании новых соединений двойных нитратов основную роль играют радиусы и валентности катионов, которые по-разному влияют на структурные мотивы и свойства соединений. В этой системе известно большое количество соединений с катионами, имеющими разные радиусы и валентности [1, 2]. Для фундаментальных задач интересны исследования новых систем, где дизайн структуры по катиону даст возможность изучать новые соединения и получать функциональные материалы с заданными свойствами.

Согласно Mc. Murdie [3], в системе $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ найдены соединения состава $Pb_{0,67}Ba_{0,33}(NO_3)_2$ и $Pb_{0,33}Ba_{0,67}(NO_3)_2$, которые обладают кубической нецентросимметричной структурой ($P2_13$), а по данным Shtukenberg A.G. [4] существует твердый раствор состава $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ с тригональной центросимметричной структурой ($R-3$). Для того чтобы изучить влияние двухвалентных катионов на структуру сложного соединения и определить, какой структурой обладает ряд твердых растворов состава $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$, было проведено исследование условий образования этих соединений из водных растворов, их структуры, спектра пропускания и ширины запрещенной зоны.

1. Техника эксперимента

В ходе исследования на полученных кристаллах был сделан рентгенофазовый анализ и сняты спектры оптического пропускания. Для спектроскопических работ были подготовлены пластинки кристаллов, выращенных из водных растворов. Порошковые рентгенограммы были сняты при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, используя линейный детектор VANTEC и $Cu-K\alpha$ излучение. Интервал углов 2θ был выбран 5-

70°, шаг 0,016°, экспозиция на каждом шаге 1 сек. Уточнение Ритвельда проведено при помощи программы Topas 4.2 [5] и Topas 3 [6]. Спектры оптического пропускания измерены при 300 К и 80 К с помощью спектрофотометра PC 2501 фирмы Shimadzu в УФ-видимом-ближнем ИК диапазоне.

2. Результаты и обсуждения

При выращивании кристаллов $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ было поставлено несколько серий экспериментов, в которых соотношение $Pb(NO_3)_2:Ba(NO_3)_2$ составляло 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6 и 3:7. Все эксперименты проходили в одинаковых условиях в водных растворах. Выращивание кристаллов проводили в водном кристаллизаторе, смешивая порошки $Pb(NO_3)_2$ и $Ba(NO_3)_2$ в определенных соотношениях, растворяя их в воде при температуре 75°C. Во всех поставленных экспериментах рост осуществлялся путем медленного охлаждения со скоростью 1°C/сутки в диапазоне температур 75-45°C при малом испарении. Кристаллы размером от 0,2 до 1 см были получены после месяца роста.

Выращенные кристаллы исследовали с помощью рентгенофазового анализа и делали уточнение структур методом Ритвельда. Все пики на рентгенограммах были проиндексированы кубической ячейкой ($Pa-3$) с параметрами, близкими к $Ba(NO_3)_2$ [7], поэтому эта кристаллическая структура была взята за исходную модель для уточнения методом Ритвельда. Положение Ba в структуре было занято ионами Pb^{2+} и Ba^{2+} , а отношение $(Pb)/(Ba)$ уточнено с линейным ограничением $(Pb)+(Ba) = 1$. Уточнения были стабильными и давали низкие R-факторы (таблица 1). В результате было выявлено, что все выращенные кристаллы имеют различную стехиометрическую формулу, которая не встречалась до этого в литературных данных. Стехиометрическая формула кристаллов составляла при соотношении $Pb(NO_3)_2$ к $Ba(NO_3)_2$: 8:2 – $Pb_{0,75}Ba_{0,25}(NO_3)_2$; 7:3 – $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$; 6:4 – $Ba_{0,58}Pb_{0,42}(NO_3)_2$; 5:5 – $Ba_{0,73}Pb_{0,27}(NO_3)_2$. А при соотношении 4:6 и 3:7 уже образуется чистый нитрат бария.

Таблица 1. Основные результаты уточнения Ритвельда для кристаллов состава $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$

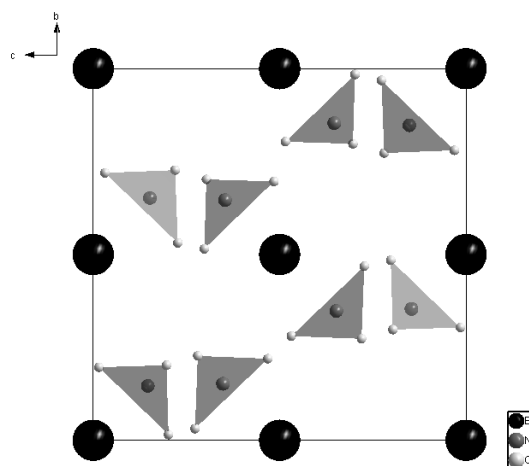
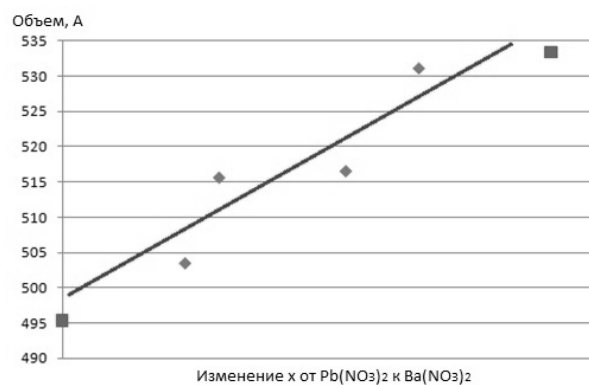
Соединение	$Pb_{0,75}Ba_{0,25}(NO_3)_2$	$Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$	$Pb_{0,42}Ba_{0,58}(NO_3)_2$	$Pb_{0,27}Ba_{0,73}(NO_3)_2$
Пространственная группа	Pa-3	Pa-3	Pa-3	Pa-3
a, Å	7,955	8,019	8,023	8,098
V, Å ³	503,390	515,570	516,490	531,120
Rwp, %	8,811	5,480	5,570	5,568
Rp, %	6,824	5,070	4,280	4,282
χ^2	2,743	2,560	3,650	3,652
Rb, %	3,346	2,030	1,720	1,715

Полученные кристаллы из ряда $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ имеют кубическую структуру (Pa-3) с параметрами ячейки *a* от 7,955 до 8,098 Å, объемом от 503,39 до 531,12 Å³ (рис.1). Длины связей N-O и O-O варьируют от 1,2228 до 1,306 Å, от 2,1078 до 2,2585 Å, соответственно. (Pb/Ba) занимают две неэквивалентные позиции и находятся в углах решетки, размножаясь элементами симметрии. При этом расстояния (Ba/Pb)–O незначительно изменяются. Каждая элементарная ячейка содержит восемь NO₃ треугольников и девять атомов (Pb/Ba). На рис.2 изображено изменение объема ячейки в ряду $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ (ромбы). Квадратами указан объем $Pb(NO_3)_2$ (слева) и $Ba(NO_3)_2$ (справа).

При сравнении выращенных кристаллов из ряда $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ с чистыми $Ba(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ наблюдается постепенное увеличение параметров ячейки *a* и объема *V* в ряду от $Pb(NO_3)_2$ до $Ba(NO_3)_2$. Угол O-O-O в треугольнике NO₃ равен 60°. Таким образом, при взаимодействиях простых соединений нитрата свинца и бария образуется ряд твердых растворов с постепенным увеличением объема и параметров ячейки от чистого нитрата свинца к чистому нитрату бария. В данном ряду все структуры строятся на основании структуры нитрата бария и имеют одинаковое строение, в котором свинец встраивается в позиции бария. Данная структура также характеризуется одинаковым координационным числом катионов 12 и одним видом равностороннего NO₃ треугольника с углами 60° и длинами связей от 2,1078 Å до 2,1597 Å. В результате были получены кристаллы со структурой, отличной от приведенных в литературных данных [3, 4].

С помощью рентгенофазового анализа на базе экспериментальных данных (6 точек) была построена часть фазовой диаграммы системы $Pb(NO_3)_2$ – $Ba(NO_3)_2$ –H₂O для температуры 60 °С (рис.3). Точкой e1 обозначена эвтектика в про-

стой системе $Ba(NO_3)_2$ –H₂O. В данной диаграмме можно выделить несколько полей кристаллизации: в первом поле (рис.3 слева, светлые линии) кристаллизуются только кристаллы $Ba(NO_3)_2$, во втором поле (рис.3 справа, темные линии) кристаллизуется твердый раствор состава $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$. Поле, которое расположено выше – это поле изменения состава раствора по мере изменения концентрации компонентов.

Рис.1. Структура кристаллов состава $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$ Рис.2. Изменение объема ячейки в ряду твердого раствора $Pb_{1-x}Ba_x(NO_3)_2$

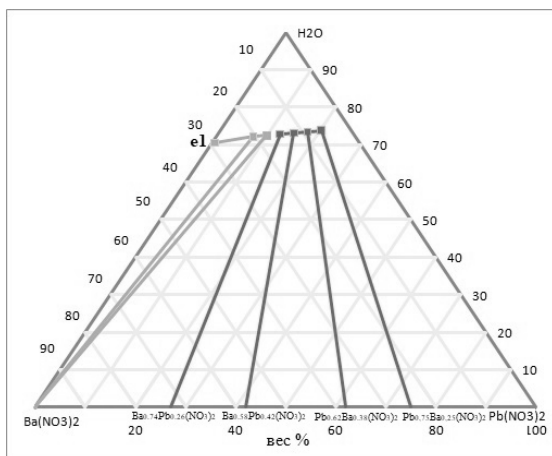


Рис.3. Фазовая диаграмма системы $Pb(NO_3)_2$ - $Ba(NO_3)_2$ - H_2O при $60^\circ C$

Для того чтобы охарактеризовать данный материал, были измерены спектры пропускания и ширина запрещенной зоны, а также зависимость ширины запрещенной зоны от температуры. На рис.4 показаны спектры пропускания

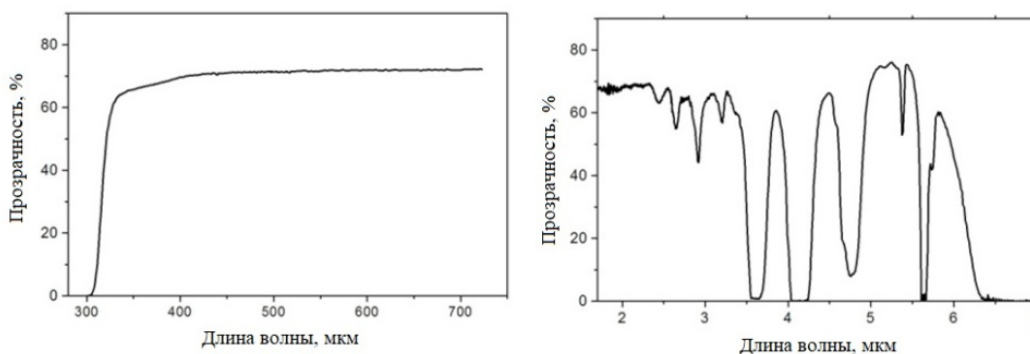


Рис.4. Спектр пропускания в УФ видимом – ближнем ИК диапазоне для $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ при 300 К

Энергетическая запрещенная зона полупроводников имеет тенденцию к уменьшению при увеличении температуры. Это поведение может быть лучше понято, если учесть, что межатомное расстояние увеличивается, когда амплитуда колебаний атомов увеличивается из-за увеличения тепловой энергии. Этот эффект количественно определяется коэффициентом линейного расширения материала. Увеличение межатомного расстояния уменьшает потенциал, наблюдаемый электронами в материале, что, в свою очередь, уменьшает размер энергетической запрещенной зоны. С увеличением температуры от 80 до 300 К ширина запрещенной зоны для $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ сдвигается на 0,07 эВ к низким энергиям: такое смещение типично для широкозонных диэлектриков [9].

при комнатной температуре для кристаллов $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ (полированных пластинок толщиной 0,45 мм). При комнатной температуре этот образец прозрачен в диапазоне 0,304-3,5 микрон. Для того чтобы точно определить ширину запрещенной зоны, были измерены спектры пропускания для пластинки $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ толщиной 450 микрон при различной температуре: при 80 и 300 К, а также при 12 различных температурах в промежуточной области. Анализ формы края фундаментального поглощения показал, что возможна линейная аппроксимация для кривой в координатах $(\alpha hv)^{0.5}$ как функция от энергии фотона hv , что соответствует случаю непрямых электронных переходов зона-зона (рис.5) [8]. Экстраполяция линейной части до пересечения с осью абсцисс $\alpha(hv)=0$ дает значения $E_g = 3,81$ и 3,88 эВ для 300 и 80 К, соответственно.

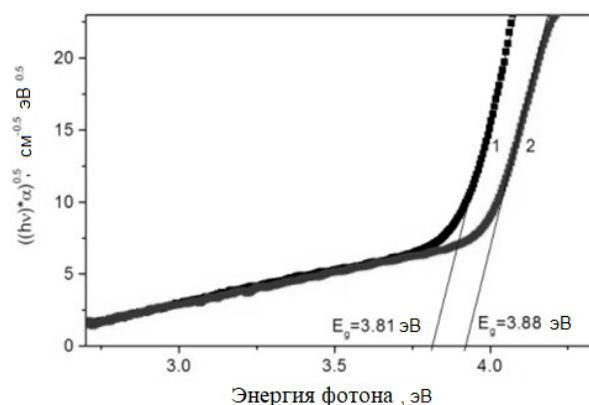


Рис.5. График Таука: спектры поглощения для $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ вблизи края основного поглощения в координатах $(\alpha \cdot hv)^{0.5} = f(hv)$ при 300 (1) и 80 К (2). Это случай непрямых разрешенных переходов между параболическими полосами. Даны значения E_g

Температурная зависимость для ширины запрещенной зоны E_g в $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ показана на рис.6. Энергии соответствовали уравнению Варшни [10, 11], которое является общим эмпирическим подходом для температурной зависимости энергии полупроводниковой зоны и выглядит следующим образом:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha T^2 / (T + \beta),$$

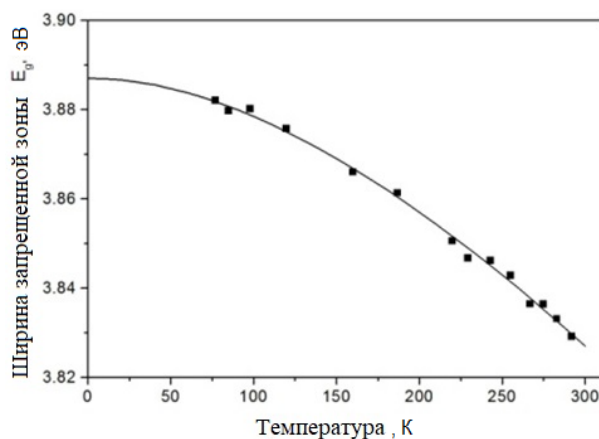


Рис.6. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны E_g для $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$

Таблица 2. Значения параметров для моделирования энергий запрещенной зоны

	Ge [10]	Si [10]	GaAs [11]	LiSe [12]	LGGSe [13]
$E_g(0)$, эВ	0.7437	1.166	1.519	3.07	2.64
α , эВ/К	4.77×10^{-4}	4.73×10^{-4}	5.41×10^{-4}	0.99×10^{-3}	1.9×10^{-3}
T, К	235	636	204	245	280

Заключение

В результате проведенных исследований впервые были получены прозрачные кристаллы $Pb_{0,75}Ba_{0,25}(NO_3)_2$, $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$, $Ba_{0,58}Pb_{0,42}(NO_3)_2$, $Ba_{0,73}Pb_{0,27}(NO_3)_2$. Все пики на рентгенограммах этих соединений были проиндексированы кубической ячейкой (Pa-3) с параметрами, близкими к $Ba(NO_3)_2$. В структуре соединений каждая элементарная ячейка содержит восемь NO_3 треугольников и девять атомов (Pb/Ba), занимающих одинаковые позиции. При сравнении полученных кристаллов с чистыми $Ba(NO_3)_2$ и $Pb(NO_3)_2$ наблюдается постепенное увеличение параметров ячейки a и объема V . Была построена часть фазовой диаграммы системы $Pb(NO_3)_2$ – $Ba(NO_3)_2$ – H_2O . Соединение $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ прозрачно в диапазоне 0,304–3,5 микрон и обладает шириной запрещенной зоны 3,88 эВ.

Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330 - 2016 - 0008 и

где $E_g(0)$ – значение запрещенной зоны при 0 К, α и β – параметры фитинга Варшни, характерные для данного материала. Эти параметры фитинга перечислены для германия, кремния, арсенида галлия, LiSe и LGGSe в таблице 2. Для $Pb_{0,68}Ba_{0,32}(NO_3)_2$ $E_g(0)$ составляет 3,887 эВ при 0 К, тогда как параметры $\alpha = 6 \times 10^{-4}$ эВ/К и $\beta = 600$ К. Эти значения очень близки к значениям для некоторых других материалов (таблица 2).

при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-32-00359).

Список используемой литературы

1. Isaenko L.I., Korzhneva K.E., Goryainov S.V, et. al. Structural, optical and electronic properties of $K_2Ba(NO_3)_4$ crystal // Physica B: Condensed Matter. – 2018. – No.531. – P. 149–158.
2. Guohong Zou, Chensheng Lin, et. al. $Rb_2Na(NO_3)_3$: A Congruently Melting UV-NLO Crystal with a Very Strong Second Harmonic Generation Response // Crystals. – 2016. – V.6. – P. 42.
3. McMurdie H.F., Morris M.C., et. al. Standard X-ray Diffraction Powder Pattern. Monograph. – Institute for Materials Research National Bureau of Standards. Washington, 1975. – 96 p.
4. Shtukenberg A.G., Euler H., et. al. Symmetry reduction and cation ordering in solid solutions of

- strontium – lead and barium – lead nitrates // *Z. Kristallographie*. – 2006. – V.221, No.10. – P. 681.
5. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data // User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. – 2008.
 6. Bruker AXS TOPAS V3: General profile and structure analysis software for powder diffraction data / User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. – 2006.
 7. Nowotny H., Heger G. Structure refinement of strontium nitrate, $Sr(NO_3)_2$, and barium nitrate, $Ba(NO_3)_2$ // *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*. – 1983. – V.39. – P. 952–956.
 8. Moss T.S. Optical properties of semiconductors. Butterworths Scientific Publications, London, and Academic Press. – New York, 1959. – 279 p.
 9. Aarik J., Mandar H., et. al. Optical characterization of HfO_2 thin films grown by atomic layer deposition // *Thin Solid films*. – 2004. – V.466. – No.41.
 10. Varshni Y.P. // *Physica*. – 1967. – V.34. P. 149–154.
 11. O'Donnel K.P., Chen C. // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V.58. – P. 2924–2926.
 12. Sze S. *Physics of Semiconductor Devices*. – New York: Wiley, second ed., 1981.
 13. Yelisseyev A., Isaenko L., Krinitsin P., et. al. Structure and optical properties of $LiGaGe_2Se_6$ nonlinear crystal // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – V.55, No.16. – P. 8672–8680.

Поступила в редакцию 10.07.18.

Сведения об авторах

Коржнева Ксения Евгеньевна, лаборант исследователь НГУ, ИГМ СО РАН, ksenia_korzheva@mail.ru
Исаенко Людмила Ивановна, д.т.н., в.н.с. НГУ, ИГМ СО РАН, lyudmila.isaenko@mail.ru
Елисеев Александр Павлович, д.ф.-м.н., в.н.с. НГУ, ИГМ СО РАН, eliseev.ap@mail.ru
Голошумова Алина Александровна, к.г.-м.н., н.с. НГУ, ИГМ СО РАН, goloshumova@igm.nsc.ru
Тарасова Александра Юрьевна, к.г.-м.н., с.н.с. НГУ, ИГМ СО РАН, tarasovaau@igm.nsc.ru
Молокеев Максим Сергеевич, к.ф.-м.н., с.н.с. ИФ СО РАН, ДВГУПС, msmolokeev@mail.ru