

УДК 546.654'824'681'723'631'682

Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський, М.В. Рожков

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ЧОТИРИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$)

Визначені умови і послідовності фазових перетворень при синтезі сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$). Показано, що формування чотиришарової структури $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ може відбуватися як шляхом трансформації дефектної перовскітної структури фази $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}} \cdot 0.2\text{O}_3$ у шарувату структуру сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$, так і шляхом "дорощування" в перовскітоподібному блоці тришарового $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ четвертого шару октадрів перовскітом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

ВСТУП. Інтерес до сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) обумовлений тим, що більшість представників цього класу оксидних сполук володіють цінним комплексом електрофізичних та оптичних властивостей, що дозволяє вважати їх одними з найбільш перспективних поліфункціональних матеріалів сучасної техніки [1].

Розробка технологій одержання оксидних матеріалів розпочинається з дослідження умов їх синтезу, зокрема встановлення стадійності та послідовності фазових перетворень при термообробці шихти вихідних компонентів. Саме тому дослідження механізмів їх формування мають не тільки наукове, а й практичне значення.

На відміну від відносно детально вивчених процесів як твердофазного, так і бездифузійного синтезу представників інших сімейств оксидних сполук із ШПС [1—5], основні закономірності формування ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ досі не встановлені.

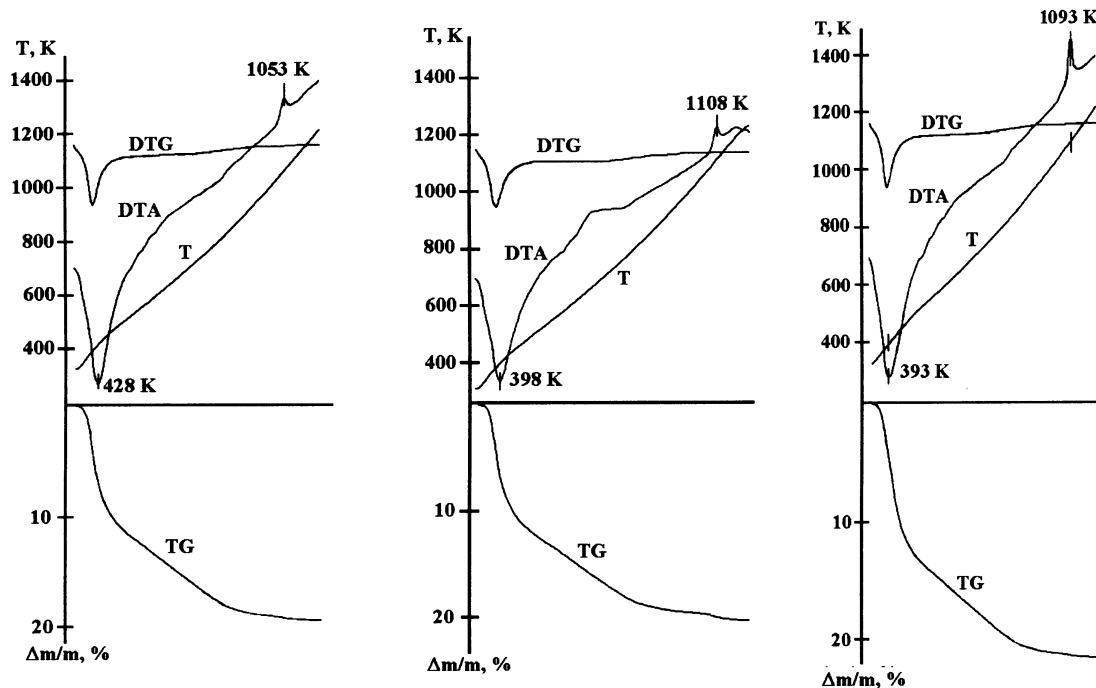
Мета даної роботи — дослідження умов і послідовності фазових перетворень при синтезі чотиришарових ($\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$, $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$) сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ із систем сумісноосаджених гідроксидів, а також чотиришарового титаногалату $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ із тришарового титанату $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та перовскіту LaGaO_3 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Як вихідні в роботі використані водні розчини $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ марок х.ч.. Осади сумісноосаджених гідроксидів (СОГ) одержували шляхом введення суміші розчинів солей у надлишок водного розчину аміаку з рН 8—8.5. Прекурсори $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ і LaGaO_3 синтезовані відповідно термообробкою шихти СОГ та механічної суміші La_2O_3 і Ga_2O_3 . Термограві-

метричні дослідження повітряносухих зразків СОГ проводились на дериватографі типу Q-1500 (еталон — Al_2O_3 , швидкість нагріву 10 град/хв). Рентгенографічні дослідження полікристалічних зразків здійснено на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ випромінювання з Ni-фільтром). Значення рН розчинів вимірювали на приладі рН-150М.

Термогравіметричне дослідження зразків повітряносухої шихти СОГ із співвідношеннями $\text{La}:\text{Ti}:\text{B}^{\text{III}} = 5:3:1$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) (рисунок) показало наявність на їх дериватограмах двох чітких термічних ефектів. Ендоефект при 428 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$), 398 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}$) та 393 К ($\text{B}^{\text{III}} = \text{In}$) супроводжується втратою маси і обумовлений видаленням води, яке відбувається в одну стадію. Ступінчастого виділення води з подальшим відщепленням гідроксильних груп, як це спостерігається у індивідуальних гідроксидів РЗЕ, не зафіксовано. Екзоэффект при 1053 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}$), 1108 ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}$) та 1093 К ($\text{B}^{\text{III}} = \text{In}$) згідно з даними рентгенофазового аналізу відноситься до кристалізації первинного кристалічного продукту і є характерним для вибухового механізму кристалізації. Нижче цих температур продукт динамічного режиму термообробки шихти СОГ є рентгеноаморфним. Слабкий екзотермічний ефект при 698 К на дериватограмі La-, Ti-, Sc-вмісної шихти (рисунок) зумовлений, очевидно, екзотермічним розкладом домішки нітрату амонію, адсорбованого спільноосадженими гідроксидами, оскільки термооброблені при 570—770 К зразки є рентгеноаморфними.

Дані термогравіметрії і рентгенографічного дослідження продуктів динамічного режиму термообробки СОГ свідчать про те, що утворення первинного кристалічного продукту при нагріванні СОГ лантану, титану та B^{III} ($\text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) відбувається без стадії виділення вільних оксидів, а процес



Дериватограми повітряносухої шихти СОГ зі співвідношеннями La:Ti:Fe = 5:3:1 (а); La:Ti:Sc = 5:3:1 (б); La:Ti:In = 5:3:1 (в).

дегідратації СОГ має індивідуальний характер і відрізняється від зневоднення суміші гідроксидів.

Рентгенографічне дослідження продуктів послідовної термообробки зразків шихти СОГ із співвідношенням La:Ti:В^{III} = 5:3:1 (В^{III} = Fe, Sc, In) показало, що первинним кристалічним продуктом прожарювання є фаза із структурою типу кубічного перовскіту (табл. 1). Виходячи із співвідношення елементів у вихідній шихті та однофазності первинного кристалічного продукту, склад цієї фази відповідає формулі $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{3.2}$ і свідчить про наявність дефектів у В-позиціях структури кубічного перовскіту. Температурні інтервали утворення первинних Sc- та In-вмісних кристалічних фаз (табл. 1) дещо нижчі температур екзофектів їх кристалізації, що пояснюється суттєво більшим часом витримки зразка СОГ при ізотермічному режимі термообробки.

Сильне уширення дифракційних піків зразків первинного продукту кристалізації шихти СОГ вказує на їх дрібнодисперсність, а також не виключає наявності в них суттєвих напруг. Відсутність на дифрактограмах $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{3.2}$ надструктурних відбиттів вказує на статистичний розподіл атомів титану, В^{III} і вакансій у В-позиції дефектної перовскітної структури і на відсутність

закономірних деформацій кисневооктаедричного каркасу.

Наявність досить значної кількості дефектів по Шотткі обумовлює напруженість і термічну нестійкість дефектної перовскітної структури фази $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{3.2}$ (В^{III} = Fe, Sc, In). Подальше підвищення температури термообробки первинної кристалічної фази приводить до її трансформації у ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ з утворенням відповідно чотиришарових $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ та $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ (табл. 1). Зазначена трансформація включає перевпорядкування дефектів і розбивку структури дефектного перовскіту на чотиришарові перовскітоподібні блоки та розпочинається при $T > 1470$ К (В^{III} = Fe, Sc) і $T > 1270$ К (В^{III} = In). З ростом температури кількісний вміст $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ поступово зростає, однак у випадку В^{III} = Fe, Sc для повного завершення синтезу при послідовному режимі термообробки необхідні температури більші 1670 К. В той же час режим послідовної термообробки дозволяє одержувати однофазний зразок $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ вже при $T = 1470$ К.

Виходячи з даних якісного і кількісного рентгенофазового аналізу (табл. 1), процеси утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ (В^{III} = Fe, Sc, In) з шихти СОГ можна відобразити наведеними нижче схемами.

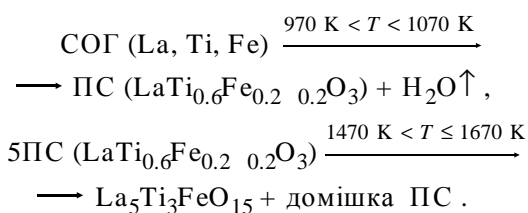
Т а б л и ц я 1

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau = 2$ год) термообробки СОГ із співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{B}^{\text{III}} = 5:3:1$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

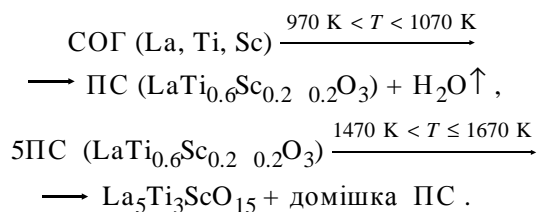
T, К	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки (нм)		
	La:Ti:Fe = 5:3:1	La:Ti:Sc = 5:3:1	La:Ti:In = 5:3:1
970	Рентгеноаморфний	Рентгеноаморфний	Рентгеноаморфний
1070	ПС ($a = 0.3914$ (4))	ПС ($a = 0.3945$ (2))	ПС ($a = 0.3971$ (1))
1170	ПС ($a = 0.3922$ (4))	ПС ($a = 0.3947$ (4))	ПС ($a = 0.3984$ (2))
1270	ПС ($a = 0.39199$ (30))	ПС ($a = 0.3927$ (4))	ПС ($a = 0.3978$ (2))
1370	ПС ($a = 0.39304$ (69))	ПС ($a = 0.3956$ (2))	ПС ($a = 0.3973$ (2)) + домішка $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$
1470	ПС ($a = 0.3921$ (2))	ПС ($a = 0.3947$ (2))	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ ($a = 0.5632$ (2), $c = 1.1066$ (7))
1520	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ($a = 0.5559$ (6), $c = 1.093$ (2)) + домішка ПС ($a = 0.39300$ (9))	ПС ($a = 0.3950$ (2)) + $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ ($a = 0.5598$ (4), $c = 1.1013$ (7))	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ ($a = 0.5633$ (3), $c = 1.1054$ (4))
1570	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ($a = 0.5553$ (5), $c = 1.092$ (2)) + домішка ПС ($a = 0.3929$ (2))	ПС ($a = 0.3960$ (1)) + $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ ($a = 0.5599$ (3), $c = 1.1012$ (8))	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ ($a = 0.5632$ (2), $c = 1.1043$ (5))
1670	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ ($a = 0.5555$ (3), $c = 1.094$ (1)) + сліди ПС ($a = 0.3926$ (6))	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ ($a = 0.5600$ (3), $c = 1.1012$ (9)) + домішка ПС ($a = 0.3956$ (4))	—

* У табл. 1 і 2 на першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту.

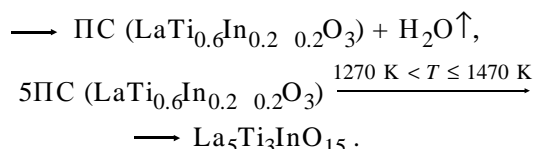
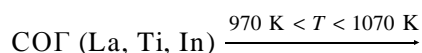
Послідовність утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ з СОГ зі співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{Fe} = 5:3:1$ (схема 1):



Послідовність утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{ScO}_{15}$ з СОГ зі співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{Sc} = 5:3:1$ (схема 2):



Послідовність утворення $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{InO}_{15}$ із СОГ зі співвідношенням $\text{La}:\text{Ti}:\text{In} = 5:3:1$ (схема 3):



На підставі одержаних даних про особливості синтезу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}$) із шихти СОГ нами був зроблений висновок, що оптимальним режимом їх синтезу є “ударна” термообробка шихти СОГ, при якій висушена при 370 К шихта СОГ вноситься безпосередньо у піч, нагріту до $T > 1470$ К. Такий режим термообробки заважає утворенню значних кількостей проміжних фаз $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{0.2}$ і збільшує швидкість трансформації їх дефектної перовскітної структури у ШПС сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$. Дійсно, “ударна” термообробка $\text{La}, \text{Ti}, \text{Fe}(\text{Sc})$ -вмісної шихти СОГ при 1670 К протягом 2 год дозволила одержати однофазні сполуки $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Sc}$) із чотиришаровою ШПС.

Крім визначення послідовностей фазових перетворень при синтезі сполук типу $\text{La}_n\text{Ti}_3\text{B}_{n-4}^{\text{III}}\text{O}_{3n}$ із систем хімічно зв'язаних СОГ, безсумнівний ін-

терес становило також дослідження особливостей механізмів синтезу сполук цього типу при застосуванні твердофазної дифузійної технології їх синтезу. Оскільки з кристалохімічної точки зору утворення чотиришарових сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ можна уявити як „дорощування” в перовскітоподібному блоці тришарового $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ четвертого шару октаедрів перовскітом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$, ми спробували перевірити можливість синтезу чотиришарового $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$, виходячи із тришаро-

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau = 2$ год) термообробки шихти прекурсорів із співвідношенням $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} : \text{LaGaO}_3 = 1:1$ та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K	Фазовий склад і періоди кристалічної ґратки (нм)
1270	$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($a = 0.5556$ (2), $c = 2.620$ (1)) + LaGaO_3 ($a = 0.3893$ (2))
1370	$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($a = 0.5555$ (2), $c = 2.620$ (1)) + LaGaO_3 ($a = 0.38935$ (8))
1470	$\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($a = 0.5551$ (2), $c = 2.618$ (1)) + LaGaO_3 ($a = 0.38907$ (8))
1520	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ ($a = 0.5550$ (2), $c = 1.1022$ (8)) + $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($a = 0.5552$ (3), $c = 2.618$ (1)) + LaGaO_3 ($a = 0.3893$ (1))
1570	$\text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$ ($a = 0.5550$ (2), $c = 1.1029$ (6))

вого $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ та перовскіту LaGaO_3 . Наведені в табл. 2 результати підтвердили наші припущення щодо можливості реалізації при $1470 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$ саме такого механізму утворення чотиришарової перовскітоподібної структури титаногалатиту лантана: $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{LaGaO}_3 \rightarrow \text{La}_5\text{Ti}_3\text{GaO}_{15}$.

Таким чином, результати проведених досліджень дозволили встановити послідовності фазових перетворень та визначити умови синтезу чотиришарових сполук типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ складу $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$

($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$). Одержані дані показують, що формування чотиришарової ШПС сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ може відбуватися як шляхом трансформації дефектної перовскітної структури фази $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{0.2}$ у ШПС сполук $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$, так і шляхом „дорощування” в перовскітоподібному блоці тришарового $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ четвертого шару октаедрів перовскітом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

РЕЗЮМЕ. Определены условия и последовательности фазовых превращений при синтезе соединений $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$). Показано, что формирование четырехслойной структуры $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ может происходить как посредством трансформации дефектной перовскитной структуры фазы $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{0.2}$ в слоистую структуру соединений $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$, так и путем „дорощивания” в перовскитоподобном блоке трехслойного $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ четвертого слоя октаэдров перовскитом $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

SUMMARY. The conditions and sequences of phase transformations at synthesis of compounds $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) have been determined. It is shown, that formation of four-slabs structure $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ can occur as by transformation of defective perovskite structures of phase $\text{LaTi}_{0.6}\text{B}_{0.2}^{\text{III}}\text{O}_{0.2}$ in layered structure of compounds $\text{La}_5\text{Ti}_3\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{15}$ and by "grow" in perovskite-like block of three-layer $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ the fourth layer of octahedron by perovskite $\text{LaB}^{\text{III}}\text{O}_3$.

1. Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K. // Progress in Solid State Chemistry. -2008. -36, № 4. -P. 253—387.
2. Щербаківа Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. -1979. -48, № 3. -С. 423—447.
3. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ со слоистой перовскитоподобной структурой. -М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978.
4. Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
5. Schaak R.E., Mallouk T.E. // Chem. Mater. -2002. -14, № 4. -P. 1455—1471.