

# Письма в редакцию

---

УДК 666.792.34:539.89

Д. А. Стратийчук (г. Киев)

## Получение оксидных молибденовых бронз в условиях высоких давлений

*Сообщается о получении при высоких давлениях и температурах оксидных бронз на основе  $M_xMoO_3$ , содержащих наноразмерную компоненту.*

**Ключевые слова:** оксиды, высокое давление, прекурсоры, наноразмерные материалы.

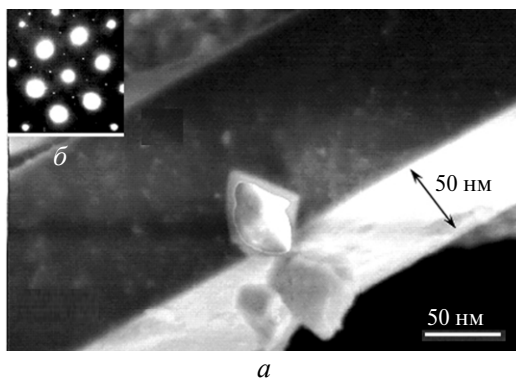
Оксиды молибдена, в которых металл находится в переменных степенях окисления — так называемые “оксидные молибденовые бронзы”, представляют значительный интерес для современной микроэлектроники. Они характеризуются рядом электрофизических феноменов, отдельные из которых связаны с формированием состояния волны зарядовой плотности в этих квазинизкоразмерных проводниках [1—3]. Чувствительность к внешним воздействиям предполагает широкое коммерческое применение бронз в запоминающих устройствах, микротранзисторах, микропереключателях, сенсорах. Вместе с тем существующие на сегодняшний день синтетические методы получения оксидных молибденовых бронз технически несовершенны ввиду необходимости применения высоких (1000—1173 К) температур и существенной длительности синтеза. Следует отметить, что использование высокого давления и применение соединений — прекурсоров [4—5] в качестве исходных реагентов может существенно понижать температуру и время синтеза. Ранее в [4] было показано, что оксидные молибденовые бронзы состава  $Na_xMoO_3$  ( $x = 0,03—0,08$ , структурный тип  $MoO_3$ , и  $x = 0,33—0,92$ , структурный тип кубический  $M_xMoO_3$ ) могут быть получены *in situ* при обработке кристаллогидратов молибдатов натрия в условиях высоких давлений и температур. Ниже изложены результаты, полученные при исследовании термобарической обработки кристаллогидратов молибдатов  $M^I_2MoO_4 \cdot 7H_2O$  ( $M^I = Na, K, Cu$ ) в присутствии небольшого (до 1 % (по массе)) количества монойодидов этих металлов.

Термобарическую обработку проводили в аппарате высокого давления типа “тороид-20” в условиях квазигидростатического давления 7,7 ГПа и температуры в интервале 500—1000 К в течение 1 мин. Для предотвращения контакта исходных компонентов с материалом нагревателя использовали

© Д. А. СТРАТИЙЧУК, 2010

молибденовые капсулы. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, в результате взаимодействия были получены керамики на основе фаз гексагональных оксидных молибденовых бронз общей формулы  $M_xMoO_3$ . Установлено, что оптимальным для синтеза оксидных молибденовых бронз является температурный интервал 773—873 К.

Полученные керамики также содержат в своем составе фазы на основе  $MoO_3$  —  $M_xMoO_3$  ( $x = 0,03—0,08$ ), пространственная группа —  $P2_1/m$ ,  $a = 3,96—4,0(1)$  Å,  $b = 6,69—6,71(2)$  Å,  $c = 7,10—7,21(2)$  Å,  $\beta = 103,8—104,3^\circ$ .



Полая трубка в составе керамики на основе  $K_{0,06}Mo_{0,06}^{V}Mo_{0,94}^{VI}O_3$  (а), снимок Лауэ (б), подтверждающий родство основной фазы в составе керамики с гексагональными молибденовыми бронзами.

По данным сканирующей трансмиссионной электронной микроскопии (изучение образцов проводили с использованием микроскопа “Hitachi HD 2700”) в составе керамик присутствуют структурные элементы, размер которых изменяется в интервале 100—700 нм. Для образцов, полученных при обработке кристаллогидратов натрия и калия, установлено формирование наноразмерных трубок до 50 нм в диаметре, а для медьсодержащих оксидных молибденовых бронз — агрегаты, образованные трубками диаметром 40—45 нм. Толщина стенки трубок последних составляет около 7 нм. Трубки, обнаруженные для натрий-, калий- и медьсодержащих керамик, согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, имеют следующий состав:  $Na_{0,04}Mo_{0,04}^{V}Mo_{0,96}^{VI}O_3$ ,  $K_{0,06}Mo_{0,06}^{V}Mo_{0,94}^{VI}O_3$  и  $Cu_{0,36}Mo_{0,36}^{V}Mo_{0,63}^{VI}O_3$ , что хорошо согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии. Последнее позволяет отнести указанные соединения к фазам на основе  $MoO_3$ .

Таким образом, с использованием преимущества применения высоких давлений и температур получена керамика на основе фаз оксидных молибденовых бронз общей формулы  $M_xMoO_3$ , которая содержит наноразмерную компоненту.

Автор выражает благодарность к. х. н., с. н. с. В. В. Лесняку (Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко) за помощь в проведении исследования образцов.

*Повідомляється про отримання при високих тисках і температурах оксидних бронз на базі  $M_xMoO_3$ , що містять нанорозмірну компоненту.*

**Ключові слова:** оксиди, високі тиски, прекурсори, нанорозмірні матеріали.

*The ceramics based on molybdenum oxide bronzes phases of general formula  $M_xMoO_3$  containing nanosized component were obtained using advantage of high temperature and high pressure treatment.*

**Key words:** *oxides, high pressure, precursors, nano-scale materials.*

1. *Schlenker C.* Low-dimensional electronic properties of molybdenum bronzes and oxides. — Dordrecht: Kluwer, 1990. — 450 p.
2. *Grüner G.* Density waves in solids. — Reading, MA: Addison-Wesley, 1994. — 259 p.
3. *Greenblatt M.* Molybdenum oxide bronzes with quasi-low-dimensional properties // *Chem. Rev.* — 1988. — **88**, N 1. — P. 31—53.
4. *Lisnyak V. V., Stus N. V., Stratiychuk D. A. et al.* New high-temperature-high-pressure synthetic route: from crystalline hydrates to molybdenum bronzes  $Na_xMoO_3$  // *J. Alloys Compds.* — 2003. — **359**, N 1—2. — 307—309.
5. *Anzai A., Inumaru K., Yamanaka S.* High pressure synthesis of ammonium tungsten bronze superconducting phases from a molecular solid acid  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$  ( $n \sim 28$ ) in BN crucibles // *Ibid.* — 2009. — **470**, N 1—2. — 557—560.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступило 09.07.10