

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ МОДИФИКАЦИЙ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ Ta₂O₅

Зибров И.П., Филоненко В.П.

Институт физики высоких давлений РАН, Москва, Россия
zibrov@hppi.troitsk.ru

При атмосферном давлении пентаоксид тантала существует в виде двух основных модификаций: низкотемпературной *L* и высокотемпературной *H*. Обе структуры состоят из октаэдров и пентагональных бипирамид [1,2]. Гидротермальным синтезом при очень низких температурах удалось получить *TT* и *T* модификации, принадлежащие к одному гомологическому ряду с *L*-Ta₂O₅ и отличающиеся от нее длиной цепочек из пентагональных бипирамид [3]. Еще одна модификация *B*-Ta₂O₅, структура которой состоит только из октаэдров, также была получена методом гидротермального синтеза [4].

Изучение превращений *L* и *H* модификаций в условиях высоких давлений и температур показало, что при давлениях выше 7.5 ГПа и температурах 1100-1300°C формируется самая плотная фаза высокого давления *Z*-Ta₂O₅ [5], но извлекаемый из камеры при нормальном давлении материал являлся двухфазным вследствие частичного превращения *Z* модификации в *B*.

Пентаоксид тантала-очень прочное соединение с энтальпией образования более 2000 кДж/моль и температурой плавления около 1800 С. Поэтому, при синтезе новых фаз в условиях высоких давлений необходимо преодолеть высокий энергетический барьер для разрушения исходной структуры. Этот барьер не надо преодолевать, если в качестве исходного материала использовать аморфный пентаоксид.

Таким образом, целью настоящей работы было приготовление аморфного порошка Ta₂O₅ и его термобарическая обработка при P=5 ГПа и T=800-900 С.

Для получения аморфного Ta₂O₅ кристаллический L-Ta₂O₅ (о.с.ч.) сплавляли с КОН при T=750 С для получения K₇Ta₅O₁₆, который затем растворяли в воде. В полученный раствор добавляли HCl, в результате чего в осадок выпадало нерастворимое в воде соединение H₇Ta₅O₁₆ (при этом KCl оставался в растворе). Промытый 5 раз в воде осадок H₇Ta₅O₁₆ высушивали при T=50 С (рентгенограмма порошка представлена на Рис.2-1). Полученный порошок предварительно прессовали в таблетки диаметром 5 мм и высотой 3÷4 мм. Для предотвращения химического взаимодействия образцы изолировали от графитового нагревателя тугоплавкой фольгой (Ta). Синтез проводили в течение 3 минут при P=5.0 ГПа, T=800-900 С в камерах типа «тороид» (Рис.1).

Извлеченные из камеры высокого давления образцы очищали механически от защитной фольги и проводили рентгенофазовый анализ в Гинье-камере G670 (Huber, Германия) (Cu K_{α1} излучение).

На Рис.2 представлены дифрактограммы полученных образцов. На Рис.2-2 представлена дифрактограмма новой модификации высокого давления Ta₂O₅, структура которой пока не расшифрована, однако, удалось определить параметры ромбической элементарной ячейки: $a=8.432(4)$ Å, $b=6.4637(8)$ Å, $c=3.446(3)$ Å, $V=187.81$ Å³. На Рис.2-4 представлена дифрактограмма еще одной новой модификации высокого давления A-Ta₂O₅, которая оказалась изоструктурной α-U₃O₈ (так называемая фаза Андресена, Рис.3) (в этом же структурном типе кристаллизуются фазы высокого давления Nb₃O₇F и W₃O₈(I), а также Ta₃O₇F): $a=6.4781$ Å, $b=10.4728$ Å, $c=3.893$ Å, $V=264.12$ Å³, Z=3, п.г. C222 или Cmmm. Предполагается, что стехиометрия Ta₂O₅ в этой ячейке реализуется за счет кислородных вакансий. Влияние воды на формирование

этих соединений будет уточняться. Термобарическая обработка аморфного порошка при $T=850\text{ C}$ привела к образованию смеси двух этих фаз (Рис.2-3).

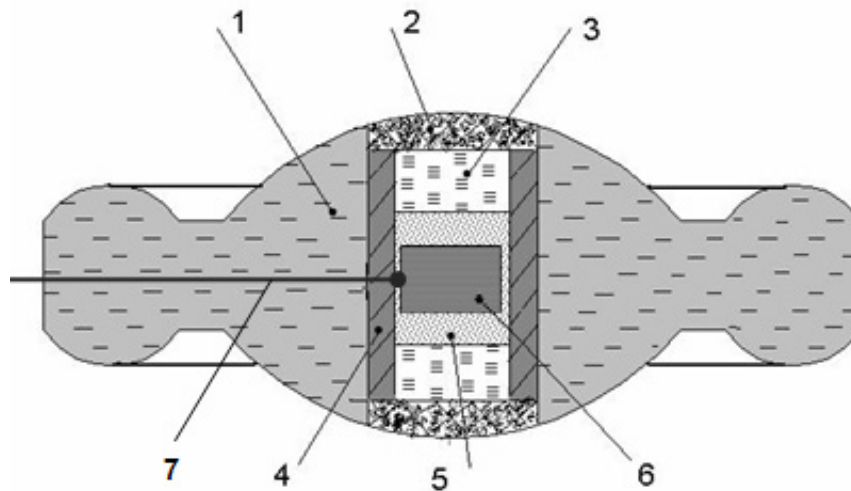


Рисунок 1 - Схема ячейки высокого давления: 1- контейнер из литографского камня, 2 – крышки из смеси hBN и порошка графита, 3 – крышки из hBN, 4 – графитовый нагреватель, 5 – порошок hBN, 6 - образец, 7 - термопара.

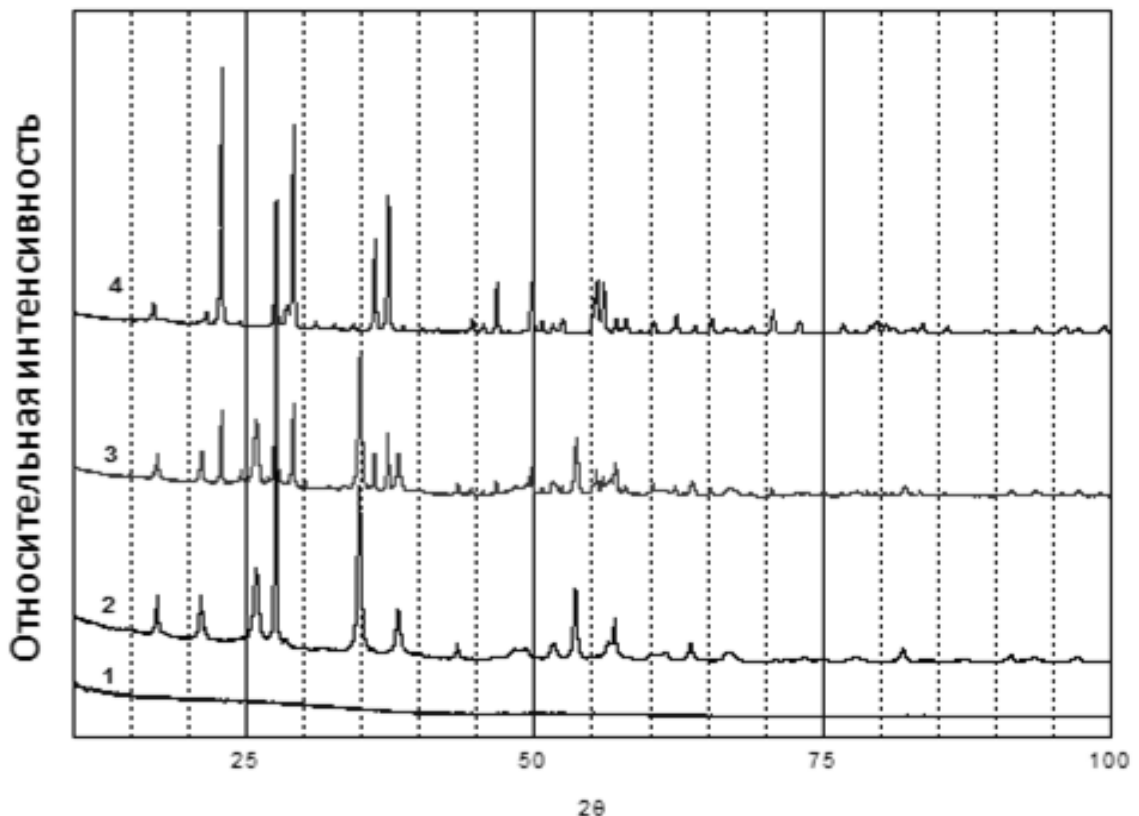


Рисунок 2 - Дифрактограммы порошков: 1 – аморфный Ta_2O_5 ; 2 – P-T обработка аморфного порошка при $P=5\text{ ГПа}$ и $T=800\text{ C}$; 3 - P-T обработка аморфного порошка при $P=5\text{ ГПа}$ и $T=850\text{ C}$; 4 - P-T обработка аморфного порошка при $P=5\text{ ГПа}$ и $T=900\text{ C}$.

В фазе Андресена объем, приходящийся на одну молекулу Ta_2O_5 соответствует 88.04 \AA^3 , поэтому, вероятнее всего, в первой фазе в элементарной ячейке содержится 2 молекулы Ta_2O_5 , т.е. на одну молекулу приходится 93.905 \AA^3 . Проведено уточнение структуры A- Ta_2O_5 по рентгеновским данным с использованием полнопрофильного

анализа (метод Ритвельда). В результате уточнения были получены позиционные и тепловые параметры атомов тантала и кислорода.

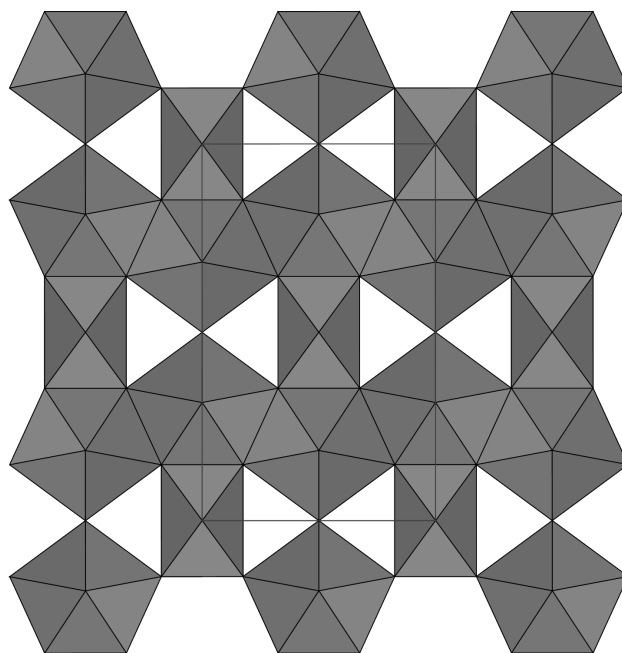


Рисунок 3 - Структура A-Ta₂O₅ в плоскости xy, состоящая из пентагональных бипирамид [TaO₇] и октаэдров [TaO₆]: $a=6.4781 \text{ \AA}$, $b=10.4728 \text{ \AA}$, $c=3.893 \text{ \AA}$.

Таким образом, проведенное исследование позволило получить следующие результаты:

1. Разработан метод получения аморфного Ta₂O₅ химическим путем в лабораторных условиях.
2. Методом кристаллизации аморфного Ta₂O₅ при давлении 5.0 ГПа в температурном интервале 800-900°C получены два новых соединения.
3. Расшифрована и уточнена структура одного из них. Для другого определены параметры ромбической элементарной ячейки.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00171а.

Литература

1. Stephenson N.C., Roth R.S. // *J. of Solid State Chem.* 1971. V.3. P.145.
2. Stephenson N.C., Roth R.S. // *Acta Cryst.* 1971. V. B27. P.1037.
3. Hummel H.-U., Fackler R., Remmert P. // *Chem. Ber.* 1992. B.125. P.551.
4. Izumi S., Kodama H. // *J. Less-Common Met.* 1979, V. 63, № 2, P. 305-307.
5. Zibrov I.P., Filonenko V.P., Sundberg M. and Werner P.-E. // *Acta Cryst.* 2000. B56. P. 659.