

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-5-12-19>

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПАРАНИОБАТОВ СОСТАВА $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$

© Александра Александровна Архипенко^{1*}, Галина Евгеньевна
Марьина^{1,2}, Василиса Борисовна Барановская^{1,2},
Михаил Александрович Рюмин¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской Академии Наук, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., д. 31, стр. 1; *e-mail: alexandra622@mail.ru

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4.

Статья поступила 1 февраля 2024 г. Поступила после доработки 20 марта 2024 г.

Принята к публикации 27 марта 2024 г.

Разработана двухстадийная методика рентгенофлуоресцентного анализа высокоэнтропийных параниобатов РЗЭ состава $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ (где $x = 0 - 3$), используемых в качестве термобарьерных покрытий. На первом этапе с использованием метода фундаментальных параметров (МФП) проводили экспрессный полуколичественный анализ образцов керамики и промежуточных продуктов синтеза с установлением их предварительного состава. На втором этапе по построенным градуировочным зависимостям определяли количественный состав проб. Для построения градуировочных зависимостей аналогичным получению исследуемых керамических образцов способом синтезировали серию образцов сравнения, содержащих 3,16 – 56,55 % Y, 8,78 – 71,0 % Yb и 12,83 – 19,70 % Nb. Выбраны аналитические линии элементов, свободные от спектральных наложений, и условия проведения РФА (ток и напряжение рентгеновской трубки, время экспозиции, способ учета фона вблизи аналитических линий). Относительное стандартное отклонение результатов определения Y, Yb и Nb в образцах керамики не превышало 0,66 %, относительная погрешность составляла не более 1,63 %. Полученные результаты сравнивали с расчетными содержаниями аналитов в пробах стехиометрического состава и с результатами анализа реальных образцов керамики методом ИСП-АЭС. Разработанная методика позволяет определять основные компоненты в образцах керамики и может быть использована в целях аналитического контроля процесса синтеза параниобатов РЗЭ.

Ключевые слова: керамические материалы; рентгенофлуоресцентный анализ; параниобаты редкоземельных элементов.

X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS OF PARANIOBATE BASED CERAMICS OF COMPOSITION $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$

© Alexandra A. Arkhipenko,^{1*} Galina E. Marina,^{1,2} Vasilisa B. Baranovskaia,^{1,2}
Mikhail A. Ryumin¹

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), 31 bld. 1, Leninsky prosp., Moscow, 119991, Russia; *e-mail: alexandra622@mail.ru

² National University of Science and Technology “MISIS”, 4, Leninskiy prosp., Moscow, 119049, Russia.

Received February 1, 2024. Revised March 20, 2024. Accepted March 27, 2024.

A two-stage technique for X-ray fluorescence analysis of ceramic samples of composition $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ (where $x = 0 - 3$) has been developed. At the first stage, using the method of fundamental parameters (FPM), a rapid semi-quantitative analysis of ceramic samples and products of intermediate synthesis was carried out to determine their preliminary composition. At the second stage, the quantitative composition of the samples was determined using the constructed calibration dependencies. To construct calibration dependencies a series of reference samples containing 3.16 – 56.55% Y, 8.78 – 71.0% Yb, and 12.83 – 19.70% Nb was synthesized using a method similar to that used for preparation of the ceramic samples under study. Analytical lines of elements free from spectral overlaps and XRF conditions (current and voltage of an X-ray tube, exposure time, method of taking into account the background near the analytical line) were selected. The relative standard deviation of the results of Y, Yb, and Nb determination in ceramic samples did not exceed 0.66%, the relative error was no more than 1.63%. The results obtained were compared with the calculated content of analytes in the samples of stoichiometric composition and with the results of ICP-AES analysis of real ceramic samples. The developed technique provides determination of the main components of ceramic samples and can be used for analytical control of synthesis of rare earth paraniobates.

Keywords: ceramic materials; X-ray fluorescence analysis; paraniobates of rare earth elements.

Введение

Высокоэнтропийные керамические (ВЭК) материалы характеризуются сочетанием таких свойств, как высокая температура плавления, коррозионная стойкость вследствие медленной диффузии, малый удельный вес, высокая прочность, термодинамическая стабильность при высоких температурах, высокая вязкость разрушения и др., что открывает широкие перспективы промышленного использования этих материалов [1, 2].

Особый интерес представляют высокоэнтропийные параниобаты редкоземельных металлов состава RE_3NbO_7 (где RE — несколько РЗЭ, в основном — в эквимольном соотношении). Они могут иметь структуру двух типов — веберита или флюорита — и перспективны для получения высокотемпературных термобарьерных покрытий [3 – 6]. Высокоэнтропийные оксиды, как правило, обладают более низкой теплопроводностью по сравнению с незамещенными аналогами, характеризуются высокой твердостью и хорошей стабильностью высокотемпературной фазы.

Постепенное усложнение состава введением различных РЗЭ в состав матричных соединений может улучшать физико-химические характеристики исходных веществ и придавать им новые функциональные свойства. Это связано и со стабилизацией одной из структурных модификаций ($ZrO_2 - 7\% Y_2O_3$ [7]), и с проявлением люминесценции в веществах ($BaMoO_4: Tm^{3+}$ [8], $LaWO_6: Tb^{3+}, Eu^{3+}$ [9]). Задача повышения эффективности люминофоров, способных преобразовывать ИК-излучение в более коротковолновое (например, видимый свет), решается добавлением к основному люминесцирующему иону (Y^{3+}) второго (Yb^{3+}), который выступает в роли сенсбилизатора и способствует более эффективному переносу энергии возбуждения на люминесцирующий ион. В качестве люминесцирующего агента чаще всего используют ионы Er^{3+} и Tm^{3+} [10, 11].

Керамика вида $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ представляет собой монозамещенный параниобат иттрия и может выступать в качестве матрицы для получения ап-конверсионных люминофоров. В таких материалах важен контроль химического состава в части содержания основного компонента и соотношения допантов [12]. Постепенное усложнение состава с получением среднеэнтропийной (три разных РЗЭ) и высокоэнтропийной керамики требует особого контроля на каждой стадии усложнения исходного оксида (Y_3NbO_7) и разработки методик определения химического состава керамики при совместном присутствии в ней нескольких РЗЭ.

Несмотря на перспективность промышленного использования ВЭК, в литературе представлено довольно мало информации по элементному

анализу этих материалов. Обычно для этой цели используют энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ (ЭДС-РФА) в сочетании со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) для оценки однородности распределения элементов [3 – 5, 13 – 16]. В большинстве случаев этим методом проводят качественный анализ без установления количественного состава пробы (за небольшим исключением [17]). Используют также метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для подтверждения форм нахождения элементов [16] и их сравнения до и после прокаливания [18]. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) [19] применяют для подтверждения основного состава ВЭК [15, 20], а также определения примесей [15]. В литературе упоминается использование волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ВД-РФА), однако методика и результаты анализа ВЭК не приведены [19]. Исходя из пусть и небольшого, но показательного количества публикаций, можно сделать вывод, что существует проблема использования для анализа ВЭК методов, включающих перевод проб в раствор. В связи с этим для анализа ВЭК целесообразно применение метода, обладающего точностью, широким диапазоном определяемых содержаний, экспрессностью и не требующего растворения проб. Такими характеристиками обладает метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Однако РФА, как и любой аналитический метод, имеет ограничения: в первую очередь, это наложение спектральных линий аналитов друг на друга. Особенно остро эта проблема выражена при анализе материалов на основе РЗЭ [21, 22], поэтому проводят подробный анализ получаемых спектров для выбора условий проведения эксперимента и способа учета спектрального фона.

РФА с методом фундаментальных параметров (МФП) позволяет экспрессно получить предварительные данные об элементном составе исследуемой пробы [23 – 25], а также контролировать состав ВЭК на разных этапах технологического прогресса. Для определения количественного состава ВЭК необходимо построение градуировочной зависимости, однако стандартных образцов и градуировочных серий образцов сравнения ВЭК не существует, что требует их изготовления и аттестации.

Цель настоящей работы — разработка двухстадийной методики рентгенофлуоресцентного анализа керамических материалов $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$, где $x = 0 - 3$, и промежуточных соединений синтеза, включающего их предварительную идентификацию с использованием МФП и количественный анализ с построением градуировочной зависимости.

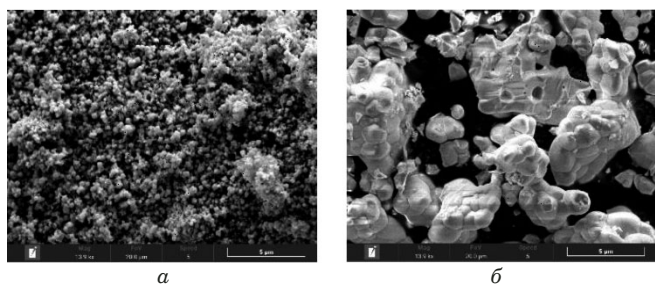


Рис. 1. Изображение микрорельефа поверхности, характерное для участка образца, полученного на промежуточном этапе синтеза (а), и керамического материала (б) состава $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$ (увеличение $\times 13\,900$)

Fig. 1. Image of the surface microrelief characteristic of the sample section obtained at the intermediate stage of synthesis (a) and ceramic material (b) $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$ (magnification $\times 13,900$)

Экспериментальная часть

Аппаратура. Для анализа керамических материалов использовали рентгенофлуоресцентный спектрометр с дисперсией по длинам волн «Спектроскан Макс-GVM» (ООО «НПО Спектрон», г. Санкт-Петербург, РФ), позволяющий определять концентрации от 10^{-4} до 100 % масс. элементов от Na до U. Источником возбуждения характеристического излучения служила рентгеновская трубка с бериллиевым окном толщиной 12 мкм и палладиевым анодом мощностью 160 Вт с боковым выходом излучения, $U = 20 - 40$ кВ, $I = 0,5 - 3,5$ мА. Угол падения излучения между рентгеновской трубкой и пробой составляет 55° , угол отбора (отражения) — 40° . Спектрометр оснащен четырьмя автоматически сменяемыми кристаллами-анализаторами (фторида лития LiF200, пентаэритринол РЕТ, бифталат рубидия RbAP, графит C002), гониометром, двухкамерным пропорциональным детектором излучения с двойной системой отражения и автоматизированным многопозиционным пробоподатчиком с возможностью вращения пробы.

Для обработки полученных спектров использовали программное обеспечение «Спектр-Квант», в частности, программы «Метод фундаментальных параметров» и «Градуирование продукта».

Исследуемые образцы. В качестве объектов исследования выступали образцы керамики $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$, где $x = 0 - 3$ ($Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$, Y_2YbNbO_7 , $Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$, $Y_3Yb_3NbO_7$), а также соединения, полученные на промежуточном этапе синтеза после сосаждения гидроксидов ниобия и РЗЭ с последующим высушиванием полученных осадков.

Предварительное исследование порошков методом сканирующей электронной микроскопии. Исследуемые образцы параниобатов, а также промежуточные соединения представляют

собой высокодисперсные порошки. Крупность частиц образцов устанавливали методом СЭМ с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Amber GMH (Tescan, Чехия) с ультравысоким разрешением. В результате предварительных наблюдений определены участки, наиболее полно характеризующие особенности микрорельефа поверхности зерен исследуемых образцов. После установки приемлемых контрастности и яркости изображения фотографировали. Микрофотографии образца $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$ представлены на рис. 1. Установлено, что остальные образцы имеют крупность, аналогичную данной пробе.

Основной фракцией промежуточного соединения при синтезе параниобатов являлись частицы кубической формы размером до 200 нм. Для спеченных образцов керамики наблюдаются частицы размером до 1 – 2 мкм, собранные в агломераты размером до 10 – 15 мкм. На поверхности порошка видны более мелкие включения с размером зерна менее 1 мкм. Материал достаточно хорошо перемешан.

Пробоподготовка. Для изготовления таблеток-излучателей использовали лабораторный гидравлический пресс ПЛГ-12 (Lab Tools, г. Санкт-Петербург, Россия). Предварительно изготавливали подложку из борной кислоты (давление не более 10 бар = 10^6 Па), а затем на нее помещали порошок пробы массой $0,43 \pm 0,01$ г и прессовали. Следили за тем, чтобы давление не превышало 160 бар = $1,6 \cdot 10^7$ Па. При превышении усилия критически увеличивалась хрупкость таблетки, и следовало ее разрушение.

Анализ спектральных наложений. Одним из наиболее важных параметров при выборе условий РФА является выбор аналитических линий. Анализ проб с несколькими РЗЭ осложнен спектральными наложениями (рис. 2).

Основными критериями выбора аналитических линий были отсутствие спектральных наложений линий матричных компонентов, взаимных межэлементных влияний, возможность их разрешения, а также учета фона в окрестности аналитических линий.

Спектрометр «Спектроскан Макс-GVM» оснащен 4 кристаллами-анализаторами с двумя порядками отражения (LiF200, RbAP, РЕТ, C002) с различными значениями межплоскостных расстояний, что позволяет оптимизировать условия элементоопределения в различных диапазонах длин волн.

Для выбора аналитических линий использовали атлас спектральных линий, заложенный в программное обеспечение прибора.

Обычно при проведении РФА предпочтение отдается кристаллу, который позволяет регистрировать линии наиболее интенсивной К-серии, за исключением случаев, когда они искажены

вследствие различных эффектов и не подходят для проведения анализа. В качестве характеристических выбирали преимущественно α или β -линии в 1-м или 2-м порядках отражения. Однако при определении большинства РЗЭ (например, иттербия) измерения аналитического сигнала на линии K -серии провести невозможно, так как для возбуждения таких тяжёлых элементов требуются очень высокие энергии. Поэтому определение РЗЭ возможно только по линиям L -серии.

Основные спектральные наложения аналитических линий для исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Из представленных данных можно сделать вывод, что для определения иттрия целесообразно выбрать линию $YK\alpha$ на кристалле-анализаторе LiF200(1) (здесь и далее в скобках обозначен порядок отражений). Линии $YK\alpha$ и $YK\beta$ на LiF200(2) подвержены спектральным наложениям от Yb (проникающие с первого порядка отражения) и Nb. При выборе между линиями K - и L -серий лучше отдать предпочтение K -серии, поэтому спектральные линии на кристалле PET не задействованы в анализе.

Для иттербия выбрана линия $YbL\alpha_1$ на кристалле-анализатора C002 как наиболее интенсивная из линий без спектральных интерференций.

Для определения ниобия предпочтительнее выбирать линию K -серии на LiF200(2): поскольку на $K\alpha$ накладывается $YK\beta$, для анализа выбрана линия $NbK\beta$.

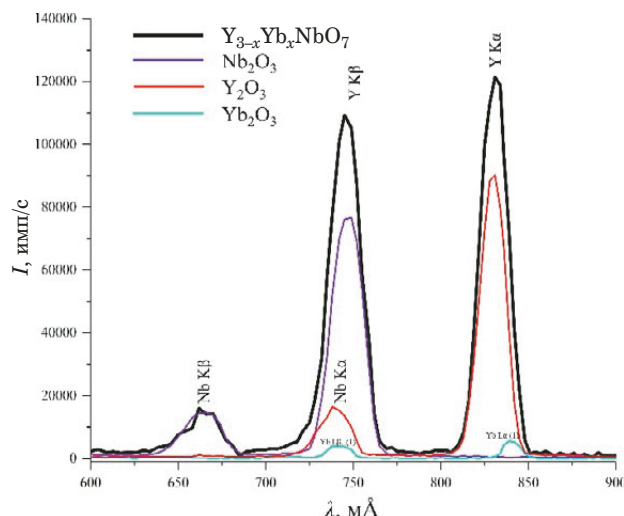


Рис. 2. Наложения аналитических линий в пробах $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ (кристалл-анализатор LiF200 (2))

Fig. 2. Overlapping of analytical lines in $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ samples (LiF200 (2) crystal-analyzer)

В табл. 2 приведены выбранные аналитические линии, свободные от спектральных наложений.

Выбор условий проведения РФА. Измеряли скорость счета интенсивности выбранных аналитических линий при напряжении на аноде рентгеновской трубки 40 кВ. Величина тока напрямую определяет интенсивность излучения, регистрируемого детектором. Силу тока рентгеновской трубки устанавливали в зависимости от содержания определяемых элементов и интен-

Таблица 1. Основные спектральные наложения аналитических линий

Table 1. Main spectral overlaps of analytical lines

Аналитическая линия	Порядок отражения	Кристалл-анализатор	Положение линии, мÅ	Угловое положение линий θ , град.	Возможные наложения: линия/положение, мÅ
$YK\alpha$	1	LiF200	830,2	11,897	—
$YK\alpha$	2	LiF200	830,2	24,350	$YbL\alpha$ (1)
$YK\beta$	2	LiF200	739,3	21,541	$NbK\alpha/747,7$ $YbL\beta_2$ (1)
$YL\alpha$	1	PET	6449,8	47,544	$NbLI$ 6517,6
$YL\beta_1$	1	PET	6212,3	45,286	—
$YbL\alpha_1$	1	LiF200	1672,0	24,532	$YK\alpha$ (2)
$YbL\beta_1$	1	LiF200	1475,7	21,497	$YK\beta_2$ (2) $NbK\alpha$ (2)
$YbL\alpha_1$	2	C002	1672,0	29,901	—
$YbL\beta_1$	2	C002	1475,7	26,103	—
$NbK\alpha$	2	LiF200	747,7	21,799	$YK\beta/739,3$ $YbL\beta_2$ (1)
$NbK\beta$	2	LiF200	664,2	19,261	—
$NbL\beta_1$	1	C002	5492,5	54,965	—
$NbL\alpha$	1	PET	5725,2	40,913	—
$NbL\beta_1$	1	PET	5492,5	38,924	—
$NbLI$	1	PET	6517,6	48,206	$YL\alpha/6449,8$

сивности аналитической линии в диапазоне от 0,1 до 3,5 мА.

Для предотвращения перегрузки детектора и выхода спектрометра из строя при определении матричных компонентов использовали ток вблизи нижней границы диапазона. Мощность рентгеновской трубки не превышала 160 Вт — это критическая величина для сохранения работоспособности спектрометра.

Время экспозиции устанавливали в зависимости от выбранной силы тока рентгеновской трубки при условии выполнения соотношения [интенсивность линии] \times [экспозиция] $\leq \leq 300\,000$ имп. [26] во избежание перегрузки детектора. Отмечено, что чрезмерно высокая интенсивность линий матричных элементов из-за просчетов затрудняет статистическую обработку результатов измерений и, соответственно, увеличивает приборную составляющую погрешности.

При выборе времени экспозиции руководствовались следующим правилом: если интенсивность линии находится в диапазоне от 10 000 до 30 000 имп/с, то ток не меняется и время экспозиции составляет от 20 до 30 с; если интенсивность $< 10\,000$ имп/с, ток увеличивается и время экспозиции выбирают в диапазоне 50 – 60 с; если интенсивность $> 30\,000$ имп/с, ток уменьшается, время экспозиции — 10 с; если интенсивность < 500 имп/с, ток увеличивается, время экспозиции составляет 100 – 200 с.

Все выбранные условия анализа представлены в табл. 2.

Учет фона вблизи аналитических линий. В исследуемых керамических образцах параниобатов контролировали содержание основных компонентов, для которых влияние фона будет незначительным. Однако для построения градуировочных зависимостей учет фона необходим. Было изучено два способа учета фона — по холстой пробе и по двум точкам. В качестве холстых использовали образцы, в которых отсутствовал аналит, а для ниобия — смесь оксидов РЗЭ. Минимальная погрешность полученных результатов установлена с поправкой на фон по двум точкам. При использовании МФП было достаточно автоматического учета фона.

Проведение РФА-МФП керамики вида $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$. С использованием метода фундаментальных параметров был проведен анализ об-

разцов $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$, Y_2YbNbO_7 , $Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$, $Y_2Yb_2NbO_7$. Выполняли по три параллельных определения для каждой пробы в условиях, приведенных в табл. 3. Спрессованные таблетки помещали в алюминиевую обойму (кассету) с диаметром отверстия 15 мм. Все образцы анализировали с выводом из-под облучения не менее двух раз в условиях повторяемости.

Проведение РФА с построением градуировочной зависимости. Для количественного анализа образцов параниобатов $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$, где $x = 0 - 3$, и промежуточных продуктов синтеза необходимо построение градуировочных зависимостей. Проблема отсутствия стандартных образцов ВЭК была решена изготовлением серии образцов сравнения (диапазон содержаний аналитов — 3,16 – 56,55 % масс. Y, 8,78 – 71,70 % масс. Yb, 12,83 – 19,70 % масс. Nb). Важно отметить, что синтез образцов сравнения аналогичен синтезу исследуемых керамических образцов: обратное осаждение в аммиачном водном растворе (водные растворы нитратов иттрия и иттербия, спиртовой раствор хлорида ниобия). Полученную смесь гидроксидов металлов центрифугировали, высушивали при 115 °С (промежуточное соединение), а далее прокаляли при 1500 °С в течение 16 ч (конечный продукт).

РФА проводили в режимах, приведенных в табл. 3, с увеличением времени экспозиции (40 с для всех элементов) для накопления сигнала. При построении градуировочной зависимости для каждого элемента параметры регрессионной модели выбирали с учетом компенсации фона и межэлементных влияний. В модели для иттербия присутствуют слагаемые, пропорциональные произведениям $I(YbLa_1) \cdot I(NbKa)$ и $I(YbLa_1) \cdot I(YKa)$; в случае иттрия учтено влияние NbKa на аналитическую линию YKa.

Обсуждение результатов

Результаты РФА-МФП. Результаты определения элементов в промежуточных соединениях (высушенной смеси гидроксидов) и в прокаленных при высокой температуре конечных продуктах состава $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$ представлены в табл. 3. Полученные результаты сопоставляли с расчетными содержаниями элементов в пробах стехиометрического состава (без учета кислорода).

Таблица 2. Выбранные аналитические линии элементов и условия проведения РФА

Table 2. Selected analytical lines and experimental conditions of XRF

Элемент	Аналитическая линия	Длина волны, мÅ	Кристалл-анализатор	Порядок отражения	Время экспозиции, с	Ток трубки, мА
Y	K α	830,2	LiF200	1	10	0,1
Yb	L α	1672,0	C002	2	10	0,5
Nb	K β	664,2	LiF200	2	30	3,5

Результаты, полученные с использованием МФП, довольно близки к ожидаемому составу. Следует отметить, что РФА-МФП целесообразно использовать для идентификации и полуколичественного анализа при установлении предварительного состава керамики, содержащей РЗЭ. Для определения количественного состава ВЭК необходимо построение градуировочных зависимостей.

Результаты РФА с построением градуировочной зависимости. В табл. 4 представлены результаты определения Y, Yb и Nb в промежуточных соединениях и керамических образцах по построенным градуировочным зависимостям.

Для оценки правильности определения и построения градуировочных зависимостей использовали серию реальных проб состава $Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$, Y_2YbNbO_7 , $Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$, YYb_2NbO_7 как итоговых, так и промежуточных соединений.

При оценке прецизионности в условиях повторяемости для каждого значения концентрации были рассчитаны относительное стандартное (среднеквадратическое) отклонение RSD и доверительный интервал $\pm \Delta$ ($P = 95\%$).

Правильность определения компонентов ВЭК оценивали, сравнивая полученные результаты РФА реальных образцов с данными независимого метода (АЭС-ИСП). В качестве контрольных опорных значений также использовали расчетные значения содержаний.

Как видно, из представленных данных, между результатами, полученными методами РФА и ИСП-АЭС нет значимых различий. Относительная погрешность полученных результатов РФА с построением градуировочной зависимости не превышала 0,9 % для Y, 1,2 % для Yb и 1,6 % для Nb. Предложенные способы подготовки образцов сравнения и построения градуировочных зависи-

мостей для анализа ВЭК позволяют определять основные компоненты в образцах сложного состава с достаточной точностью и приемлемой для поставленной задачи чувствительностью.

Заключение

На основе проведенных исследований разработана двухстадийная методика рентгеноспектрального анализа параниобатов РЗЭ состава $Y_{3-x}Yb_xNbO_7$, где $x = 0 - 3$. Исследована возможность применения МФП для анализа керамических образцов, содержащих РЗЭ, и выбраны условия проведения РФА (спектральные линии, сила тока рентгеновской трубки, время экспозиции). Разработаны и синтезированы образцы сравнения, с использованием которых построены градуировочные зависимости для рентгенофлуоресцентного определения компонентов параниобатов в широком диапазоне концентраций (3,16 – 56,55 % масс. Y; 8,78 – 71,70 % масс. Yb; 12,83 – 19,70 % масс. Nb). Относительное стандартное отклонение не превышало 0,66 %, относительная погрешность составила не более 1,63 %. В дальнейшем планируются реализация данного подхода для анализа керамических параниобатов более сложного состава (3 – 5 РЗЭ), а также разработка и аттестация стандартных образцов ВЭК.

Финансирование

Исследования выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00180-П) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- Osés C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics / Nat. Rev. Mater. 2020. Vol. 5. P. 295 – 309. DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8
- Wright A. J., Wang Q., Huang C., et al. From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of flu-

Таблица 3. Результаты определения элементов в промежуточных соединениях и образцах ВЭК методом РФА-МФП (% масс.)

Table 3. Results of analysis of intermediate compounds and ceramic samples by XRF-MFP (wt.%)

	Y		Yb		Nb	
	РФА-МФП	Расчетное содержание	РФА-МФП	Расчетное содержание	РФА-МФП	Расчетное содержание
Промежуточные соединения синтеза						
$Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$	48,59	55,33	21,36	21,54	30,05	23,12
Y_2YbNbO_7	36,96	40,07	40,28	38,99	23,76	20,94
$Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$	25,57	27,45	52,17	53,43	22,26	19,12
YYb_2NbO_7	16,25	16,84	64,17	65,56	18,57	17,60
Образцы керамики						
$Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$	50,19	55,33	21,12	21,54	29,44	23,12
Y_2YbNbO_7	36,25	40,07	40,46	38,99	23,30	20,94
$Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$	25,18	27,45	52,88	53,43	21,95	19,12
YYb_2NbO_7	16,35	16,84	64,86	65,56	18,79	17,60

Таблица 4. Результаты анализа промежуточных соединений и керамических образцов методами РФА и АЭС-ИСП ($n = 3$; $P = 0,95$)**Table 4.** Results of the analysis of intermediate compounds and ceramic samples by XRF and ICP-AES ($n = 3$; $P = 0.95$)

	Определяемый элемент	РФА, $X \pm \Delta$, % масс.	<i>RSD</i> , %	АЭС-ИСП, $X \pm \Delta$, % масс.	Расчетное содержание, % масс.
Промежуточные соединения синтеза					
$Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$	Y	43,50 ± 0,31	0,30	43,31 ± 0,49	43,27
	Yb	16,76 ± 0,20	0,48	16,79 ± 0,14	16,84
	Nb	18,24 ± 0,18	0,44	17,98 ± 0,22	18,09
Y_2YbNbO_7	Y	31,75 ± 0,30	0,41	32,21 ± 0,32	31,99
	Yb	31,53 ± 0,37	0,51	30,95 ± 0,26	31,14
	Nb	16,57 ± 0,27	0,66	16,55 ± 0,21	16,72
$Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$	Y	22,25 ± 0,15	0,28	22,44 ± 0,25	22,31
	Yb	43,49 ± 0,35	0,34	43,72 ± 0,41	43,42
	Nb	15,41 ± 0,24	0,65	15,38 ± 0,16	15,42
YYb_2NbO_7	Y	13,85 ± 0,12	0,44	13,95 ± 0,10	13,89
	Yb	54,22 ± 0,31	0,24	54,34 ± 0,43	54,08
	Nb	14,48 ± 0,07	0,21	14,60 ± 0,18	14,52
Образцы керамики					
$Y_{2,5}Yb_{0,5}NbO_7$	Y	43,47 ± 0,26	0,25	43,56 ± 0,44	43,27
	Yb	16,74 ± 0,12	0,30	16,73 ± 0,13	16,84
	Nb	18,13 ± 0,07	0,17	18,21 ± 0,22	18,09
Y_2YbNbO_7	Y	31,62 ± 0,28	0,38	31,83 ± 0,30	31,99
	Yb	31,82 ± 0,35	0,47	31,32 ± 0,34	31,14
	Nb	16,79 ± 0,12	0,30	16,65 ± 0,17	16,72
$Y_{1,5}Yb_{1,5}NbO_7$	Y	22,25 ± 0,10	0,18	22,15 ± 0,25	22,31
	Yb	43,00 ± 0,29	0,53	43,20 ± 0,39	43,42
	Nb	15,52 ± 0,18	0,45	15,63 ± 0,16	15,42
YYb_2NbO_7	Y	13,83 ± 0,08	0,29	13,72 ± 0,15	13,89
	Yb	54,26 ± 0,40	0,07	54,24 ± 0,44	54,08
	Nb	14,50 ± 0,08	0,28	14,68 ± 0,16	14,52

orite oxides / J. Eur. Ceram. Soc. 2020. Vol. 40. P 2120 – 2129. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015

- Chen L., Wang Y., Hu M., et al. Achieved limit thermal conductivity and enhancements of mechanical properties in fluorite RE_3NbO_7 via entropy engineering / Appl. Phys. Lett. 2021. Vol. 118. N 7.071905. DOI: 10.1063/5.0037373
- Zhao Z., Chen H., Xiang H., et al. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications / J. Adv. Ceram. 2020. Vol. 9. P 303 – 311. DOI: 10.1007/s40145-020-0368-7
- Chen L., Wang Y., Zheng Q., Feng J. Structures, and Thermophysical Properties Characterizations of $(La_{1-x}Ho_x)_3NbO_7$ Solid Solutions as Thermal Barrier Coatings / Front. Mater. 2021. Vol. 8. 703098. DOI: 10.3389/fmats.2021.703098
- Chen L., Wu P., Song P., Feng J. Potential thermal barrier coating materials: RE_3NbO_7 ($RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy$) ceramics / J. Am. Ceram. Soc. 2018. Vol. 101. P 4503 – 4508. DOI: 10.1111/jace.115798
- Кульметьева В. Б., Вохмянин Д. С. Влияние концентрации редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе $ZrO_2 - 7Y_2O_3$ / Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2019. Т. 1. С. 42 – 51. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-1-42-51
- Marques A. P. A. de, Künzel R., Umisedo N. K., et al. Tm³⁺ doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor / J. Alloys Comp. 2018. Vol. 735. P 707 – 717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.225
- Li B., Huang X., Guo H., Zeng Y. Energy transfer and tunable photoluminescence of $LaBWO_6$: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors for near-UV white LEDs / Dyes Pigm. 2017. Vol. 150. P 67 – 72. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.11.003
- Yadav R., Singh S. K., Verma R. K., Rai S. B. Observation of multi-mode: Upconversion, downshifting and quantum-cutting emission in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped Y_2O_3 phosphor / Chem. Phys. Lett. 2014. Vol. 599. P 122 – 126. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.03.025
- Yang Z., Zhu J., Yan D., et al. Preparation and upconversion emission properties of Yb, Er co-doped $Y_2Ti_2O_7$ upconversion inverse opal / Opt. Mater. 2012. Vol. 34. P 1771 – 1775. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.04.017
- Liao J., Nie L., Liu S., et al. Yb³⁺ concentration dependence of upconversion luminescence in $Y_2Sn_2O_7$: Yb³⁺/Er³⁺ nanophosphors / Journal of Materials Science. 2014. Vol. 49. P 6081 – 6086. DOI: 10.1007/s10853-014-8334-9
- Chen L., Li B., Guo J., et al. High-entropy perovskite $RETa_3O_9$ ceramics for high-temperature environmental/thermal barrier coatings / J. Adv. Ceram. 2022. Vol. 11. P 556 – 569. DOI: 10.1007/s40145-021-0556-0
- Ebeoglugil Faruk M. Processing and characterization of Tb_2O_3 - ZrO_2 insulation coatings by sol-gel technique for high temperature applications / J. Aust. Ceram. Soc. 2017. Vol. 53. P 129 – 141. DOI: 10.1007/s41779-016-0017-3
- Mauer G., Sebold D., Vaßen R., Stöver D. Improving Atmospheric Plasma Spraying of Zirconate Thermal Barrier Coatings Based on Particle Diagnostics / J. Therm. Spray Technol. 2012. Vol. 21. P 363 – 371. DOI: 10.1007/s11666-011-9706-1

16. Sun G., Wang W., Sun X. Microstructure and thermal properties of high-entropy RE₃MO₇-type ceramics with multiple cations at RE and M sites / *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. N 6. P. 8589 – 8595. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.069
17. Haoming Z., Yan F., Xiaoge C., et al. Thermal properties of La₃TaO₇ and La₂AlTaO₇ oxides / *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. N 1. P. 755 – 759. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.00
18. Sarkar A., Loho C., Velasco L., et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency / *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 12167 – 12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E
19. Мазилин И. В., Балдаев Л. Х., Дробот Д. В. и др. Термические и теплофизические свойства теплозащитных покрытий на основе цирконата лантана / *Перспективные материалы.* 2013. № 7. С. 21 – 30.
20. Tang X.-D., Ye H.-Q., Liu H., et al. A novel visible-light-driven photocatalyst Sm₂InNbO₇ for H₂ or O₂ evolution / *Chem. Phys. Lett.* 2009. Vol. 484. N 1 – 3. P. 48 – 53. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.11.003
21. Schramm R. Use of X-ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements / *Phys. Sci. Rev.* 2016. Vol. 1. N 9. P. 20160061. DOI: 10.1515/psr-2016-0061
22. Sitko R., Zawisza B., Czaja M. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. Vol. 20. P. 741 – 745. DOI: 10.1039/B502994E
23. Бондаренко А. В., Белоновский А. В., Кацман Я. М. Применение метода фундаментальных параметров при рентгенофлуоресцентном анализе пылевых продуктов обогащения руд / *Горная промышленность.* 2021. № 5 – 2. С. 84 – 88.
24. Beckhoff B., Kanngießler B., Langhoff N., et al. Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis. Part 5. Quantitative Analysis. — Berlin/Heidelberg: Springer, 2006. — 863 p.
25. Борходоев В. Я. Рентгенофлуоресцентный анализ горных пород способом фундаментальных параметров. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 1999. — 279 с.
26. Калинин Б. Д. Расширение аналитических возможностей рентгенофлуоресцентного анализа на принципах теоретических коррекций межэлементных влияний. дис. ... докт. хим. наук. — Санкт-Петербург, 2008. — 342 с.
8. Marques A. P. A. de, Künzel R., Umisedo N. K., et al. Tm³⁺-doped barium molybdate: A potential long-lasting blue phosphor / *J. Alloys Comp.* 2018. Vol. 735. P. 707 – 717. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.225
9. Li B., Huang X., Guo H., Zeng Y. Energy transfer and tunable photoluminescence of LaBWO₆: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors for near-UV white LEDs / *Dyes Pigm.* 2017. Vol. 150. P. 67 – 72. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.11.003
10. Yadav R., Singh S. K., Verma R. K., Rai S. B. Observation of multi-mode: Upconversion, downshifting and quantum-cutting emission in Tm³⁺/Yb³⁺ co-doped Y₂O₃ phosphor / *Chem. Phys. Lett.* 2014. Vol. 599. P. 122 – 126. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.03.025
11. Yang Z., Zhu J., Yan D., et al. Preparation and upconversion emission properties of Yb, Er co-doped Y₂Ti₂O₇ upconversion inverse opal / *Opt. Mater.* 2012. Vol. 34. P. 1771 – 1775. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.04.017
12. Liao J., Nie L., Liu S., et al. Yb³⁺ concentration dependence of upconversion luminescence in Y₂Sn₂O₇: Yb³⁺/Er³⁺ nanophosphors / *Journal of Materials Science.* 2014. Vol. 49. P. 6081 – 6086. DOI: 10.1007/s10853-014-8334-9
13. Chen L., B. Li B., Guo J., et al. High-entropy perovskite RE₃Ta₃O₉ ceramics for high-temperature environmental/thermal barrier coatings / *J. Adv. Ceram.* 2022. Vol. 11. P. 556 – 569. DOI: 10.1007/s40145-021-0556-0
14. Ebeoglugil Faruk M. Processing and characterization of Tb₂O₃-ZrO₂ insulation coatings by sol-gel technique for high temperature applications / *J. Aust. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 53. P. 129 – 141. DOI: 10.1007/s41779-016-0017-3
15. Mauer G., Sebold D., Vaßen R., Stöver D. Improving Atmospheric Plasma Spraying of Zirconate Thermal Barrier Coatings Based on Particle Diagnostics / *J. Therm. Spray Technol.* 2012. Vol. 21. P. 363 – 371. DOI: 10.1007/s11666-011-9706-1
16. Sun G., Wang W., Sun X. Microstructure and thermal properties of high-entropy RE₃MO₇-type ceramics with multiple cations at RE and M sites / *Ceram. Int.* 2022. Vol. 48. N 6. P. 8589 – 8595. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.12.069
17. Haoming Z., Yan F., Xiaoge C., et al. Thermal properties of La₃TaO₇ and La₂AlTaO₇ oxides / *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. N 1. P. 755 – 759. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.00
18. Sarkar A., Loho C., Velasco L., et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides with a narrow band gap and associated praseodymium multivalency / *Dalton Trans.* 2017. Vol. 46. P. 12167 – 12176. DOI: 10.1039/C7DT02077E
19. Mazilin I. V., Baldaev L. H., Drobot D. V., et al. Thermal and thermophysical properties of heat-protective coatings based on lanthanum zirconate / *Persp. Mater.* 2013. N 7. P. 21 – 30 [in Russian].
20. Tang X.-D., Ye H.-Q., Liu H., et al. A novel visible-light-driven photocatalyst Sm₂InNbO₇ for H₂ or O₂ evolution / *Chem. Phys. Lett.* 2009. Vol. 484. N 1 – 3. P. 48 – 53. DOI: 10.1016/j.cplett.2009.11.003
21. Schramm R. Use of X-ray Fluorescence Analysis for the Determination of Rare Earth Elements / *Phys. Sci. Rev.* 2016. Vol. 1. N 9. P. 20160061. DOI: 10.1515/psr-2016-0061
22. Sitko R., Zawisza B., Czaja M. Fundamental parameters method for determination of rare earth elements in apatites by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. Vol. 20. P. 741 – 745. DOI: 10.1039/B502994E
23. Bondarenko A. V., Belonovsky A. V., Katsman Ya. M. Application of fundamental parameter method in X-ray fluorescence analysis of pulp products in ore concentration / *Gorn. Prom.* 2021. N 5 – 2. P. 84 – 88 [in Russian].
24. Beckhoff B., Kanngießler B., Langhoff N., et al. Handbook of Practical X-ray Fluorescence Analysis. Part 5, Quantitative Analysis. — Berlin/Heidelberg: Springer, 2006. — 863 p.
25. Borkhodoev V. Ya. X-ray fluorescence analysis of rocks using the method of fundamental parameters. — Магадан: СВКНИИ FEB RAS, 1999. — 279 p. [in Russian].
26. Kalinin B. D. Expanding the analytical capabilities of X-ray fluorescence analysis on the principles of theoretical corrections of interelement influences. Doctoral Thesis. — St. Petersburg, 2008. — 342 p. [in Russian].

REFERENCES

1. Oses C., Toher C., Curtarolo S. High-entropy ceramics / *Nat. Rev. Mater.* 2020. Vol. 5. P. 295 – 309. DOI: 10.1038/s41578-019-0170-8
2. Wright A. J., Wang Q., Huang C., et al. From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 40. P. 2120 – 2129. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015
3. Chen L., Wang Y., Hu M., et al. Achieved limit thermal conductivity and enhancements of mechanical properties in fluorite RE₃NbO₇ via entropy engineering / *Appl. Phys. Lett.* 2021. Vol. 118. N 7.071905. DOI: 10.1063/5.0037373
4. Zhao Z., Chen H., Xiang H., et al. High entropy defective fluorite structured rare-earth niobates and tantalates for thermal barrier applications / *J. Adv. Ceram.* 2020. Vol. 9. P. 303 – 311. DOI: 10.1007/s40145-020-0368-7
5. Chen L., Wang Y., Zheng Q., Feng J. Structures, and Thermophysical Properties Characterizations of (La_{1-x}Ho_x)₃NbO₇ Solid Solutions as Thermal Barrier Coatings / *Front. Mater.* 2021. Vol. 8. 703098. DOI: 10.3389/fmats.2021.703098
6. Chen L., Wu P., Song P., Feng J. Potential thermal barrier coating materials: RE₃NbO₇ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics / *J. Am. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 101. P. 4503 – 4508. DOI: 10.1111/jace.115798
7. Kul'met'eva V. B., Vokhmyanin D. S. Influence of the concentration of rare-earth elements on the stabilization of high-temperature phases and properties of ceramics based on ZrO₂-₇Y₂O₃ / *Izv. Vuzov. Porosh. Met. Funkts. Pokryt.* 2019. Vol. 1. P. 42 – 51 [in Russian]. DOI: 10.17073/1997-308X-2019-1-42-51