

УДК 548.5; 543.422

## ВЫРАЩИВАНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ И $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$

© 2013 г. В. А. Трифонов\*, А. А. Павлюк\*, К. Н. Горбаченя\*\*,  
А. С. Ясюкевич\*\*, Н. В. Кулешов\*\*

\* Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Российской академии наук, Новосибирск

\*\* Белорусский национальный технический университет, Минск

\*e-mail: trifonov-va@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2012 г.

Определены состав шихты и параметры процесса выращивания объемных однородных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  (1 ат. %) модифицированным методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры ( $<1$  град/см). Полосы 1500, 750 и 600 нм в спектрах оптического поглощения в кристаллах  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  относятся к ионам  $\text{Co}^{2+}$ , имеющим электронную конфигурацию  $3d^7$  и замещающим ионы  $\text{Mg}^{2+}$ .

DOI: 10.7868/S0002337X13050175

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  относятся к структурному типу  $\text{Li}_3\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  (ромбическая сингония, пр. гр. *Pnma*) [1, 2], плавятся incongruently при  $1030^\circ\text{C}$  [3], в связи с чем не могут быть выращены обычным методом Чохральского из стехиометрического расплава. Ранее [3] относительно небольшие (5–7 мм) кристаллы  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  были получены путем спонтанной кристаллизации из расплава смеси  $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  и  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ . В настоящей работе кристаллы  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  (1 ат. %) выращивали из высокотемпературного раствора в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  на ориентированные затравки модифицированным методом Чохральского.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как в литературе информация по фазовой диаграмме  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  отсутствует, нами была изучена растворимость кристаллов  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  в диапазоне 20–50 мол. % двойного молибдата. Исследования растворимости проводили по методике “пробных” затравочных кристаллов, спонтанно образующихся на Pt-проволоке в пересыщенном растворе-расплаве [4]. В качестве шихты использовали спеки  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  (1 ат. %), приготовленные твердофазным синтезом из реактивов  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  “ос. ч.”,  $\text{MgO}$  “ос. ч.” и  $\text{MoO}_3$  “ч.д.а.”, однофазность которых контролировали с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3М). Для легирования кристаллов кобальтом использовали реактив оксид кобальта  $\text{CoO}$ . Температуру насыщенного раствора-рас-

плава измеряли Pt-Pt/Rh-термопарой (компаратор напряжений 3003М) непосредственно на поверхности расплава.

Выращивание кристаллов осуществляли из платинового тигля диаметром 70 и высотой 120 мм, который сверху плотно закрывали платиновой крышкой с узким патрубком. Шихту нагревали выше температуры плавления на  $5-10^\circ\text{C}$  и для гомогенизации раствор-расплав перемешивали платиновой мешалкой. Температурный градиент устанавливали с помощью 2 терморегуляторов ПИТ-3. Распределение температуры в тигле представлено на рис. 1. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

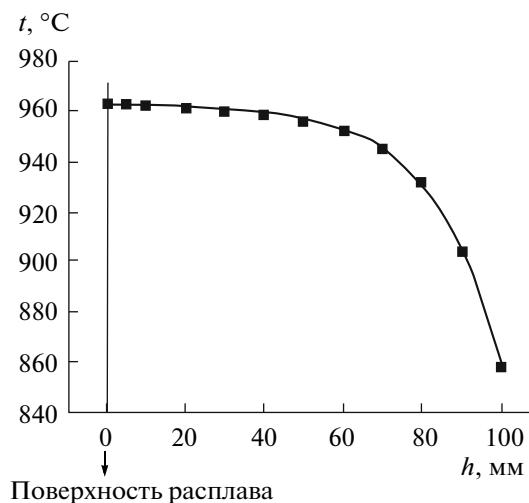


Рис. 1. Распределение температуры в тигле.

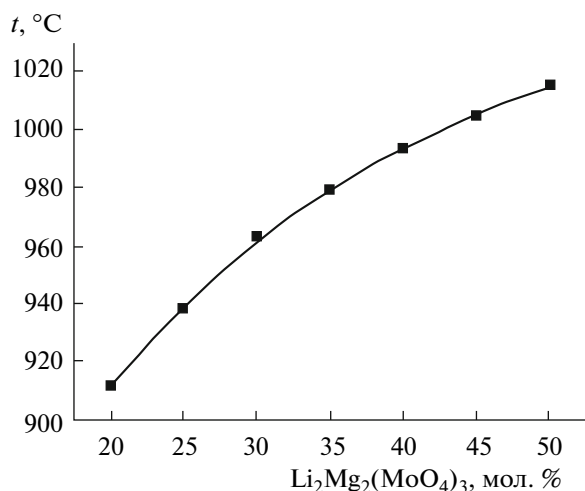


Рис. 2. Температурная зависимость растворимости  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  в  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ .

Кристаллы, нелегированные и с примесью кобальта, выращивали на установке с весовым контролем процесса (лабораторная установка НХ620Н) на затравки, ориентированные по [010]. Использовали простой П-алгоритм управления: температура в печи корректировалась автоматически по сигналу рассогласования между показаниями веса кристалла и программатора. В процессе выращивания для уменьшения отставания фактического веса кристалла от программного температуру в печи снижали со скоростью 1–2°C/сут с помощью аналогового задатчика температуры. Скорость вытягивания затравки составляла от 1.0 до 5.0 мм/сут. Перемешивание раствора-расплава в процессе выращивания осуществлялось вращением кристалла со скоростью 20–30 об/мин.

Для спектроскопических исследований изготавливались полированные образцы кристаллов  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  (1 ат. %) толщиной 2 мм. Измерения спектров поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра проводились с ис-

пользованием спектрофотометра Cary-5000 компании Varian.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Растворимость кристаллов  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  в расплаве  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  (рис. 2) имеет параболическую зависимость от температуры и удовлетворительно описывается уравнением

$$T = 0.0013x^3 - 0.21x^2 + 12.974x + 725.43.$$

В отмеченных условиях (скорость вытягивания затравки  $\approx 1-2$  мм/сут, скорость вращения 20–30 об/мин) наблюдается стабильный рост однородных кристаллов двойного литий-магниевого молибдата на затравки, ориентированные по [010]. Фото выращенных кристаллов  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  и спектры пропускания кристалла  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  представлены на рис. 3 и 4.

Для оценки степени отклонения состава полученных нами кристаллов от стехиометрического были измерены параметры элементарной ячейки кристаллов и спека и сопоставлены с данными в [1] таблица.

Спектры поглощения кристалла  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  (1%) в поляризованном свете при комнатной температуре в спектральном диапазоне от 400 до 2000 нм показаны на рис. 5. В спектрах наблюдаются две широкие сильные полосы поглощения около 1500 и 600 нм и более слабая полоса поглощения около 750 нм.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Впервые выращены объемные однородные кристаллы двойного литий-магниевого молибдата. Высокая однородность кристаллов достигнута при использовании в качестве флюса молибдата лития  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  при выращивании на затравки, ориентированные по [010], в условиях низких градиентов температуры ( $<1^\circ\text{C}/\text{см}$ ) в растворе-расплаве.

При сравнении данных по параметрам решетки выращенных кристаллов и спека с данными [1]

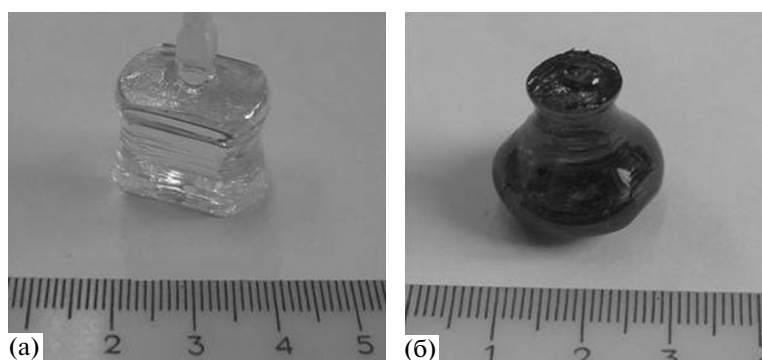


Рис. 3. Кристаллы  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  (а),  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  (1 ат. %) (б).

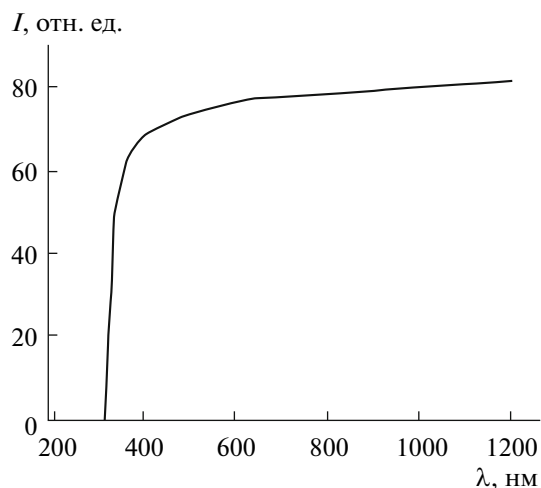


Рис. 4. Спектр пропускания кристалла  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

наблюдается заметное отличие. Возможно, это связано с зависимостью параметров элементарной ячейки от температуры: в [1] образцы были приготовлены твердофазным синтезом при температуре 575–650°C, тогда как в настоящей работе кристаллы выращены при 970–960°C. По-видимому, с повышением температуры синтеза происходит расширение области гомогенности из-за возможного перераспределения катионов лития и магния в кристаллической структуре, в результате чего состав выращенных кристаллов значительно отклоняется от стехиометрического.

Наблюдаемые спектры оптического поглощения в кристаллах  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  относятся к ионам  $\text{Co}^{2+}$ , имеющим электронную конфигурацию  $3d^7$  и замещающим ионы  $\text{Mg}^{2+}$  в кристаллической решетке [1]. Полосы в спектрах поглощения около 1500, 750 и 600 нм принадлежат предположительно переходам из основного состояния  ${}^4T_1({}^4F)$  иона  $\text{Co}^{2+}$  в возбужденные состояния  ${}^4T_2({}^4F)$ ,  ${}^4A_2({}^4F)$  и  ${}^4T_1({}^4P)$  соответственно.

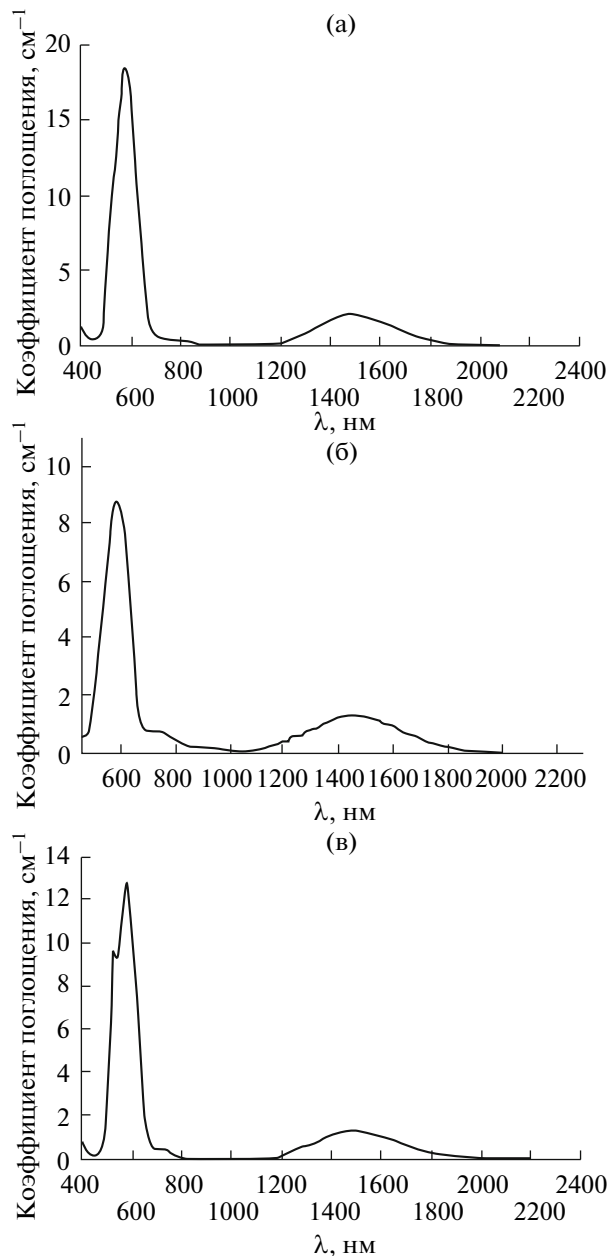


Рис. 5. Спектры поглощения кристалла  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$  для поляризаций  $E||[100]$  (а),  $E||[001]$  (б),  $E||[010]$  (в).

Параметры элементарной ячейки кристаллов и спеков  $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$

Образец	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$	5.1030(10)	10.511(2)	17.695(5)	949.16
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Co}^{2+}$ (1 ат. %)	5.0899(5)	10.5205(11)	17.716(2)	948.66
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ (спек)	5.1143(5)	10.4521(9)	17.605(2)	941.078
$\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ (спек) [1]	5.1167(2)	10.4646(4)	17.622(8)	943.597

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sebastian L., Piffard Y., Shukla A.K. et al.* Synthesis, Structure and Lithium-Ion Conductivity of  $\text{Li}_{2+2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Li}_3\text{M}(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) // *J. Mater. Chem.* 2003. Т. 13. С. 1797.
2. *Трунов В.К.* О двойных молибдатах щелочных щелочноземельных элементов // *Журн. неорганической химии.* 1971. Т. 16. № 2. С. 553.
3. *Пенкова В.Г., Клевцов П.В.* Синтез кристаллов двойных молибдатов лития с двухвалентными металлами Mg, Ni, Co и Zn // *Журн. неорганической химии.* 1977. Т. 22. № 6. С. 1713.
4. *Трифонов В.А., Павлюк А.А.* Растворимость  $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$  в расплаве молибдатов лития и  $\text{MoO}_3$  и особенности выращивания монокристаллов низкоградиентным методом Чохральского // *Вестн. БГУ.* 2012. № 3. С. 13.