

Б.К. КАСЕНОВ, Е.С. МУСТАФИН, Ш.Б. КАСЕНОВА,  
Ж.И. САГИНТАЕВА, С.Т. ЕДИЛЬБАЕВА, М.А. АКУБАЕВА

## СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЯ НОВЫХ ТРОЙНЫХ ХРОМИТОВ СОСТАВА $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{CaCr}_2\text{O}_6$ ( $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ )

Впервые твердофазным способом из соответствующих оксидов и карбонатов синтезированы хромиты состава  $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{CaCr}_2\text{O}_6$  ( $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ ). Образование равновесных фаз контролировалось методом РФА. Методом гомологии определено, что все хромиты кристаллизуются в кубической сингонии. Параметры решетки:  $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$ :  $a=10,87 \text{ \AA}$ ;  $V^\circ=1284,4 \text{ \AA}^3$ ;  $Z=10$ ;  $V^\circ_{\text{эляч.}}=128,4 \text{ \AA}^3$ ;  $r_{\text{рент.}}=4,99$ ;  $r_{\text{пикн.}}=4,90\pm 0,09 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$ :  $a=10,93 \text{ \AA}$ ;  $V^\circ=1305,7 \text{ \AA}^3$ ;  $Z=10$ ;  $V^\circ_{\text{эляч.}}=130,6 \text{ \AA}^3$ ;  $r_{\text{рент.}}=5,11$ ;  $r_{\text{пикн.}}=5,00\pm 0,11 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$ :  $a=10,91 \text{ \AA}$ ;  $V^\circ=1298,6 \text{ \AA}^3$ ;  $Z=10$ ;  $V^\circ_{\text{эляч.}}=129,9 \text{ \AA}^3$ ;  $r_{\text{рент.}}=4,28$ ;  $r_{\text{пикн.}}=4,12\pm 0,16 \text{ г/см}^3$ .

Соединения на основе оксидов редкоземельных металлов в силу особенностей электронного строения лантаноидов обладают уникальным сочетанием электрических, магнитных, тепловых, оптических и других свойств, которые могут найти широкое использование в современной микроэлектронике и во многих областях новой техники при создании систем многофункционального назначения [1].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) образуют с другими элементами большое число самых разнообразных соединений. Часть из них по своим электрическим свойствам относится к магнитным полупроводникам, так как наличие в них ионов РЗЭ с незаполненными  $4f$  оболочками приводит к тому, что спиновые и орбитальные моменты у них не скомпенсированы и при определенной температуре наступает упорядочивание [2]. Но главным достоинством их является то, что за счет наличия в них сильного  $f-d$  обменного взаимодействия носителей тока с магнитной подсистемой удастся управлять электрическими свойствами материала с помощью магнитного поля и, наоборот, влиять на магнитную систему магнитного кристалла изменением концентрации носителей тока. Это открывает принципиально новые возможности для практического применения редкоземельных магнитных полупроводников в современной электронной технике [3].

Цель данной работы – синтез и исследование рентгенографических свойств хромитов  $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{CaCr}_2\text{O}_6$  ( $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ ).

Образцы хромитов  $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$ , получены методом высокотемпературного твердофазного синтеза из

порошков оксида лантана (III) марки «ос. ч.», хрома (III) квалификации «х. ч.», карбонатов кальция и соответствующих щелочных металлов марки «х. ч.» [4, 5]. Исходные соединения высушивали при  $400^\circ \text{C}$ . После перетирания смеси реагентов в агатовой ступке проводили их отжиг в алундовых тиглях на воздухе при  $1500^\circ \text{C}$  в течение 10 ч, далее смесь подвергали термообработке при  $400^\circ \text{C}$  в течение 20 ч для получения равновесных фаз. Между первой и второй стадиями отжига проводили тщательное перетирание порошков. Охлаждали образцы вместе с печью.

Рентгенограммы полученных соединений проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 ( $\text{FeK}\alpha$ -излучение,  $\text{Mn}$  – фильтр,  $U=30\text{кВ}$ ,  $I=10\text{мА}$ , скорость вращения  $1000 \text{ имп/с}$ , постоянная времени  $\tau=5 \text{ с}$ , интервал углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $60^\circ$ ). Параметры элементарных ячеек синтезированных фаз определяли по дифракционным отражениям, интенсивность которых оценивали по шкале в сто баллов. Индексирование рентгенограмм порошков проводили методом гомологии [6]. В качестве гомолога был принят искаженный структурный тип перовскита. Результаты индексирования приведены в табл. 1.

По результатам индексирования определено, что все синтезированные три соединения кристаллизуются в кубической сингонии, параметры кристаллических решеток приведены в табл. 2.

При измерении пикнометрической плотности тройных хромитов индифферентной жидкостью служил толуол, так как он хорошо смачивает исследуемое вещество, химически инертен к нему и имеет малую зависимость плотности от температуры ( $\rho^{20}=0,8659$ ;  $\rho^{25}=0,8634 \text{ г/см}^3$ ). Плот-

Таблица 1. Индексирование рентгенограмм  $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{CaCr}_2\text{O}_6$  ( $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li, Na, K}$ )

$I/I_0$	d, Å	$10^4/d^2$ <sub>эсп.</sub>	hkl	$10^4/d^2$ <sub>расч.</sub>
$\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$				
15	3,8428	677,2	220	677,1
29	3,6020	770,8	300	761,8
10	3,1773	990,6	222	1016
3	2,8885	1199	321	1185
100	2,7215	1350	400	1354
17	2,6460	1428	410	1439
5	2,5582	1528	411	1524
18	2,2256	2019	422	2031
8	2,2018	2063	500	2116
37	1,9257	2697	440	2709
8	1,8128	3043	600	3047
9	1,6178	3821	630	3809
4	1,5712	4051	444	4063
15	1,3604	5403	800	5417
12	1,2153	6771	840	6771
$\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$				
19	3,8687	668,1	220	669,6
33	3,6065	768,8	300	759,3
22	2,8876	1199	321	1172
100	2,7341	1338	400	1339
9	2,6786	1394	322	1423
9	2,4569	1657	420	1674
7	2,3331	1837	323	1841
20	2,2320	2007	422	2009
9	1,9824	2545	521	2511
35	1,9315	2681	440	2678
8	1,7809	3173	523	3181
9	1,7119	3412	540	3432
7	1,6440	3700	622	3683
7	1,6246	3789	542	3767
40	1,5769	4022	444	4018
11	1,4976	4459	641	4436
16	1,3651	5366	800	5357
11	1,3376	5589	733	5608
17	1,2226	6690	840	6696
$\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$				
14	3,8428	677,2	220	672,0
9	3,6020	770,8	300	756,0
49	3,0411	1083	320	1092
100	2,7278	1344	400	1344
12	2,3862	1756	421	1764
29	2,2256	2019	422	2016
39	1,9286	2689	440	2688
14	1,8474	2930	531	2940
36	1,5769	4022	444	4032
18	1,3639	5376	800	5376
15	1,2210	6708	840	6720

Таблица 2. Типы сингонии и параметры элементарных ячеек хромитов

Соединение	Сингония	Параметры решетки, Å			Z	$v^\circ, \text{Å}^3$	$V^\circ_{\text{эл.яч.}}, \text{Å}^3$	Плотность ( $\rho$ ), $\text{г/см}^3$	
		a	b	c				$\rho_{\text{рент.}}$	$\rho_{\text{пикн.}}$
$\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$	Куб.	10,87	-	-	10	1284,4	128,4	4,99	$4,90 \pm 0,09$
$\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$	-//-	10,93	-	-	10	1305,7	130,6	5,11	$5,00 \pm 0,11$
$\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$	-//-	10,91	-	-	10	1298,6	129,9	4,28	$4,12 \pm 0,16$

ность соединений измеряли по методике [7] в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл. Плотность каждого образца измеряли по 5 раз.

Удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений обратных квадратов межплоскостных расстояний ( $10^4/d^2$ ), а также величин пикнометрической и рентгеновской плотностей свидетельствует о достаточной корректности полученных данных.

На основании рентгенофазового анализа установлено, что хромиты  $\text{LaMe}^{\text{I}}\text{CaCr}_2\text{O}_6$  ( $\text{Me}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) относятся к пр. гр. перовскита *Pm3m* и согласно [8] можно предположить, что ионы  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Me}^+$  находятся в центрах элементарных ячеек, и имеют КЧ по кислороду, равное 12, а в узлах элементарных ячеек находится ион  $\text{Cr}^{3+}$ , КЧ которого по кислороду равно 6.

Таким образом, впервые синтезированы новые тройные хромиты  $\text{LaLiCaCr}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaNaCaCr}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaKCaCr}_2\text{O}_6$ , проведено их рентгенографическое исследование. Определены тип сингонии, параметры кристаллических решеток, измерена пикнометрическая плотность. Полученные результаты в дальнейшем будут использованы при исследовании их термодинамических и электрофизических свойств.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Набока М.Н., Палатник Л.С., Шевченко В.Я. Структура и свойства тонких пленок на основе соединений редкоземельных металлов // Журн. Всесоюз. Хим. общества им. Д.И.Менделеева. – М.: Химия, 1981. Т. 36. №6. С.31-39.
2. Жузе В.П. Оптические свойства редкоземельных полупроводников // Журн. Всесоюз. Хим. общества им. Д.И.Менделеева. – М.: Химия, 1981. Т. 36. №6. С.95-102.
3. Смирнов И.А. Редкоземельные полупроводники – перспективы развития и применение // Журн. Всесоюз. Хим. общества им. Д.И.Менделеева. – М.: Химия, 1981. Т.36. №6. С.2-11.
4. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. 2-е изд. М.: Изд-во МГУ, 1976. 256 с.
5. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
6. Вест А. Химия твердого тела. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 558 с.
7. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Синтез и свойства хромитов редкоземельных элементов // Известия АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1. № 9. С. 1593-1597.
8. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. Справ. изд. М.: Металлургия. 1986. 480 с.

## Резюме

Қатты фазада тотықтар мен қарбонаттарды әрекеттестіру арқылы  $\text{LaMeCaCr}_2\text{O}_6$  ( $\text{Me} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) құрамды жаңа хромиттер синтезделініп, олардың сингония түрлері мен элементарлы ұяшықтар көрсеткіштері анықталды.

АО «Научно-производственный центр «Фитохимия»

г. Караганда

Поступила 11.07.2007г.