

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 539.183.3:546.23.815.654.656

РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
СЕЛЕНАТОВ $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ И $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$

© 2021 г. Ю. А. Тетерин^{a, b, *}, К. И. Маслаков^a, Д. О. Чаркин^a, А. Ю. Тетерин^b,
С. Н. Калмыков^{a, b}, К. Е. Иванов^b, В. Г. Петров^a, О. И. Сийдра^{c, d}

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет, пер. Декабристов, 16, Санкт-Петербург, 199155 Россия

^dЦентр наноматериаловедения Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр РАН”,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: Teterin_YA@nrcki.ru

Поступила в редакцию 21.10.2020 г.

После доработки 18.11.2020 г.

Принята к публикации 20.11.2020 г.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены новые селенаты $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ и $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$, а также селенит $\text{PbSe}^{4+}\text{O}_3$ и селенат $\text{PbSe}^{6+}\text{O}_4$. На основании характеристик структуры спектров валентных и остовных электронов подтвержден элементный и ионный состав новых селенатов, содержащих ионы Se^{6+} , La^{3+} и Pr^{3+} . Изучено восстановление ионов Se^{6+} на поверхности образцов селенатов до ионов Se^{4+} под действием рентгеновского излучения в вакууме спектрометра. Установлено, что в отличие от селената $\text{PbSe}^{6+}\text{O}_4$ селенит $\text{PbSe}^{4+}\text{O}_3$ устойчив по отношению к действию рентгеновского излучения. Показано, что $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ более устойчив на воздухе, чем $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$.

Ключевые слова: электронное строение, РФЭС-спектры, селенаты

DOI: 10.31857/S0044457X21040231

ВВЕДЕНИЕ

В отличие от хорошо охарактеризованных редкоземельных оксидных сульфатов, аналогичные оксидные селенаты практически неизвестны. В работе [1] на основании результатов термогравиметрического анализа гидратов селената La и Nd обнаружено образование $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$. Образование этих соединений при разложении на воздухе отражается изломом при 600–650°C; они легко превращаются в более стабильный $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_3$. Между тем авторы [2] в несколько иных условиях не наблюдали образование оксидных селенатов и предположили, что их образование маловероятно. В работе [3] при термическом разложении редкоземельных селенатов также не наблюдали образование $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$. Однако в работе [4] с помощью реакций двойного обмена [5–7] удалось синтезировать три соединения $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ и Nd) и изучить их кристаллическую структуру.

При изучении степени окисления селена и других элементов в соединениях используют метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [8–10]. Поскольку валентная электронная конфигурация селена $4s^2 4p^4$, в соедине-

ниях селен может находиться в различных степенях окисления: Se^{6+} , Se^{4+} и Se^{2-} [11–13]. За счет малой термической устойчивости селенаты РЗЭ, содержащие Se^{6+} , могут переходить в селениты, содержащие Se^{4+} [1]. Степень окисления селена в соединениях может быть определена методом РФЭС на основании величин энергий связи остовных электронов [14].

В настоящей работе методом РФЭС изучены новые селенаты $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) с целью определения их ионного состава, в частности степени окисления селена, для подтверждения образования этих соединений. Исследованы также селенит PbSeO_3 и селенат PbSeO_4 , содержащие Se^{4+} и Se^{6+} соответственно, РФЭС-спектры которых, насколько нам известно, не изучены [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Селенаты оксидов редкоземельных металлов $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ и $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ впервые были получены с помощью двухвалентных твердофазных реакций между соответствующими оксигалогенидами LnOCl и селенатом калия. Более подробно мето-

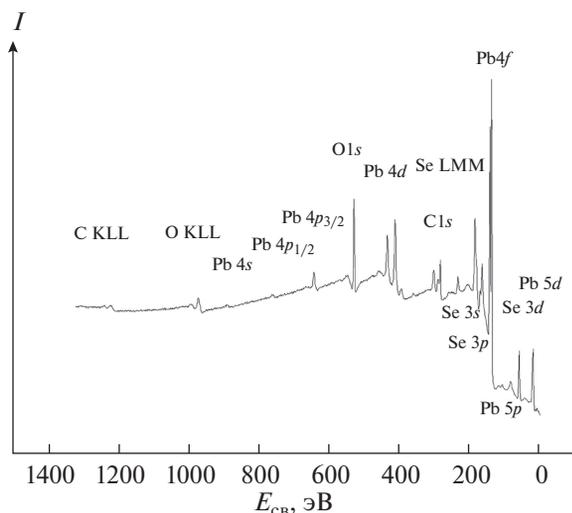


Рис. 1. Обзорный РФЭС-спектр поликристалла PbSeO_4 .

дика получения этих селенатов описана в работе [4], где также приведены данные дифракционных исследований кристаллической структуры этих веществ и их термической стабильности до 800°C . Селенит $\text{PbSe}^{4+}\text{O}_3$ и селенат $\text{PbSe}^{6+}\text{O}_4$ были получены осаждением из водных растворов, содержащих $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2SeO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ соответственно в мольном соотношении 1 : 1. Образовавшийся таким образом белый осадок промывали несколько раз дистиллированной водой и сушили на воздухе. Оба образца, согласно данным рентгенофазового анализа [4], были однофазными.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Спектры изученных образцов $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ (Ln и Pr), PbSeO_4 и PbSeO_3 были получены на электростатическом спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical UK) с использованием монохроматического AlK_α (1486.7 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме (5×10^{-7} Па) при комнатной температуре. Образцы рассматриваемых соединений были приготовлены в виде порошков на непроводящем скотче. Спектры получены при $I = 12$ мкА, $U = 15$ кВ и $P = 180$ Вт на рентгеновской трубке.

Информационная поверхность представляла собой эллипс 300×700 мкм². Разрешение прибора, измеренное как полная ширина на полувысоте (Γ , полуширина) линии $\text{Au}4f_{7/2}$ -электронов, составляло 0.7 эВ. Энергию связи E_b (эВ) измеряли относительно $\text{C}1s$ -электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, энергия связи которых была принята равной 285.0 эВ. Спектр $\text{C}1s$ -электронов на поверхности образцов наблюдался как линия слабой интенсивности. На поверхности пластины из золота

$E_b(\text{Au}4f_{7/2}) = 84.0$ эВ, энергия связи $\text{C}1s$ -электронов насыщенных углеводородов $E_b(\text{C}1s) = 284.1$ эВ. Погрешность при определении энергии связи и ширины пиков не превышала ± 0.05 эВ, а относительной пиковой интенсивности — $\pm 5\%$. Полуширина линии $\text{C}1s$ -электронов насыщенных углеводородов на поверхности образца $\Gamma(\text{C}1s) = 1.3$ эВ [16]. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [17].

Проведен количественный элементный анализ поверхности толщиной несколько нанометров ($\sim 3\text{--}5$ нм [18]). Он основан на том, что интенсивность линий пропорциональна числу соответствующих атомов в исследуемом образце. Использовали следующее соотношение: $n_i/n_j = (S_i S_j) (k_i k_j)$, где n_i/n_j — относительная концентрация изученных атомов, $S_i S_j$ — относительная интенсивность линий, $k_i k_j$ — относительный экспериментальный коэффициент чувствительности. Использовали следующие коэффициенты чувствительности относительно $\text{C}1s$: 1.00 ($\text{C}1s$), 2.81 ($\text{O}1s$), 3.07 ($\text{Se}3d_{5/2}$), 4.58 ($\text{Se}3p_{3/2}$), 1.17 ($\text{Se}3s$), 29.96 ($\text{Pb}4f_{7/2}$), 19.69 ($\text{La}3d_{5/2}$), 16.46 ($\text{Pr}3d_{5/2}$).

Установлено, что в пределах ошибки измерений элементный состав, полученный на основании РФЭС-спектров, не отличается от стехиометрического состава изученных соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обзорные РФЭС-спектры $\text{Ln}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), PbSeO_4 и PbSeO_3 , кроме линий элементов этих соединений и $\text{C}1s$ -электронов насыщенных углеводородов, адсорбированных на поверхности образцов, содержат $\text{C}1s$ и Se LMM Оже-спектры (рис. 1). Значительное усложнение спектров наблюдается в области энергий связи 130–470 эВ, где наблюдается структура, связанная с Se LMM Оже-спектром.

Было замечено, что под действием AlK_α -рентгеновского излучения происходит восстановление ионов Se^{6+} на поверхности образцов селенатов до ионов Se^{4+} . Это приводит к появлению плеча у линий РФЭС-спектров основных электронов ионов Se^{6+} со стороны меньших энергий связи (рис. 2). Поэтому на первом этапе было изучено восстановление ионов Se^{6+} . Для этого был выбран спектр $\text{Se}3d$ -электронов, линии которого являются относительно узкими и не перекрываются с линиями других элементов (рис. 2). Величина спин-орбитального расщепления $\Delta E_{s/l}(\text{Se}3d) = 0.9$ эВ, энергии связи $E_b(\text{Se}3d_{5/2}) = 58.5$ и 59.8 эВ для эталонных селенита $\text{PbSe}^{4+}\text{O}_4$ и селената $\text{PbSe}^{6+}\text{O}_4$ соответственно (табл. 1).

Восстановление ионов Se^{6+} до Se^{4+} . При изучении восстановления под действием рентгенов-

ского излучения в вакууме спектрометра ионов Se^{6+} до Se^{4+} на поверхности образцов селенатов ($\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$, $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$, $\text{PbSe}^{6+}\text{O}_4$) был получен 21 РФЭС-спектр $\text{Se}3d$ -электронов, спектры записывали последовательно через ~ 1 мин. При этом спектр $\text{Se}3d$ -электронов PbSeO_3 не изменялся в течение 120 мин. Спектры PbSeO_4 , полученные в течение 1 мин для первого и 21-го скана, показаны на рис. 2. Полученные результаты приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что PbSeO_3 является устойчивым соединением и содержит только ионы Se^{4+} . На него практически не влияет рентгеновское излучение. Образец PbSeO_4 менее устойчив по отношению к такому излучению. Через 1 мин на его поверхности наблюдался 1 ат. % ионов Se^{4+} , через 21 мин – 13 ат. %, а через 120 мин – 31 ат. % ионов Se^{4+} . Образец $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ также оказался неустойчивым. Через 1 мин на его поверхности наблюдалось 6 ат. % ионов Se^{4+} , через 21 мин – 17 ат. %, а через 120 мин – 30 ат. % ионов Se^{4+} . Аналогично на поверхности образца $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ через 120 мин наблюдалось 33 ат. % ионов Se^{4+} . Из этих данных следует, что примерно через 120 мин образуются фазы с одинаковым относительным составом ионов селена. Устойчивость селенатов уменьшается в ряду PbSeO_4 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$, $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$, а исходные новые селенаты ($\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$, $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$) в пределах погрешности измерения ($\pm 5\%$) содержат в основном ионы Se^{6+} . На поверхности образца $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ после 1 мин облучения наблюдалось 19 ат. % ионов Se^{4+} , по-видимому, перед облучением на его поверхности уже присутствовали ионы Se^{4+} . Это характеризует образец как наименее устойчивый селенат.

С учетом данных о частичном изменении ионного состава поверхности изученных веществ под действием рентгеновского излучения в настоящей работе была проведена идентификация структуры полученных РФЭС-спектров валент-

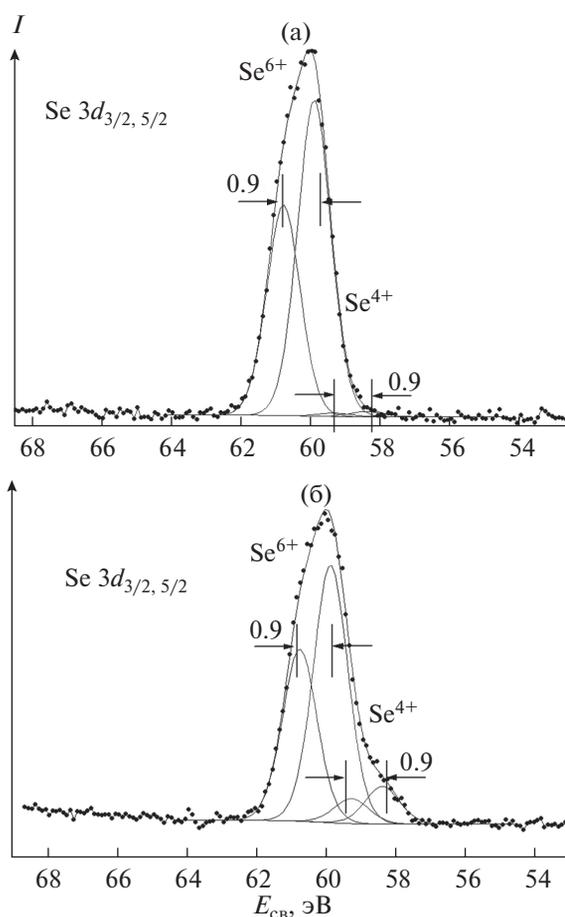


Рис. 2. РФЭС-спектры $\text{Se}3d$ -электронов, записанные в течение 1 мин, для PbSeO_4 : а – в течение 1 мин; б – в течение 21 мин.

ных и остовных электронов селенита PbSeO_3 и селенатов PbSeO_4 , $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$, $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ (табл. 1, 2).

Данные об электронной структуре и степени окисления ионов металлов в соединениях могут

Таблица 1. Энергии связи E_b^a (эВ) и полуширина линий Γ^b (эВ) электронов соединений селена

Соединение	МО	Se 3s	Se 3p _{3/2}	Se 3d _{5,2}	Pb 4f _{7/2}	Ln 3d _{5/2}	O 1s
$\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$	4.0, 9.8, 13.6	234.9 (3.7)	166.3 (2.2)	60.2 (1.1)		834.1 (2.4)	528.7 (1.1)
	17.0, 34.5						531.3 (1.6)
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$	2.4, 4.0, 9.7, 13.7	234.8 (3.6)	166.3 (2.2)	60.2 (1.1)		928.5 (3.4)	528.7 (1.1)
	17.7, 37.5						531.2 (1.6)
PbSeO_4	4.3, 8.5, 13.6	235.0 (3.2)	166.0 (2.0)	59.8 (1.0)	138.9 (1.1)		531.0 (1.4)
	19.8, 22.4						533.1 (1.6)
PbSeO_3	3.9, 8.3, 13.7	233.7 (2.8)	164.7 (2.0)	58.5 (1.0)	138.7 (1.0)		530.5 (1.1)
	19.7, 22.3						531.8 (1.1)

^aЭнергии связи электронов измерены относительно энергии $E_b(\text{C}1s) = 285.0$ эВ.

^bПолуширина линий приведена в скобках после E_b относительно полуширины $\Gamma(\text{C}1s) = 1.3$ эВ.

Таблица 2. Энергии связи E_b^a (эВ) и полуширина линий Γ^b (эВ) $Se3d_{5/2}$ -электронов, а также ионный состав^В (Se^{n+}) поверхности образцов (%) соединений селена в зависимости от времени τ (мин) пребывания под пучком AlK_{α} -рентгеновского излучения

Образец	Se^{n+}	$E_b(Se3d_{5/2})$	Ионный состав при разных τ		
			1	21	120
$La_2O_2SeO_4$	Se^{4+}	58.5 (1.1)	6	17	30
	Se^{6+}	60.2 (1.1)	94	83	70
$Pr_2O_2SeO_4$	Se^{4+}	58.5 (1.1)	19	24	33
	Se^{6+}	60.2 (1.1)	81	76	67
$PbSeO_4$	Se^{4+}	58.4 (1.1)	1	13	31
	Se^{6+}	59.8 (1.1)	99	87	69
$PbSeO_3$	Se^{4+}	58.5 (1.1)	100	100	100
	Se^{6+}				

^аЭнергии связи электронов измерены относительно энергии $E_b(C1s) = 285.0$ эВ, $E_b(Se3d_{5/2}) = 55.9$ эВ для Se.

^бПолуширина линий приведена в скобках после E_b относительно полуширины $\Gamma(C1s) = 1.3$ эВ, а $\Delta E_{sl}(Se3d) = 0.9$ эВ.

^вПогрешность определения ионного состава $\pm 5\%$.

быть получены на основании параметров РФЭС-спектров валентных и остовных электронов [16]. При обсуждении структуры спектров удобно использовать атомные и молекулярные спектральные обозначения.

Структура РФЭС-спектров валентных электронов. РФЭС-спектры валентных электронов (от 0 до ~ 45 эВ) с учетом сечений фотоионизации отражают полную плотность состояний таких электронов и служат критерием правильности результатов расчетов электронной структуры веществ [16]. Эти спектры полезны и тем, что в них проявляются линии большинства атомов изучаемых веществ, включая примеси.

Для $PbSeO_3$ спектр валентных электронов приведен на рис. 3. Структура этого спектра качественно сравнима со структурой соответствующего спектра $PbSeO_4$ (табл. 1). Этот спектр можно условно разделить на две части. В первой части спектра $PbSeO_3$ (от 0 до ~ 15 эВ) наблюдается структура, связанная с электронами внешних валентных молекулярных орбиталей (**ВМО**), которые частично образованы из $Se4s$, $Se4p$, $Pb6s$, $Pb6p$ и $O2p$ атомных орбиталей (рис. 3). Интенсивность этой части спектра увеличена в четыре раза из-за малой величины. Она отражает зонную структуру валентных электронов. Из-за отсутствия результатов расчета электронной структуры $PbSeO_3$ можно только на качественном уровне отметить, что в полосу при 3.9 эВ вносят вклад $Pb6p$ -, $Se4p$ - и $O2p$ -электроны, а в полосу при 8.3 эВ – $Pb6s$ -, $Se4s$ - и $O2p$ -электроны.

В области спектров от ~ 15 до ~ 35 эВ наблюдается структура, связанная с электронами внутренних валентных молекулярных орбиталей (**ВВМО**). Такие МО образуются в основном из полностью заполненных атомных орбиталей (**АО**) $Pb5d$ и $O2s$. Поэтому эти спектры не имеют атомного характера и не могут быть использованы при корректном количественном элементном анализе. Поскольку спектры $Pb5d$ -электронов имеют черты атомной структуры, можно предположить, что степень участия этих АО в образовании ВВМО не слишком велика.

Структура РФЭС-спектров остовных электронов. На РФЭС-спектр $Se3p$ -электронов $PbSeO_3$, состоящий из спин-дублета с $\Delta E_{sl}(Se3p) = 5.8$ эВ и $\Gamma(Se3p_{1/2}) = 2.0$ эВ, которая обычно используется при изучении соединений селена [14], накладывается структура, связанная с характеристически-

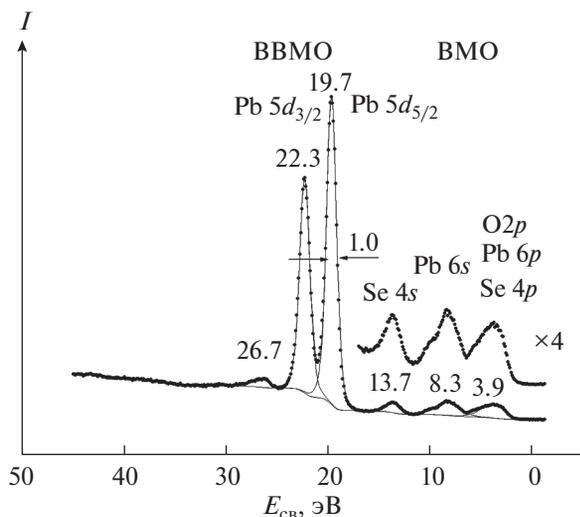


Рис. 3. РФЭС-спектр валентных электронов $PbSeO_3$.

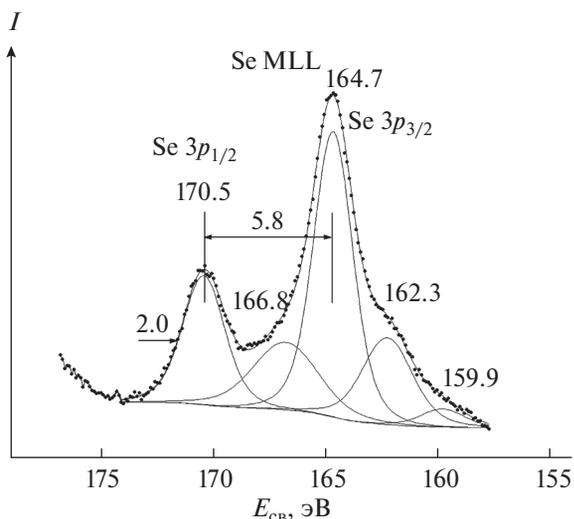


Рис. 4. РФЭС-спектр Se3p-электронов PbSeO₃.

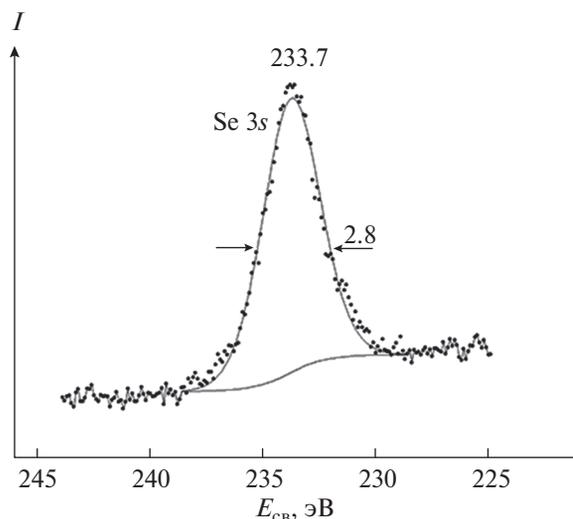


Рис. 5. РФЭС-спектр Se3s-электронов PbSeO₃.

ми потерями Pb4f-электронов, и структура Se LMM Оже-электронов (рис. 4). Это затрудняет корректное использование спектра Se3p-электронов для определения ионного состава селена (Se⁶⁺ и Se⁴⁺) в образце. Линия Se3s-электронов в спектре PbSeO₃ имеет относительно большую полуширину $\Gamma(\text{Se}3s) = 2.8$ эВ (рис. 5), в отличие от величины $\Gamma(\text{Se}3d) = 1.0$ эВ (табл. 1), что также затрудняет ее использование при определении степени окисления селена в соединениях. Спектр Pb4f-электронов этого селенита содержит узкие линии дублета с величиной спин-орбитального расщепления $\Delta E_{si}(\text{Pb}4f) = 4.9$ эВ и полушириной линий $\Gamma(\text{Pb}4f_{7/2,5/2}) = 1.0$ эВ, что отражает химическую эквивалентность ионов свинца (рис. 6).

Структура спектра La3d-электронов селената La₂O₂SeO₄ состоит из спин-дублета с $\Delta E_{si}(\text{La}3d) = 16.8$ эВ и полушириной линий $\Gamma(\text{La}3d_{5/2,3/2}) = 2.4$ эВ, shake up спутников, связанных с переносом заряда от лиганда к металлу (sat₁), и shake up спутников, обусловленных переходами электронов с занятых на свободные МО (sat₂) в процессе фотоэмиссии La3d-электронов (рис. 7а). Аналогичная структура наблюдается в спектре Pr3d-электронов (рис. 7б). Такая структура спектров Ln3d-электронов характерна для ионов Ln³⁺ (Ln = La, Pr).

РФЭС-спектр O1s-электронов PbSeO₃ наблюдается в виде линии с $E_b(\text{O}1s) = 530.5$ эВ и полушириной $\Gamma(\text{O}1s) = 1.1$ эВ (табл. 1, рис. 8а). Со стороны больших энергий связи от линии O1s-электронов в виде плеча наблюдается линия при $E_b(\text{O}1s) = 531.8$ эВ, связанная с гидроксильными группами. Соотношение площадей этих линий равно 87% (O²⁻) и 13% (OH⁻). Подобные результаты были получены для всех изученных образцов (табл. 1, рис. 8б).

Поскольку, например, энергии связи O1s-электронов в PbSeO₄ равны 531.0 эВ (92% – основная линия) и 533.1 эВ (8% – H₂O на поверхности), с учетом выражения (1) [19] для длины связи $R_{\text{Э-О}}$ (нм) элемент–кислород:

$$R_{\text{Э-О}} (\text{нм}) = 2.27 (E_b - 519.4)^{-1} \quad (1)$$

можно оценить, что средние длины связей $R_{\text{Э-О}}$ для поверхности PbSeO₄ равны 0.196 и 0.166 нм. Экспериментально найденная длина связи для PbSeO₄ равна 0.163 нм для $R_{\text{Se-О}}$ [20], что заметно отличается от величины 0.196 нм. Значение 0.166 нм характеризует длину связи кислорода воды с металлами на поверхности.

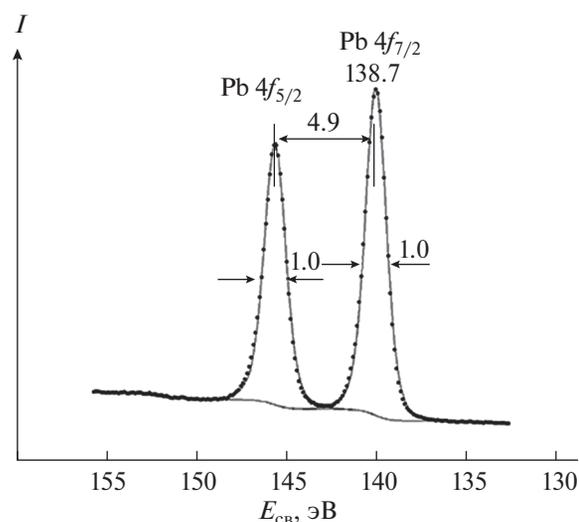


Рис. 6. РФЭС-спектры Pb4f-электронов PbSeO₃.

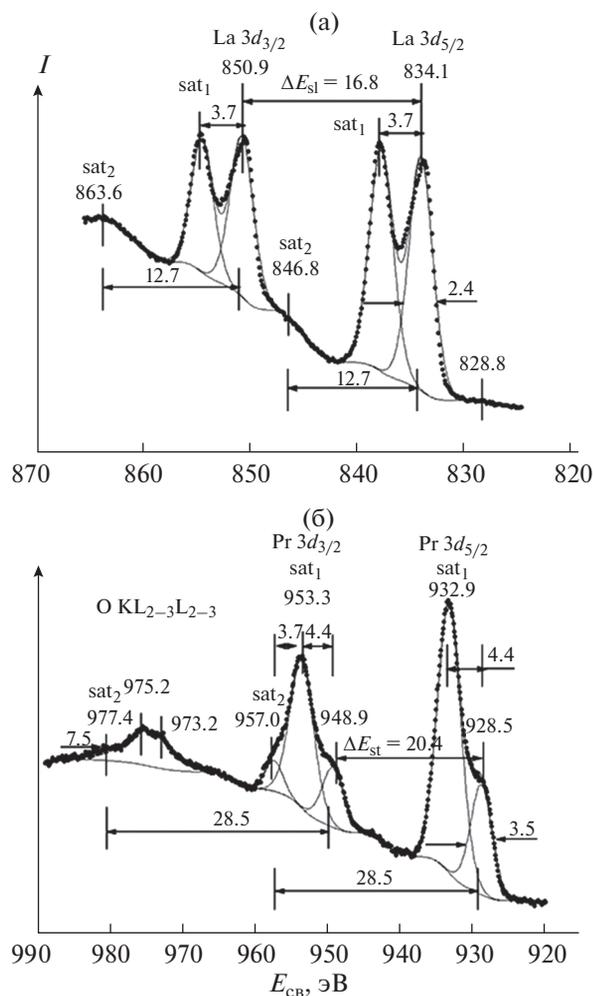


Рис. 7. РФЭС-спектры Ln3d-электронов Ln_2SeO_6 : а – La_2SeO_6 ; б – Pr_2SeO_6 .

Энергии связи O1s-электронов $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ ($\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$) равны 528.7 и 531.3 эВ (528.7 и 531.2 эВ) соответственно (табл. 1, рис. 8б). Этим величинам соответствуют длины связи $R_{\text{э}-\text{O}} = 0.244$ и 0.191 нм (0.244 и 0.192 нм). Экспериментально найденные длины связи для $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ ($\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$) равны 0.273 нм (0.268 нм) для $R_{\text{Ln}-\text{O}}$ (по отношению к SeO_4); 0.242 нм (0.238 нм) для $R_{\text{Ln}-\text{O}}$ (по отношению к тетраэдру OLn_4); 0.165 нм (0.166 нм) для $R_{\text{Se}-\text{O}}$ [4]. Отметим, что длины связей, оцененные на основании уравнения (1), отражают средние величины. Например, величина 0.244 нм для $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ является средней величиной длин связи La–O и согласуется с соответствующей величиной 0.242 нм, найденной из рентгеноструктурных данных. Следует отметить, что в области 531.5 эВ могут наблюдаться линии O1s-электронов гидроксильных групп, адсорбированных на поверхности образцов, что может привести к ошибке. Поэтому можно заключить, что в

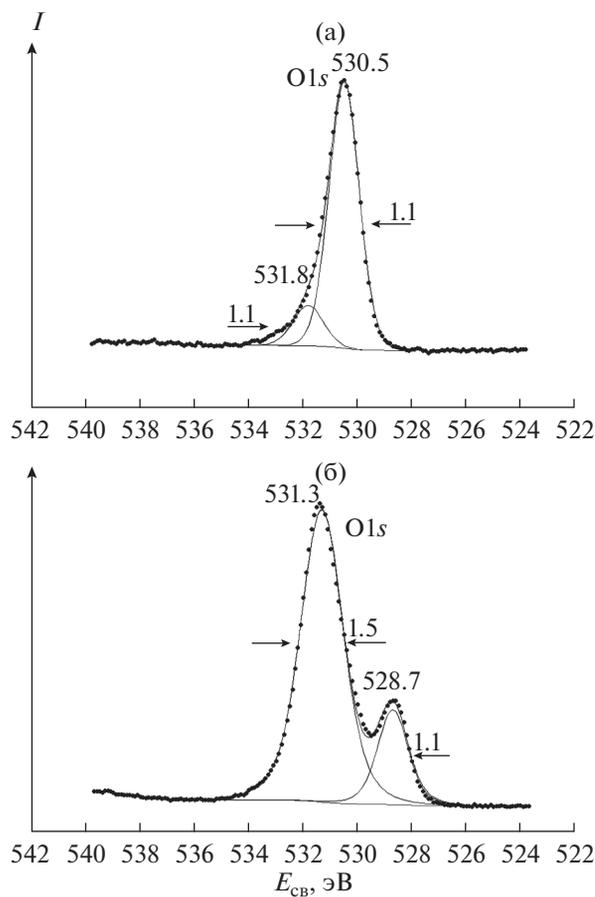


Рис. 8. РФЭС-спектры O 1s-электронов: а – PbSeO_3 ; б – La_2SeO_6 .

результате оценки наиболее корректной средней величиной является $R_{\text{Ln}-\text{O}} = 0.244$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС изучены селенаты $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ и $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$, а также соединения PbSeO_3 и PbSeO_4 , спектры которых ранее не изучали. На основании характеристик структуры спектров валентных и остовных электронов подтвержден стехиометрический и ионный состав (La^{3+} , Pr^{3+} , Se^{6+}) селенатов $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ и $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$.

Установлено, что селенит PbSeO_3 устойчив по отношению к действию рентгеновского излучения мощностью 180 Ватт в течение 2 ч. Для селената PbSeO_4 наблюдается восстановление ионов Se^{6+} до Se^{4+} с первой минуты, и через 2 ч концентрация Se^{4+} достигает 31%. Найдено, что на поверхности образцов селенатов $\text{La}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ и $\text{Pr}_2\text{O}_2\text{SeO}_4$ в первый момент наблюдается 6 и 19% ионов Se^{4+} , а после 2 ч выдержки под пучком рентгеновского излучения концентрация ионов Se^{4+} увеличивается до 30 и 33% соответственно.

Предполагается, что эти селенаты содержали на поверхности примесь ионов Se^{4+} еще до облучения рентгеновским излучением, а селенат La_2SeO_6 более устойчив на воздухе, чем селенат Pr_2SeO_6 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-03-00333) и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Karvinen S., Lumme K., Niinistö L.* // J. Therm. Anal. 1987. V. 32. P. 919.
<https://doi.org/10.1007/BF01913778>
2. *Nabar M.A., Paralkar S.V.* // Thermochim. Acta. 1976. V. 15. P. 390.
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(76\)85093-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(76)85093-9)
3. *Hajek B., Novotna N., Hradilova J.* // J. Less-Common. Met. 1979. V. 66. P. 121.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(79\)90222-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(79)90222-4)
4. *Charkin D.O., Karpov A.S., Kazakov S.M. et al.* // J. Solid State Chem. 2019. V. 277. P. 163.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06.007>
5. *Schaak R.E., Mallouk T.E.* // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 1455.
<https://doi.org/10.1021/cm010689m>
6. *Charkin D.O.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. Suppl. P. 1977.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608130019>
7. *Charkin D.O., Grischenko R.O., Sadybekov A.A. et al.* // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3065.
<https://doi.org/10.1021/ic701558m>
8. *Pawar S.T., Chavan G.T., Prakshale V.M. et al.* // Mater. Sci. Semicond. Process. 2017. V. 61. P. 71.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.042>
9. *Kim Y.J., Yuan K., Ellis B.R., Becker U.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2017. V. 199. P. 304.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.10.039>
10. *Zhong W., Tu W., Xu Y. et al.* // J. Env. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 4206.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.08.016>
11. *Han D.S., Batchelor B., Abdel-Wahab A.* // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 368. P. 496.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.065>
12. *Qi X., Wang J.-Y., Kuo J.-C. et al.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 6350.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.054>
13. *Chen T.-K., Luo J.-Y., Ke C.-T. et al.* // Thin Solid Films. 2010. V. 519. P. 1540.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.06.002>
14. *Нефедов В.И.* Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
15. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2012.
<https://doi.org/10.18434/T4T88K>
16. *Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю.* // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 5. С. 403.
17. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. P. 4709.
18. *Немошкаленко В.В., Алешин В.Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 с.
19. *Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A.* // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. V. 59. P. 111.
[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(92\)85002-O](https://doi.org/10.1016/0368-2048(92)85002-O)
20. *Effenberger H., Pertlik F.* // Z. Kristallogr. 1986. V. 176. P. 75.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1986.176.1-2.75>