



Е. В. Фролова, М. И. Ивановская,
И. И. Азарко

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ZrO_2 И ZrO_2-GeO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Традиционно используемые методы формирования материалов на основе оксидных систем (высокотемпературное прокаливание или спекание индивидуальных оксидов, вакуумное напыление и т. п.) предоставляют мало возможностей для регулирования структурно-фазового состояния твердых веществ. В то же время коллоидно-химические методы получения ультрадисперсных оксидов создают возможности для формирования материалов в наноразмерном состоянии с разнообразной структурой. Использование коллоидных растворов (золей) обеспечивает как высокую гомогенность системы на разных стадиях процесса, так и значительную реакционную способность компонентов. Немаловажным при золь-гель методе синтеза является и то, что конечные продукты, полученные из коллоидных прекурсоров, обладают рядом нетривиальных структурных характеристик [1]. В таких продуктах наблюдаются такие явления, как формирование метастабильных оксидных фаз с высокой концентрацией дефектов, стабилизация ионов в необычных для данных условий термообработки энергетических состояниях, сильное взаимодействие между компонентами, приводящее к изменению их электронного состояния, а также к формированию твердых растворов или соединений в более широких концентрационных областях [2].

В работе рассмотрены структурные особенности ZrO_2 и ZrO_2-GeO_2 , синтезированных золь-гель методом. Золь-гель метод включает осаждение гидроксидов металлов с последующей их пептизацией и термической дегидратацией при различных температурах. Изучены электронное состояние элементов сложнооксидных систем, а также природа и механизм образования парамагнитных центров в оксидных системах, полученных термической дегидратацией продуктов золь-гель синтеза.

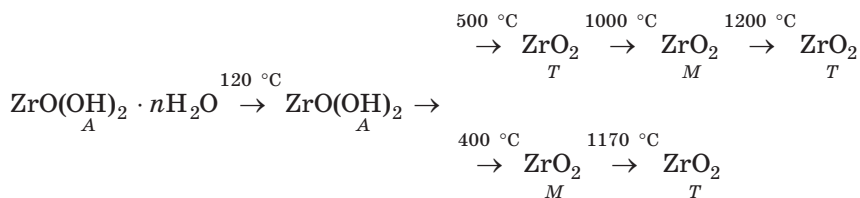
Данное исследование является продолжением выполняемых в НИИ ФХП и на кафедре неорганической химии работ по синтезу и изучению свойств ультрадисперсных оксидов металлов, представляющих интерес для разработки катализаторов, газовых сенсоров и оптических устройств с нелинейным откликом [3, 4].

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ZrO_2 И ЕГО СТРУКТУРА

Как правило, продукты, полученные высушиванием золь гидроксидов металлов, имеют аморфную структуру. Температура начала кристаллизации ZrO_2 зависит от условий синтеза золь, определяющих строение коллоидного раствора гидроксида циркония.

Все синтезированные образцы ZrO_2 после высушивания при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и прогрева при $300\text{ }^\circ\text{C}$ имеют рентгеноаморфную структуру. При дальнейшем повышении температуры прокаливания ($500\text{ }^\circ\text{C}$ и выше) происходит формирование кристаллических фаз оксида – стабильной моноклинной (*M*) или метастабильной тетрагональной (*T*) или их смеси.

Стадия перехода от продукта гелирования золь гидроксида циркония к оксидной фазе, осуществляемая термообработкой гелей, не всегда позволяет управлять фазовым составом формирующегося оксида. При нагревании аморфных гидроксидов циркония неопределенного химического состава возможны следующие превращения:



В большинстве исследований условия синтеза, благоприятствующие формированию той или иной структурной оксидной модификации, подбираются эмпирически. В литературе отмечаются следующие основные факторы, оказывающие влияние на образование и стабилизацию низкотемпературной метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония: размер частиц, pH осаждения, природа аниона, дефекты решетки. Отмечается, что в достаточно дисперсных порошках может стать энергетически выгодным образование не моноклинной, а тетрагональной модификации диоксида циркония.

Золь-гель метод обеспечивает получение высокодисперсных продуктов. При медленном сливании сильно разбавленных растворов создаются условия для возникновения отдельных частиц гидроксида, а не их агрегатов. В таких условиях, как правило, образуются аморфные осадки. Их формирование можно представить как результат постепенно идущих процессов полимеризации и конденсации первичных частиц. Укрупнение частиц аморфного осадка происходит, главным образом, путем коалесценции мелких частиц.

Данные ДТА свидетельствуют о том, что концентрация аммиака при осаждении оказывает влияние на температуру перехода аморфной фазы в кристаллическую (рис. 1). С увеличением концентрации OH^- -ионов в растворе при осаждении температура кристаллизации образовавшихся из аморфных продуктов оксидных фаз повышается. Как следует из данных ДТА и РФА (табл. 1), повышение температуры кристаллизации оксида из аморфной фазы благоприятствует формированию метастабильной тетрагональной модификации и ее стабилизации при повышении температуры.

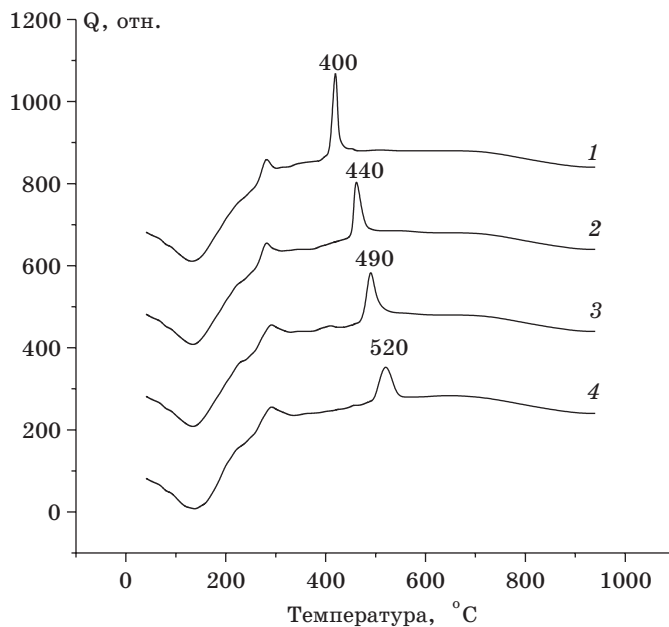


РИС. 1. Кривые ДТА образцов ZrO_2 , полученных осаждением NH_4OH с различной концентрацией (в моль/л):
1 – 0,5; 2 – 1,5; 3 – 3,0; 4 – 5,5

Таблица 1

Фазовый состав образцов ZrO_2 в зависимости от концентрации NH_4OH при осаждении гидроксида и температуры прокаливания

C_{NH_4OH} , моль/л	$T^*_{крис.}$, °С,	фаза ZrO_2 ** после термообработки	
		500 °С	900 °С
0,5	400	<i>M</i>	<i>M</i>
1,5	440	<i>T+M</i>	<i>M+T</i>
3,0	490	<i>T</i>	<i>T+M</i>
5,5	520	<i>T</i>	<i>T</i>

*По данным ДТА.

**По данным РФА.

Из представленных данных следует, что чем выше температура кристаллизации, тем более вероятно формирование метастабильной $T-ZrO_2$.

Керамические материалы на основе тетрагональной фазы диоксида циркония ($T-ZrO_2$) обладают уникальными механическими свойствами, но эта фаза метастабильна и при нагревании переходит в стабильную моноклинную модификацию. Фазовый переход $T \rightarrow M$ сопровождается анизотропным и достаточно большим (3–9 %) изменением объема, вызывающим растрескивание цирконийсодержащих материалов, поэтому важно повышение термической стабильности тетрагональной фазы ZrO_2 .

Как следует из представленных данных (см. табл. 1), золь-гель методом может быть получен ZrO_2 тетрагональной модификации, стабильный при 900 °С.

Полученные результаты подтверждают высказываемое в литературе предположение о том, что высокая концентрация OH^- -групп в растворе при синтезе гидроксида способствует более глубокому гидролитическому превращению в возникающих частицах гидроксида циркония, так что при последующей сушке они не проявляют склонности к срастанию с другими частицами, а сохраняют высокую степень дисперсности. Это является важным фактором для формирования в дальнейшем при нагревании тетрагональной структуры. Кроме того, наличие на поверхности первичных частиц достаточного количества OH^- -групп защищает их от полимеризации и конденсации.

Согласно имеющимся в литературе данным, появлению и стабилизации низкотемпературной модификации диоксида циркония в наибольшей степени благоприятствуют примеси ионов различной природы. Сорбированные гидроксидом циркония примеси способствуют усложнению конфигурации полимерных аморфных молекул, образуя с ионами гидроксида ковалентные связи. Наличие таких связей препятствует перестройке структуры гидроксида и ее упорядочению. Отмечается, что торможение кристаллизации примесью наблюдается в условиях, когда упорядочение структуры гидроксида осуществляется путем постепенного общего изменения структуры гидроксидной частицы, а не через стадию образования зародыша и транспорта к нему веществ.

Установлено [5], что в присутствии примесных ионов Na^+ в гидроксиде циркония возможна не только стабилизация тетрагональной фазы ZrO_2 , но и появление кубической структуры ZrO_2 .

Методом ЭПР установлено, что при термической дегидратации при 300–900 °С золь ZrO_2 происходит формирование оксидной структуры с образованием дефектов различной природы – Zr^{3+} , O^- , F -центров.

В табл. 2 указаны параметры сигналов ЭПР этих ПЦ и их концентрация. Спектры некоторых образцов приведены на рис. 2.

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР образцов ZrO_2

Условия синтеза	g -тензор Zr^{3+}		Концентрация Zr^{3+} , $г^{-1}$	g -тензор O^-	g -тензор O_2	Концентрация, $г^{-1}$		
	g_{\perp}	g_{\parallel}				O^-	O_2	Общая
550 °С, NH_4OH	1,979	1,958	$1 \cdot 10^{18}$	g_{\perp} 2,055 g_{\parallel} 2,046	2,033	$1,4 \cdot 10^{18}$		$1,4 \cdot 10^{18}$
700 °С, NH_4OH	1,979 1,977	1,958 1,965	$2 \cdot 10^{17}$	g_{\perp} 2,054 g_{\parallel} 2,043	g_1 2,032 g_2 2,009 g_3 2,002	$2,7 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{16}$	$5,6 \cdot 10^{17}$
950 °С, NH_4OH	1,978	1,964	$4 \cdot 10^{16}$	2,046	g_1 2,033 g_2 2,007 g_3 2,003	–	–	$8 \cdot 10^{17}$
550 °С, NaOH	1,977	1,963	$4 \cdot 10^{17}$	–	g_1 2,033 g_2 2,007 g_3 2,003	–	$1,5 \cdot 10^{18}$	$5 \cdot 10^{18}$
700 °С, NaOH	1,976	1,961	$3 \cdot 10^{16}$	g_{\perp} 2,05 g_{\parallel} 2,04	g_1 2,033 g_2 2,007 g_3 2,003	$2,5 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{17}$

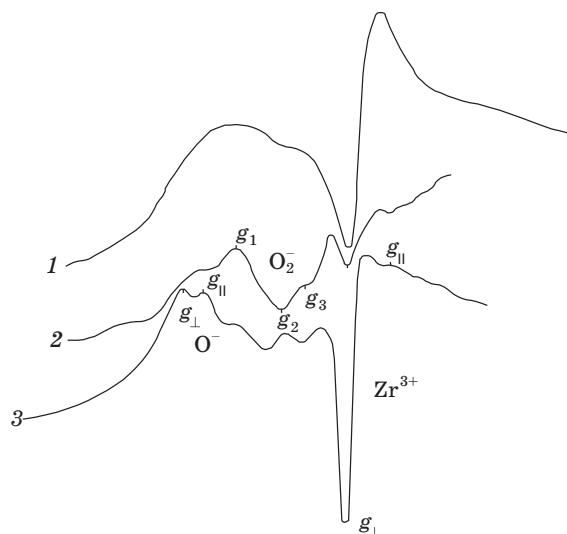


РИС. 2. Спектры ЭПР (записаны при 300 К) прокаленных на воздухе при различной температуре образцов ZrO_2 , синтезированных с использованием различных осадителей:

1 – 550 °С, NaOH; 2 – 700 °С, NaOH; 3 – 700 °С, NH_4OH

Установлено, что концентрация Zr^{3+} максимальна в ZrO_2 , прокаленном при 500 °С. При дальнейшем повышении температуры прокаливания (700–900 °С) содержание Zr^{3+} снижается, но при этом увеличивается концентрация центров O^- и O_2^- и появляются F -центры (рис. 3).

На основании полученных результатов и с учетом имеющихся в литературе данных предложен механизм формирования и стабилизации указанных ПЦ в ZrO_2 при дегидратации золь гидроксидов [6]. Причина возникновения нестехиометрии в ZrO_2 заключена в механизме дегидратации поверхностных слоев гидроксида. Как известно, при термической дегидратации происходит конденсация оловых мостиков и превращение их в оксомостики. Дегидроксилирование поверхности при нагревании может происходить двумя путями: 1) отщеплением протонов и переносом их от одной OH^- -группы к другой, 2) путем отрыва и переноса гидроксильных групп. При средних температурах более вероятен второй механизм, при высоких – первый. У поверхностных OH^- -групп в результате их конденсации затруднено образование оксомостиков, поэтому на поверхности образуются кислородные ионы с одной связью и ионы циркония с меньшим на единицу числом связей. Такие состояния неустойчивы и имеют место перераспределение электронов с образованием иона кислорода (O^-) и иона металла низшей валентности (Zr^{3+}).

Таким образом, в структуре ZrO_2 стабилизируются центры Zr^{3+} рядом с кислородной вакансией – $Zr^{3+}\cdot[V_O]$. По мере развития процесса дегидратации часть OH^- -групп остается без ближайших соседей. Такие OH^- -группы при более высокой температуре могут диссоциировать по схемам:



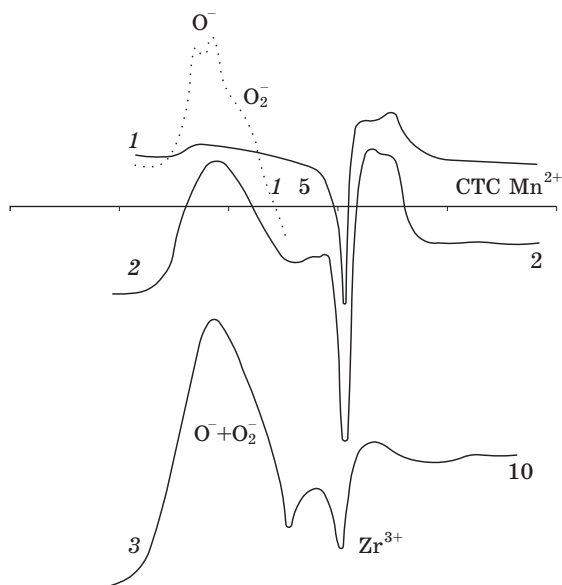
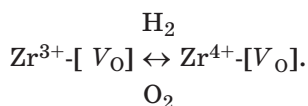
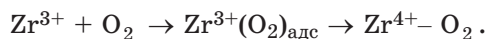


РИС. 3. Спектры ЭПР ZrO_2 (записаны при 77 К), синтезированного с использованием NH_4OH и прокаленного при разных температурах:
1 – 550 °С; 2 – 700 °С; 3 – 950 °С

В синтезированных нами образцах ZrO_2 центры Zr^{3+} с наибольшей эффективностью образуются при 500 °С, т. е. более низкой, чем описано в литературе (900–1200 °С), температуре прокаливания, причем с повышением температуры прокаливания концентрация Zr^{3+} снижается, что обусловлено хемосорбцией кислорода и окислением Zr^{3+} . При нагревании в H_2 при 200 и 350 °С содержание Zr^{3+} уменьшается, а F -центров – увеличивается. Сигналы ЭПР O^- и O_2^- при этом остаются практически неизменными. Наблюдается также корреляция в изменении интенсивности сигналов F - и Zr^{3+} -центров в зависимости от температуры термообработки на воздухе и в H_2 [6]. Реокисление восстановленных образцов приводит к исчезновению в спектре ЭПР сигнала F -центров и появлению сигнала Zr^{3+} :



При повышенных температурах возможно реокисление Zr^{3+} кислородом воздуха. Кроме того, снижение концентрации Zr^{3+} с повышением температуры возможно в результате хемосорбции на Zr^{3+} молекулярного кислорода с образованием O_2^- :

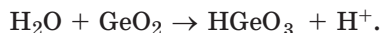


Закономерности, наблюдаемые в поведении парамагнитных дефектов в ZrO_2 , являются следствием структурных особенностей кристаллических оксидных фаз, формирующихся из аморфных продуктов при термической дегидратации стабилизированных золь гидроксидов циркония. Золь-гель метод обеспечивает синтез высокодисперсных продуктов, из которых при нагревании формируются сначала аморфная фаза неопределенного состава, а затем высокодефектная кристаллическая структура оксида.

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ GeO_2-ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ СОВМЕСТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ

В данной работе ставили задачу разработать методику синтеза, которая позволила бы, во-первых, получать стабильные золи совместно осажденных гидроксидов (СОГ) с высокой дисперсностью и узким распределением частиц по размерам; во-вторых, обеспечивала бы совместное, а не раздельное осаждение гидроксидов, приводя к получению золь, состоящих не из отдельных компонентов, а из продукта совместного осаждения.

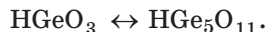
Согласно имеющимся в литературе данным, в водном растворе GeO_2 германий присутствует в виде аниона.



Известно [7], что в разбавленных растворах в зависимости от рН существуют различные формы германийсодержащих анионов:

Анион	$HGeO_3$	HGe_5O_{11}	$HGeO_3$	$Ge(OH)_6^{2-}$
рН	6,0	9,4	11,0	13,0.

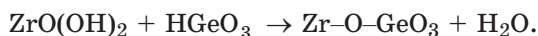
Ассоциация ионов происходит и с увеличением концентрации германия в растворе. С учетом концентрации (0,02 М) и рН (9) можно предположить присутствие в растворе при синтезе СОГ ионов:



Сложность достижения условий совместного осаждения состоит в том, что значения рН осаждения гидроксидов циркония и германия различаются. Из литературы известно, что при исходной концентрации соли циркония 1 М осаждение гидроксида происходит при рН 1,7, при концентрации 0,01 М – при рН 2,7. Практически полное осаждение в 1 М растворе достигается при рН 2,8, в 0,01 М – при рН 4,2. Данные об образовании твердой фазы диоксида германия у различных авторов несколько различаются, так как состояние иона германия в растворе сильно зависит от рН, а также от присутствия в растворе других ионов. Имеются данные о том, что полимеризация ионов германия начинается при рН 6–7, а образование твердой фазы GeO_2 отмечается при рН > 9.

Однако с учетом некоторых особенностей химических свойств циркония и германия можно надеяться на образование продукта совместного осаждения.

Так, ионы $HGeO_3$, а также HGe_5O_{11} хорошо сорбируются на оксидах и гидроксидах различных металлов, в том числе и на гидроксиде циркония. Сорбционная способность анионов германиевой кислоты увеличивается с повышением pH в интервале 1–9. Вероятно, на образующихся частицах гидроксида циркония возможна не только сорбция анионов германиевой кислоты, но и химическое взаимодействие с образованием германатов:



С учетом вышесказанного синтез СОГ осуществляли при pH 9 раствором аммиака. Осадок отмывали декантацией и центрифугированием до момента самопептизации.

По данным электронной микроскопии в высушенном золе (ксерогеле) наблюдаются частицы одного типа со средним диаметром 10 нм. По данным электронной дифракции частицы являются аморфными. Частицы ксерогеля СОГ по внешнему виду отличаются от ксерогелей ZrO_2 и смеси ZrO_2 и GeO_2 , что может указывать на совместное осаждение компонентов.

По результатам РФА образцы СОГ GeO_2-ZrO_2 в зависимости от соотношения компонентов имеют как гомогенную (твердые растворы или химическое соединение), так и гетерофазную структуру. Так, при равном содержании компонентов ($Ge : Zr = 50 : 50$) образуется германат циркония $ZrGeO_4$, при большем содержании Zr ($Ge : Zr = 5 : 95 \div 40 : 60$) – твердые растворы: $Zr_{1-x}Ge_xO_2$ ($Ge : Zr = 5 : 95 \div 20 : 80$) и $Zr_{3-x}Ge_{1+x}O_8$ ($Ge : Zr = 30 : 70 \div 40 : 60$). В случае преобладания Ge ($Ge : Zr = 52 : 48 \div 75 : 25$ мол. %) формируется стеклообразная фаза с вкраплениями германата циркония.

С увеличением содержания германия степень закристаллизованности образцов уменьшается. Образцы с равным и большим содержанием германия относительно стехиометрического для германата циркония, прогретые при 900 °C, обнаруживают уширенные рефлексы, присущие германату циркония ($ZrGeO_4$), закристаллизованному в структурном типе шеелита с параметрами элементарной ячейки, несколько отличающимися от справочных.

При высушивании и прокаливании на воздухе при всех соотношениях компонентов образуется аморфный продукт. По данным ДТА с увеличением содержания германия температура кристаллизации сдвигается в область более высоких температур по сравнению с таковой для индивидуального диоксида циркония. Так, с увеличением содержания германия от 0 до 50 мол. % температура кристаллизации смещается от 400 до 810 °C. Причем для образцов с большим содержанием германия ($Ge : Zr = 50 : 50$ и выше) кривая ДТА имеет форму, характерную для стеклообразных образцов. Признаки стеклообразности на кривой ДТА усиливаются с увеличением содержания германия, что указывает на увеличение содержания стеклообразной фазы в образцах.

На основании полученных данных образцы, содержащие более 50 мол. % германия, можно рассматривать как германатные стекла с вкрапленными участками кристаллической структуры германата циркония. Формирование фазы, соответствующей германатным стеклам, возможно только при термообработке золь, содержащих германий в виде анионов. Данный результат подтверждает высказанное нами предположение о присутствии в условиях синтеза СОГ анионов $HGeO_3$ и HGe_5O_{11} .

Из результатов ИК-спектроскопии следует, что в присутствии GeO_2 существенно меняется симметрия кислородной подрешетки диоксида циркония. Спектры образцов СОГ (рис. 4) существенно отличаются по форме и положению полос от ИК-спектров известных модификаций оксидов GeO_2 и ZrO_2 и соответствуют спектрам систем, содержащих ионы германиевых кислот [8].

Так, узкая и самая интенсивная полоса поглощения (ПП) при 1080 см^{-1} , наблюдаемая в спектрах всех образцов, обусловлена присутствием в них ортогерманатов (M_4GeO_4) [9]; характеристичные полосы при 690 и 450 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связи $\text{Ge}-\text{O}$ в различных германат-ионах. Характерной особенностью спектров образцов с высоким содержанием германия является присутствие в них ПП при $790-890 \text{ см}^{-1}$ (плечо). Ее появление связывают с образованием полимерных анионов германиевых кислот [10].

По данным ЭПР в СОГ $\text{GeO}_2-\text{ZrO}_2$ также обнаруживается присутствие центров Zr^{3+} . В образцах с небольшим содержанием Ge (10 мол. %) концентрация Zr^{3+} и F -центров ниже, а O^- – выше, чем в ZrO_2 при аналогичных условиях синтеза и термообработки (рис. 5). Однако увеличение концентрации Ge в образцах до 40 мол. % приводит к росту содержания Zr^{3+} -центров. Зависимость относительной концентрации Zr^{3+} от содержания Ge в образцах $\text{GeO}_2-\text{ZrO}_2$ приведена на рис. 6.

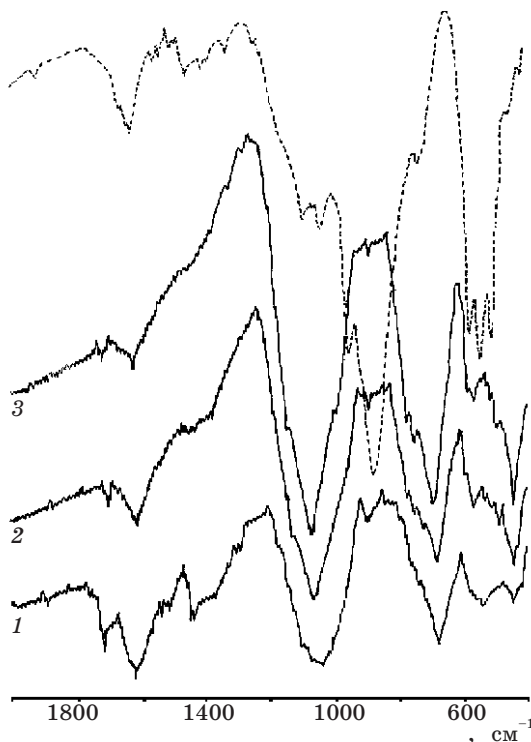


РИС. 4. ИК-спектры образцов СОГ $\text{GeO}_2-\text{ZrO}_2$, прокаленных на воздухе при $900 \text{ }^\circ\text{C}$, с соотношением $\text{Ge} : \text{Zr}$ (мол. %):
1 – 50 : 50, 2 – 65 : 35, 3 – 75 : 25. Для сравнения приведен спектр гексагонального GeO_2 (пунктирная кривая)

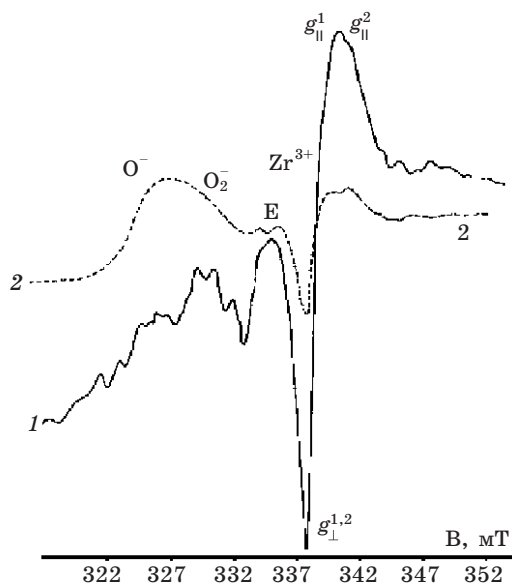


РИС. 5. Сравнение спектров ЭПР образцов, прокаленных на воздухе при 500 °С: 1 – ZrO_2 , 2 – GeO_2-ZrO_2 (Ge : Zr = 10 : 90 мол. %)

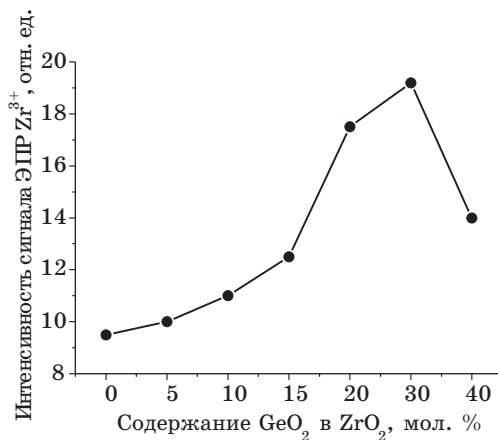


РИС. 6. Зависимость относительной концентрации Zr^{3+} от содержания GeO_2 в образцах СОГ, прокаленных при 600 °С

Известно, что при введении изовалентных допантов нет необходимости в возникновении дефектов в решетке оксидной матрицы для компенсации заряда, но тем не менее по данным ЭПР общая концентрация дефектов (Zr^{3+} , O^-) при содержании германия 5–40 мол. % выше, чем в ZrO_2 . Концентрация Zr^{3+} достигает максимума при содержании 30 мол. % GeO_2 в образцах, прокаленных при 600 °С.

По данным РФЭС в образцах с большим содержанием германия линии $3dZr$ (рис. 7) уширены и смещены в сторону больших значений $E_{св}$ по сравнению со спектром $3dZr$ в ZrO_2 [11]. Это уширение минимально в образце с равным количеством германия и циркония, при котором образуется соединение – $ZrGeO_4$. При этом максимум линии $3dZr$ в наибольшей степени смещен в сторону значения $E_{св}$, характерного для Zr^{4+} в соединениях солевого типа.

При сравнении спектров $3dZr$ в GeO_2-ZrO_2 и ZrO_2 становится очевидным присутствие в СОГ циркония в нескольких состояниях с различными величинами $E_{св}$ $3dZr$. Для всех СОГ можно отметить значительную неоднородность состояний циркония относительно его состояния в ZrO_2 . Из спектров $3dZr$ совместно осажденных образцов можно выделить линии с энергиями связи $3d_{5/2}Zr$, указанными в табл. 3.

Максимальное уширение $3d$ -линий Zr наблюдается в спектре образца, содержащего 75 мол. % Ge и состоящего из $ZrGeO_4$ и стеклообразной фазы, химический состав которой может соответствовать германату циркония, предположительно $Zr_{1/2-x}Ge_{4-y}O_{9-z}$. Большой (в 3 раза) избыток германия относительно стехиометрического для $ZrGeO_4$ ведет к энергетической неоднородности состояний не только циркония, но и германия.

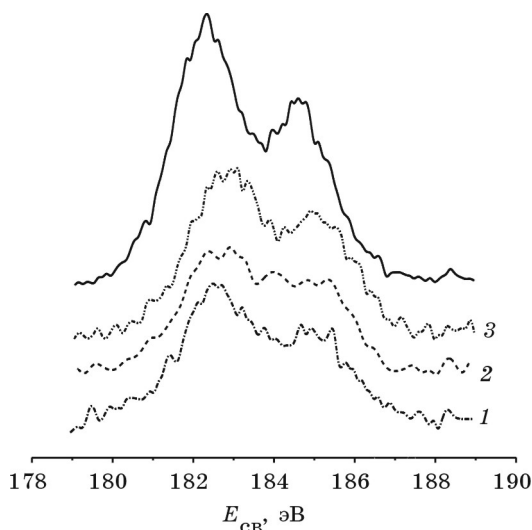


РИС. 7. РФЭ-спектры $3dZr$ образцов CO_2 GeO_2-ZrO_2 , прокаленных на воздухе при $900\text{ }^\circ C$, $Ge : Zr$ (мол. %): 1 – 75 : 25, 2 – 65 : 35, 3 – 50 : 50. Для сравнения приведен спектр $M-ZrO_2$ (сплошная линия)

Таблица 3

Энергия связи $3d_{5/2}Zr$ в различных образцах GeO_2-ZrO_2

	Соотношение $Ge : Zr$			Отнесение
	50 : 50	65 : 35	75 : 25	
Энергия связи	–	181,7	181,5	Zr^{3+}
	182,0	182,0	182,0	$Zr^{4+} (ZrO_2)$
	182,6	182,6	182,6	$Zr^{4+} (Zr(OH)_4)$
	183,3	182,9	182,9	$Zr^{4+(*)}$
	183,7	183,3	–	$Zr^{4+(*)}$

* Отмечен Zr^{4+} в соединениях с большей ионностью связи, чем в гидроксиде.

В РФЭ-спектрах $3dGe$ всех образцов с преобладанием содержания германия наблюдается уширение линии и смещение положения максимума относительно этих параметров в случае диоксида германия (см. рис. 8 и табл. 4, 5).

Детальное рассмотрение спектра наиболее дефектного (по данным РФА) образца ($Ge : Zr = 75 : 25$) (см. рис. 8) позволяет выделить несколько состояний германия с величинами $E_{св} 3dGe$, приведенными в табл. 4.

Из представленных данных следует, что не только цирконий, но и германий находится в соосажденных образцах с большим содержанием германия в ином состоянии, чем в диоксиде.

Таблица 4

Значения $E_{св}$ $3dGe$ в РФЭ-спектрах GeO_2-ZrO_2

$E_{св}$, эВ	Отнесение [11]
29,1	Ge^0 (массив)
29,6	Ge^+
30,0	$Ge^{2+}(GeO)$
31,1	
32,7	$Ge^{4+}(GeO_2)$
33,3	$Ge^{4+}(Na_2GeF_6)$

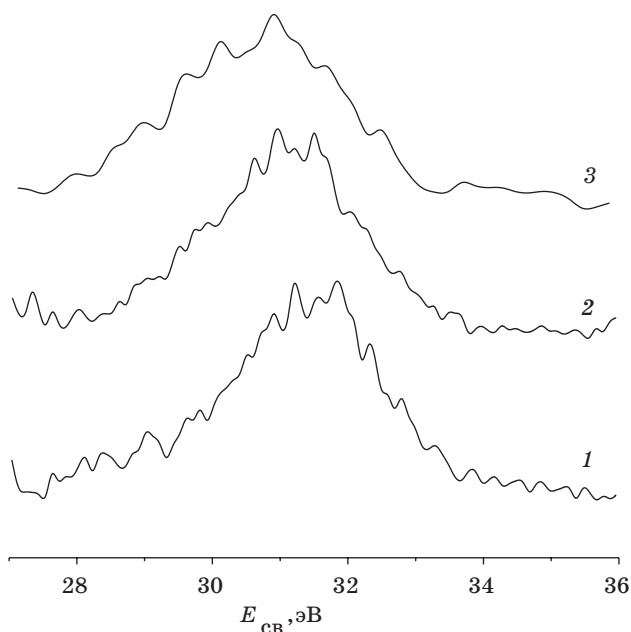


РИС. 8. РФЭ-спектры $3dGe$ образцов СОГ GeO_2-ZrO_2 , прокаленных на воздухе при $900\text{ }^\circ\text{C}$, $Ge : Zr$ (мол. %):
1 – 50 : 50, 2 – 65 : 35, 3 – 75 : 25

Величина $E_{св}$ $3dGe$ 28–29 эВ характерна, как следует из [12], для Ge^0 . Это состояние отсутствует в диоксиде германия и в аморфном образце, но присутствует в разных количествах в кристаллических образцах СОГ. Количественно оценить по РФЭ-спектрам все возможные состояния германия в исследованных образцах затруднительно по причине большого количества перекрывающихся $3d_{5/2}$ - и $3d_{3/2}$ -линий. Появление состояний Ge^0 и Ge^+ в РФЭ-спектрах СОГ можно объяснить, если допустить протекание при нагревании реакции диспропорционирования:



Известно [13], что при температуре выше 600 °С оксид германия превращается в диоксид:



Возможность появления в системе $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ состояния Ge^{2+} , его стабилизация или диспропорционирование до Ge^0 и Ge^{4+} в кристаллической решетке или стеклообразной фазе зависят от особенностей структуры таких систем [14].

$E_{\text{св}} 1s\text{O}$ в РФЭ-спектрах СОГ (рис. 9) с равным и большим содержанием германия имеет промежуточное значение между $E_{\text{св}} 1s\text{O}$ в GeO_2 и $E_{\text{св}} 1s\text{O}$ в ZrO_2 . Максимальное смещение положения 1s-линии кислорода в сторону малых величин энергии связи наблюдалось в случае наиболее дефектного образца $\text{Ge} : \text{Zr} = 75 : 25$ мол. %, что свидетельствует о наибольшем отличии состояния кислорода в этом образце от состояния в GeO_2 . Линии 1sO в спектрах совместно осажденных образцов значительно шире, чем в спектрах как ZrO_2 , так и GeO_2 . Положения максимумов линий 1sO и их ширина в спектрах исследовавшихся образцов СОГ соответствуют состоянию кислорода в кислородных соединениях германия типа субоксидов (табл. 5).

Таблица 5

Положение максимумов линий 1sO и 3dGe в РФЭ-спектрах различных образцов $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$

Ge : Zr	$E_{\text{св}} 1s\text{O}$, эВ	ПШПВ, эВ	$E_{\text{св}} 3d\text{Ge}$, эВ	ПШПВ, эВ
0 : 100	530,4	2,2	–	–
50 : 50	532,4	2,9	31,7	2,35
65 : 35	531,9	2,55	31,1	2,75
75 : 25	531,4	2,5	30,7	2,75
100 : 0	532,6	1,8	32,0	1,9

Примечание: ПШПВ – полуширина на половине высоты.

Полученные спектры ЭПР образцов $\text{Ge} : \text{Zr} = 50 : 50$, $65 : 35$, $75 : 25$ мол. % представлены на рис. 10. В спектрах образцов $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$, содержащих 50–75 мол. % Ge, отсутствует сигнал Zr^{3+} .

При этом в спектре образца $\text{Ge} : \text{Zr} = 50 : 50$ (см. рис. 10) наблюдается большой интенсивности сигнал при $g = 2,055$, который, как сказано выше, может быть обусловлен присутствием O^- в оксидной структуре. Концентрация O^- в $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ ($2,5 \cdot 10^{18} \text{ г}^{-1}$) в 1,5–2 раза выше, чем в ZrO_2 с максимальным содержанием O^- .

Высокая концентрация O^- -анион-радикала в образце со структурой шеелита ZrGeO_4 свидетельствует о дефектности его кристаллической структуры. Идеальная структура ZrGeO_4 с кристаллической решеткой циркона (ZrSiO_4),

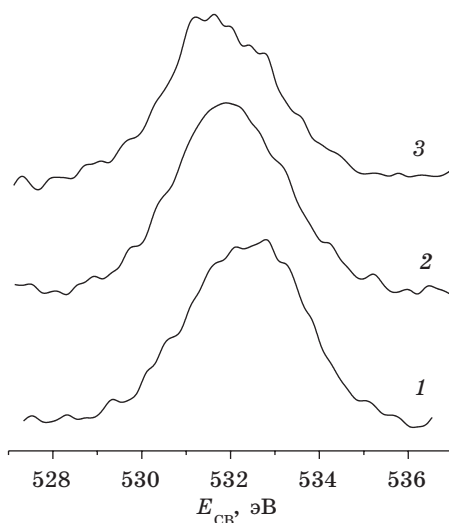


РИС. 9. РФЭ-спектры $1sO$ образцов СОГ GeO_2-ZrO_2 , прокаленных на воздухе при $900\text{ }^\circ\text{C}$, Ge : Zr (мол. %):
1 – 50 : 50, 2 – 65 : 35, 3 – 75 : 25

как известно [15], формируется при повышенном давлении и в условиях гидротермального синтеза. В условиях золь-гель метода образуется «рыхлая» структура шеелита (тип $CaWO_4$).

В спектре ЭПР образцов GeO_2-ZrO_2 с количественным преобладанием GeO_2 присутствует очень широкий сигнал в области g -факторов, соответствующих положению линий сверхтонкой структуры (СТС) Mn^{2+} в MgO . Предполагается, что появление такого сигнала в спектрах ЭПР оксидов металлов обусловлено присутствием свободных электронов, делокализованных по всей кристаллической решетке. Такое состояние электронов характерно для оксидных структур с высокой концентрацией дефектов, в которых высока концентрация энергетически неглубоких ловушек, не способных длительное время удерживать свободные электроны.

Таким образом, в образцах GeO_2-ZrO_2 с количественным преобладанием GeO_2 отсутствует локализация свободных электронов, образующихся в процессе термической дегидратации гидроксидов, на отдельных атомах.

Известно, что для оксидов, формирующихся в процессе дегидратации гидроксидов, всегда характерна нестехиометрия, обусловленная недостатком кислорода [16]. В таких оксидах возможны два вида компенсации избыточного заряда: локальная и объемная. В случае ZrO_2 наблюдается локальная компенсация заряда на атомах циркония, кислорода и в кислородных вакансиях. В GeO_2-ZrO_2 с преобладанием GeO_2 и формированием многофазной системы наблюдается объемная компенсация заряда.

Кроме этого явления в GeO_2-ZrO_2 возможно образование германия с более низкой степенью окисления, чем $4+$. На их образование указывают данные РФЭС. В частности, для германия состояние Ge^{2+} более характерно, чем Zr^{3+} для циркония.

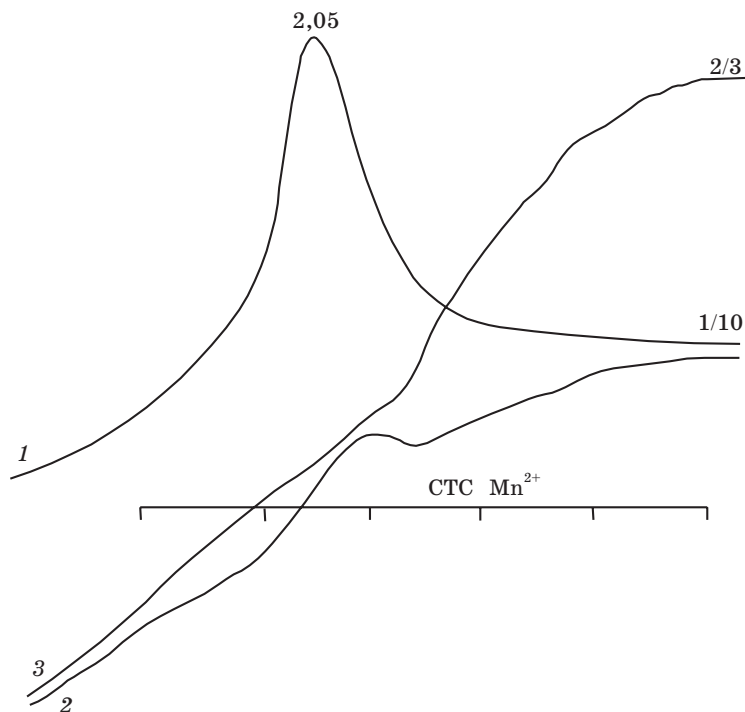


РИС. 10. Спектры ЭПР образцов $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ (записаны при 77 К)
с соотношением Ge : Zr (мол. %):
1 – 50 : 50, 900 °С; 2 – 65 : 35, 800 °С; 3 – 75 : 25, 950 °С

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдаемые закономерности в формировании дефектов в ZrO_2 и в $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ являются следствием структурных особенностей оксидных фаз, кристаллизующихся из аморфных продуктов при термической дегидратации стабилизированных зольей. Золь-гель метод синтеза ZrO_2 и $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$ обеспечивает получение высокодисперсных продуктов, из которых при нагревании формируются сначала аморфная фаза неопределенного состава, а затем высокодефектные кристаллические структуры.

В ZrO_2 и сложнооксидной системе $\text{GeO}_2\text{-ZrO}_2$, полученных термической дегидратацией коллоидных растворов гидроксидов, наблюдаются явления, характерные и для других оксидов металлов и оксидных систем (SnO_2 , In_2O_3 , MoO_3 , TiO_2) [17]. К таким общим явлениям относятся формирование метастабильных фаз, сохранение в продуктах дегидратации при достаточно высоких температурах ионов металлов в координации, характерной для гидроксидов, а также образование и стабилизация ионов в нехарактерных для данных условий термообработки степенях окисления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуйев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью. М., 1987. 156 с.
2. Ivanovskaya M. // Electron Technology. 2000. Vol. 33, № 1/2, P. 51.
3. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Мн., 1998. С. 293.
4. Frolova E.V., Gurin V. S., Ivashkevich L. S., Sviridov V. V. // Sol-Gel Optics VI. 2002. Vol. 4804. P. 81.
5. Frolova E., Ivanovskaya M., Azarko I., Sviridov V. // Proc. 8th ECSSC. Oslo. 2001. P. 070.
6. Фролова Е. В., Ивановская М. И., Азарко И. И., Свиридов В. В. // Докл. НАН Беларуси. 2002. Т. 46, № 2. С. 73.
7. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М., 1973. 263 с.
8. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под ред. А. Г. Власова, В. А. Флоринской. Л., 1972. 304 с.
9. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол / Под ред. А. Г. Власова. Л., 1974. 360 с.
10. Frolova E. V., Gurin V. S., Ivashkevich L. S. // Proc. 3rd Int. Conf. On Inorganic Materials. Konstanz, 2002. P. 135.
11. Majumdar D., Chatterjee D. // Thin Solid Films. 1991. Vol. 206. P. 349.
12. Barr T. L., Mohsenian M., Chen L. M. // Appl. Surface. Sci. 1991. Vol. 51. P. 71.
13. Тананаев И. В., Шпурт М. Я. Химия германия. М., 1967. 450 с.
14. Frolova E., Ivanovskaya M., Ivashkevich L., Sviridov V. // Proc. 8th European Conf. Solid State Chem. Oslo, 2001. P. 071.
15. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: В 3 т. М., 1988. Т. 2. С. 310.
16. Ivanovskaya M., Frolova E., Orlik D., Gurin V. // Proc. 4th Int. Conf. on Mater. for Microelectronics and Nanoengineering. Hanasaari, 2002. P. 259.
17. Ивановская М. И. // Синтез, структура и свойства неорганических веществ и коллоидных систем: Тр. конф., посвящ. 100-летию со дня рожд. акад. Н. Ф. Ермоленко. Мн., 2000. С. 144.