

УДК 546.659.7—38:542

Белоус А. Г., Новицкая Г. Н., Полянецкая С. В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ $\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$
(Ln — Gd-Lu, M — Li, Na, K)

Материалы на основе титанатов редкоземельных элементов с перовскитоподобной структурой перспективны для технического использования [1]. Однако в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ образуется нестабильное соединение с перовскитоподобной структурой $\text{La}_{2/3}\square_{1/3}\text{TiO}_3$, в котором одна треть позиций в А-подрешетке вакантна, что приводит к его разложению при температуре выше 800°C на $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и TiO_2 [2].

Литературные данные о некоторых из соединений состава $\text{Ln}_{2/3}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$, имеющих перовскитоподобную структуру, где Ln — р.з.э., а M — щелочные ионы, противоречивы [5—11]. Так, авторы [11] на основе сопоставления средних параметров приведенной ячейки, полученной расчетным и экспериментальным путем, указывают, что соединения $\text{Ln}_{2/3}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ не существуют. Авторы [9], исходя из аналогичных научных посылок, показали, что соединения перовскитоподобной структуры образуются в кубической сингонии. Рентгенограммы аналогичных образцов в [7, 10] проиндцированы в ромбической сингонии. Нами показана возможность получения сложных оксидов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ (Ln — La-Nd, M — Li, Na, K) путем частичного замещения р.з.э. ионами щелочного металла в $\text{Ln}_{2/3}\square_{1/3}\text{TiO}_3$ с перовскитоподобной структурой [3].

Цель настоящей работы — синтез сложных оксидов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$, где Ln — Gd-Lu, M — Li, Na, K, изучение их кристаллохимических и электрофизических характеристик.

Для синтеза исследуемых соединений использовали диоксид титана TiO_2 марки «конденсаторный», оксиды р.з.э. марки х.ч. и карбонаты лития, натрия и калия марки х.ч. Образцы готовили высокотемпературным спеканием исходных компонентов, взятых в необходимых количествах на воздухе при $1100-1360^\circ\text{C}$ в течение 1,5—16 ч.

Полученные продукты идентифицировали рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Параметры элементарных ячеек уточняли на ЭВМ МИР-1. Измерение электропроводности проводили с серебрянными электродами с помощью моста переменного тока Р-5021 при частоте 50 кГц. Для изучения диэлектрических свойств на 1 мГц использовали измеритель добротности ВМ-560, а в области СВЧ — метод диэлектрического резонатора [4]. Параметры элементарных ячеек определяли с точностью $\pm 0,005$ Å, значение электропроводности σ — с точностью $\pm 15\%$, а диэлектрическую проницаемость ϵ — с точностью $\pm 5\%$.

Рентгенограммы синтезированных оксидов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ (Ln — La-Nd [12] и Gd — Lu) свидетельствуют о наличии двух структурных типов в редкоземельном ряду элементов. Рассчитанные параметры элементарных ячеек сложных оксидов от Gd до Lu приведены в таблице.

При синтезе $\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ в ряду редкоземельных элементов установлено, что образование однофазного продукта при изменении Ln от La до Nd происходит в более «мягких» условиях. Например, при получении $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ однофазный продукт образуется при прокаливании исходных компонентов при 1100°C в течение 1—2 ч, с увеличением продолжительности синтеза до 20—30 ч параметры кристаллической решетки не изменяются. В случае, когда Ln изменяется от Gd до Lu, время синтеза $\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$ необходимо увеличить от 7 до 10 ч и спекание керамики проводить в засыпке того же состава.

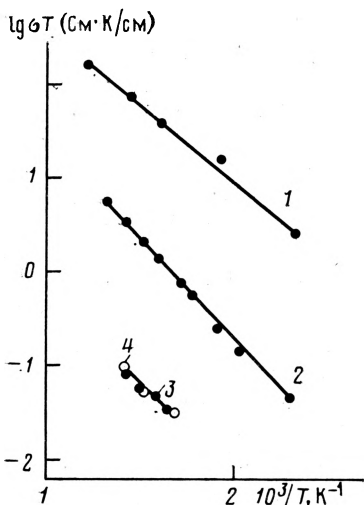


Рис. 1

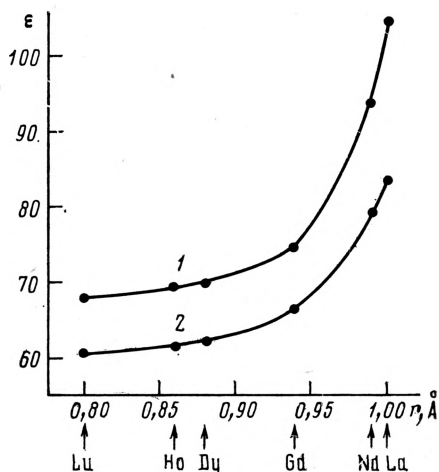


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности оксидов $\text{Ln}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\text{O}_{1/6}\text{TiO}_3$ (1 — $\text{La}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\text{O}_{1/6}\text{TiO}_3$; 2 — $\text{Nd}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\text{O}_{1/6}\text{TiO}_3$; 3 — $\text{Gd}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\text{O}_{1/6}\text{TiO}_3$; 4 — $\text{Ho}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\text{O}_{1/6}\text{TiO}_3$)

Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости от величины ионного радиуса р. з. э. в соединениях $\text{Ln}_{7/12}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ (1) и $\text{Ln}_{7/12}\text{Na}_{1/4}\text{O}_{1/6}\text{TiO}_3$ (2)

Результаты исследования $\text{Ln}_{7/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, где $\text{Ln} - \text{Gd} - \text{Lu}$ показали, что при $x = 1/6$ образуются соединения $\text{Ln}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$, кристаллизующиеся в ромбической сингонии. Параметры элементарных ячеек уменьшаются по мере уменьшения ионного радиуса редкоземельного элемента. Уменьшение x ($1/12 \leq x \leq 1/6$) приводит к кристаллизации однофазного продукта с незаполненными позициями в подрешетке редкоземельного элемента и незначительному уменьшению параметров элементарных ячеек. При замене лития на натрий и калий не наблюдается существенных структурных изменений.

Кристаллографические параметры (Å) сложных оксидов $\text{Ln}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$, где $\text{Ln} - \text{Gd} - \text{Lu}$, $\text{M} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$

Состав	a	b	c
$\text{Gd}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,290	5,850	7,545
$\text{Gd}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\square_{1/6}\text{TiO}_3$	5,290	5,845	7,538
$\text{Gd}_{7/12}\text{Na}_{1/4}\square_{1/6}\text{TiO}_3$	5,290	5,860	7,605
$\text{Dy}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,290	5,840	7,530
$\text{Dy}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\square_{1/6}\text{TiO}_3$	5,290	5,833	7,495
$\text{Dy}_{1/2}\text{Nd}_{1/6}\text{TiO}_3$	5,290	5,850	7,550
$\text{Dy}_{7/12}\text{Na}_{1/4}\square_{1/6}\text{TiO}_3$	5,290	5,845	7,535
$\text{Dy}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,295	5,855	7,580
$\text{Dy}_{7/12}\text{K}_{1/4}\square_{1/6}\text{TiO}_3$	5,290	5,835	7,575
$\text{Ho}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,270	5,813	7,560
$\text{Ho}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\square_{1/6}\text{TiO}_3$	5,244	5,804	7,560
$\text{Ho}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,275	5,819	7,563
$\text{Ho}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,280	5,825	7,566
$\text{Ho}_{7/12}\text{K}_{1/4}\square_{1/6}\text{TiO}_3$	5,280	5,825	7,485
$\text{Lu}_{1/2}\text{Li}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,295	5,767	7,462
$\text{Lu}_{7/12}\text{Li}_{1/4}\square_{1/6}\text{TiO}_3$	5,265	5,767	7,456
$\text{Lu}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,295	5,763	7,506
$\text{Lu}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$	5,280	5,852	7,485

Ранее было установлено, что материалы $\text{Ln}_{7/8-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$, где Ln изменяется от La до Nd, обладают высокой ионной проводимостью, обусловленной движением ионов лития (рис. 1, кривые 1, 2). При переходе от La к Lu (1-4) наблюдается значительное понижение ионной проводимости. Следовательно, различие в структуре существенно влияет на электропроводность материала. Используя в качестве щелочного иона натрия или калия, можно получить материалы, обладающие высокими значениями диэлектрической проницаемости (рис. 2), величина которой по мере уменьшения ионного радиуса редкоземельного иона значительно уменьшается. При наличии вакансий в подрешетке редкоземельного иона абсолютные значения диэлектрической проницаемости материалов уменьшаются, а характер зависимости не изменяется.

ВЫВОДЫ

Оксиды $\text{Ln}_{7/8-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$, где Ln — редкоземельные элементы от Gd до Lu, M — Li, Na, K, однофазны в широких пределах изменения значений x . Их получение требует тщательного подбора технологических режимов. По мере уменьшения ионного радиуса редкоземельного иона значительно уменьшаются электропроводность и диэлектрическая проницаемость.

Литература

1. Ненашева Е. А., Ротенберг Б. А., Гиндин Е. И., Прохвятилов В. Г. Высокочастотные конденсаторные диэлектрики на основе титанатов лантана и двухвалентных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 10. С. 1890.
2. Сыч А. М., Билык Л. И., Кленус В. Г., Новик Т. В. Метатитанаты лантана, празеодима и неодима // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 12. С. 3220.
3. Белоус А. Г., Гаврилова Л. Г., Полянецкая С. В., Макарова З. Я., Чалый В. П. Стабилизация перовскитной структуры титаната лантана // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 5. С. 460.
4. Пашков В. М., Бовтун В. П., Цыкалов В. Г. Исследование термостабильных резонаторов СВЧ с $\text{Te}_{0.61}$ типом колебаний // Диэлектрики и полупроводники. Киев: Вища шк., 1979. № 15. С. 48.
5. Brous V. J., Fanruchen I., Banks E. Rare Earth Titanates with a Perovskite structure // Acta crystallogr. 1953. V. 6. № 1. P. 67.
6. Patil P. V., Chincholkor V. C. Solubility limit of $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ in BaTiO_3 // Curr. Sci. 1970. V. 39. P. 348.
7. Patil P. V., Chincholkor V. C. Structural Studies in the System $(\text{Li}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})\text{TiO}_3$ // Ind. J. Chem. 1978. V. 16 A. № 2. P. 161.
8. Kaleveld E. W., Bruntinck D. J., Dotman J. P., Blass G. J. An infrared investigation of the order on the order cation sublattice of the perovskite structure // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973. V. 35. № 11. P. 3928.
9. Емельянов С. М., Гегузина Г. А. Получение и исследование новых оксидов $\text{A}_{0.5}\text{A}'_{0.5}\text{BO}_3$ со структурой типа перовскита // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 12. С. 2005.
10. Кочергина Л. Л., Кахин Н. Б., Порогников Н. В., Петров К. Н. Физико-химические исследования соединений ряда $(\text{LiLa})_{1/2}\text{TiO}_3$ // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. Вып. 4. С. 879.
11. Фесенко Е. Г., Гегузина Г. А. О проверке средних параметров приведенной ячейки окислов со структурой типа перовскита // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 3. С. 535.
12. Бутко В. И., Белоус А. Г., Полянецкая С. В., Гаврилова Л. Г., Макарова З. Я., Горников Ю. И., Ненашева Е. А., Поплавко Ю. М. Диэлектрические параметры твердых растворов титанатов редких земель // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 11. С. 1139.

Институт общей и неорганической химии Академии наук УССР

Поступила в редакцию
17.X.1985