

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

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАНГАНИТОВ $\text{LaK}_3\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Поиск новых разнообразных материалов с перспективными физико-химическими свойствами является сегодня приоритетной задачей неорганического материаловедения.

Современная электронная и микроэлектронная промышленность требует от исследователей синтеза новых неорганических керамических материалов, обладающих уникальными электрофизическими свойствами: полупроводниковыми,

сегнетоэлектрическими, радиолуминесцентными, пьезо- и пироэлектрическими, сверхпроводниковыми, магнитными и т.д. Оксидные керамические материалы на основе р.з.э., в которых часть редкоземельных ионов заменена катионами щелочных и щелочноземельных элементов, кристаллизующиеся в перовскитовой структуре, привлекают особое внимание исследователей.

Целью настоящей работы является получение некоторых соединений, образующихся в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--Me}^{\text{II}}\text{O--Mn}_2\text{O}_3$ (где Me^{II} – Ca, Sr), и исследование их рентгенографических характеристик. Образование равновесных составов $\text{LaK}_3\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ было подтверждено методом рентгенофазового анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые манганиты получены по обычной керамической технологии из оксида марганца (III), карбонатов калия и кальция (или стронция соответственно) марки “х. ч.” и оксида лантана (III) марки “ос. ч.”. Стехиометрические смеси реагентов отобраны в расчете на конечную формулу манганитов $\text{LaK}_3\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Исходные компоненты тщательно перемешивали и перетирали в агатовой ступке и помещали в алундовые тигли. Отжиг смесей проводили при температурах 400–1200 °С с периодическим перемешиванием, время термообработки при высоких температурах 20 ч. Для получения равновесных фаз проводили низкотемпературный отжиг при 400 °С в течение 20 ч. Фазовый состав образцов контролировали методом РФА с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 (FeK α -излучение, Mn- фильтр).

Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по шкале в 100 баллов относительно самой интенсивной. Индицирование рентгенограмм полученных фаз проводили методом гомологии [1]. Гомологом служил структурный тип перовскита. Корректность индицирования была подтверждена удовлетворительным совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$, согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей. Пикнометрическая плотность измерялась по известной методике в стеклянных пикнометрах объемом 1 мл [2]. В качестве индифферентной жидкости использовали толуол. В таблице приведены результаты индицирования дифрактограмм порошков исследуемых соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты индицирования позволяют констатировать, что синтезированные манганиты кристаллизуются в кубической сингонии. Параметры элементарных ячеек новых фаз составляют: $\text{LaK}_3\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ – $a=10,710 \text{ \AA}$, $V^\circ=1228,40 \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $V^\circ_{\text{суб.яч}}=307,10 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}}=4,26 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн}}=4,18\pm 0,05 \text{ г/см}^3$; $\text{LaK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ – $a=10,863 \text{ \AA}$, $V^\circ=1281,88 \text{ \AA}^3$, $Z=4$, $V^\circ_{\text{суб.яч}}=320,47 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент}}=4,82 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пикн}}=4,73\pm 0,08 \text{ г/см}^3$.

Индицирование рентгенограмм порошков $\text{LaK}_3\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

I/I_0	$d_{\text{эксп}}, \text{ \AA}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
$\text{LaK}_3\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$				
7	3,8955	694,2	220	697,5
100	2,6786	1394	400	1395
17	2,1862	2092	422	2093
24	1,8945	2786	440	2790
21	1,5465	4181	444	4185
12	1,3387	5580	800	5580
$\text{LaK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$				
10	3,8557	672,7	220	678,0
6	3,2665	937,2	311	932,3
100	2,7233	1348	400	1356
3	2,5527	1535	330	1526
20	2,2216	2026	422	2034
5	2,0908	2288	333, 511	2288
20	1,9199	2713	440	2712
3	1,8618	2885	530	2882
5	1,7191	3383	620	3390
2	1,6579	3638	622	3729
20	1,5688	4063	444	4068
11	1,3582	5421	800	5424
6	1,2145	6780	840	6780

О корректности проведенного индирования свидетельствует удовлетворительное совпадение вычисленных и полученных экспериментальных значений $10^4/d^2$ (максимальное отклонение не превышало возможную ошибку промера). Следует отметить еще два критерия достоверности: 1) отношение числа теоретически возможных линий на рентгенограмме к числу экспериментально обнаруженных для новых соединений не превышало 1; 2) хорошее соответствие пикнометрических и рентгенографических плотностей.

Анализ полученных данных показал, что в ряду щелочноземельных металлов наблюдается постепенное увеличение параметра a и значений объемов элементарных ячеек. Манганиты $\text{LaK}_3\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ (где Me^{II} – Ca, Sr) относятся к пространственной группе перовскита $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, и согласно [5] можно предположить, что ионы La^{3+} , K^+ и Me^{2+} находятся в центрах элементарных ячеек, имея КЧ по кислороду, равное 12, а в уз-

лах элементарных ячеек находится ион Mn^{3+} с КЧ по кислороду 6.

Итак, впервые синтезированы новые манганиты $\text{LaK}_3\text{Ca}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ и $\text{LaK}_3\text{Sr}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. Проведено их исследование методом рентгенографического анализа и определены типы сингонии и параметры решеток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенографический анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 232 с.
2. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. М.: Стандартгиз, 1959. 191 с.
3. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
4. X-ray Powder Data File. Am. Soc. Testing Materials, 1972.

УДК 539.26+544.451+546.65+546.7111.717+546.3

Научно-производственный
центр «Фитохимия» МОН РК,
г. Караганда

Поступила 4.05.2006 г.