

УДК 54.165+544.022+548.736.442.6+621.78.11

И. Н. Кандидатова, аспирант (БГТУ); **Л. А. Башкиров**, доктор химических наук, профессор (БГТУ); **Г. С. Петров**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ)

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ИНДАТОВ ПРАЗЕОДИМА-ЛАНТАНА $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$

Впервые керамическим методом синтезированы твердые растворы индатов празеодима-лантана $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$. Установлено, что в двойной системе $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$, обладающих кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. Исследовано тепловое расширение синтезированных образцов в интервале температур 400–1120 К. Проведен комплексный термический анализ образцов до температуры 1273 К. На температурных зависимостях относительного удлинения отсутствовали аномалии, вызванные фазовыми переходами. По температурным зависимостям относительного удлинения были рассчитаны средние коэффициенты линейного теплового расширения. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии для всех исследованных индатов отсутствовали тепловые эффекты.

Praseodymium, lanthanum indates solid solutions $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ were synthesized by ceramic method for the first time. It was found that in $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$ binary system there is a continuous range of $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ solid solutions with the structure of orthorhombically distorted perovskite. Thermal elongation of synthesized samples was investigated in 400–1120 K temperature range. Complex thermal analysis up to 1273 K was carried out. Temperature dependences of relative elongation had no anomalies due to the phase transitions and with these dependences average linear coefficients of thermal elongation were calculated. On the DSC curves for all the samples investigated no thermal effects were observed.

Введение. Особое место среди современных перспективных материалов занимают соединения оксидов редкоземельных и других металлов со структурой перовскита, которые широко используются в электронной и химической промышленности [1–3]. В частности, твердые растворы алюминатов, скандатов, галлатов, индатов лантана и других редкоземельных элементов (Ln) со структурой перовскита (LnMO_3 , M – Al, Sc, Ga, In) являются перспективными материалами для изготовления активных элементов лазерной техники [4–6]. Индаты, содержащие редкоземельные ионы, также являются хорошими фото- и катодолюминофорами [7, 8], которые могут быть использованы при создании светодиодов белого света. К их достоинствам, помимо возможности возбуждения излучением видимого либо ближнего УФ-диапазона, относится также стабильность во влажной атмосфере [8, 9].

Цель настоящей работы – синтезировать твердые растворы двойной системы $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$, изучить тепловое расширение и провести термический анализ полученных твердых растворов.

Методика эксперимента. Индаты $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ ($x = 0,0-1,0$) получали керамическим методом из оксидов индия In_2O_3 , празеодима Pr_6O_{11} , лантана La_2O_3 . Все реактивы имели квалификацию не ниже «х.ч.». Оксид лантана был предварительно прокален при 1173 К в течение 1 ч. Порошки исходных соединений, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и молотили в планетарной мельнице Pulverizette 6

с добавлением этанола. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали под давлением 50–75 МПа в таблетки диаметром 25 мм и высотой 5–7 мм и затем отжигали при 1523 К на воздухе на протяжении 5 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали в бруски длиной 30 мм и сечением $5 \times 5 \text{ мм}^2$, которые отжигали при температуре 1523 К на воздухе в течение 5 ч.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCE с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в диапазоне углов 2θ 20–80°. Параметры кристаллической структуры исследованных индатов определяли при помощи рентгеноструктурного табличного процессора RTP и данных картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS) [10].

Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ, ДТГ) анализы проводили на дериватографе TGA/DSC1 фирмы METTLER TOLEDO (Швейцария) на воздухе до максимальной температуры 1000°C с применением в качестве эталона Al_2O_3 (использовались платиновые тигли; скорость нагревания 10°C/мин; навеска образца 100 мкг). Относительная погрешность определения массы – 0,0001%, относительная погрешность измерения температуры – 0,15%.

Термическое расширение керамических образцов исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К при помощи кварцевого dilatометра (вертикально расположенный толкатель, материал толкателя – плавленый кварц) с индикатором микронным ИГМ (рычажно-

зубчатая многооборотная головка с ценой деления 0,001 мм) в динамическом (скорость нагрева и охлаждения 3–5 К · мин⁻¹) режиме. Нагрев и охлаждение осуществляли на воздухе в печи сопротивления.

Основная часть. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что полученные образцы были однофазными. В системе PrInO₃ – LaInO₃ образуется непрерывный ряд твердых растворов Pr_{1-x}La_xInO₃, обладающих кристаллической структурой орторомбически искаженного перовскита. При увеличении степени замещения x ионов Pr³⁺ большими ионами La³⁺ наблюдается постепенный рост параметров a , b , c и объема элементарной ячейки V (табл. 1) твердых растворов Pr_{1-x}La_xInO₃, при этом степень орторомбического искажения ε ($\varepsilon = (b - a) / a$) постепенно уменьшается. Параметры кристаллической решетки a , b , c для индивидуальных индатов LaInO₃ и PrInO₃ равны 0,5718; 0,5932; 0,8214; 0,5653; 0,5905; 0,8150 нм соответственно и хорошо согласуются с литературными данными [3].

Таблица 1

Параметры кристаллической решетки a , b , c , объем элементарной ячейки V и степень орторомбического искажения ε для твердых растворов индатов празеодима-лантана Pr_{1-x}La_xInO₃ в зависимости от степени замещения x

| x | a , нм | b , нм | c , нм | $V \cdot 10^3$, нм ³ | $\varepsilon \cdot 10^2$ |
|-----|----------|----------|----------|----------------------------------|--------------------------|
| 0 | 0,5653 | 0,5905 | 0,8150 | 272,06 | 4,46 |
| 0,1 | 0,5657 | 0,5910 | 0,8154 | 272,61 | 4,47 |
| 0,2 | 0,5665 | 0,5911 | 0,8156 | 273,11 | 4,33 |
| 0,3 | 0,5674 | 0,5914 | 0,8162 | 273,89 | 4,22 |
| 0,4 | 0,5680 | 0,5919 | 0,8173 | 274,78 | 4,21 |
| 0,5 | 0,5688 | 0,5921 | 0,8176 | 275,40 | 4,09 |
| 0,6 | 0,5695 | 0,5926 | 0,8185 | 276,23 | 4,06 |
| 0,7 | 0,5701 | 0,5928 | 0,8194 | 276,96 | 3,98 |
| 0,8 | 0,5705 | 0,5928 | 0,8204 | 277,49 | 3,90 |
| 0,9 | 0,5713 | 0,5930 | 0,8207 | 278,04 | 3,80 |
| 1,0 | 0,5718 | 0,5932 | 0,8214 | 278,62 | 3,74 |

В интервале температур 400–1120 К на температурных зависимостях относительного удлинения ($\Delta l / l_0$) керамических образцов твердых растворов индатов празеодима-лантана Pr_{1-x}La_xInO₃ отсутствуют явно выраженные аномалии. Это указывает на отсутствие в этом интервале температур протекания каких-либо фазовых переходов. Методом наименьших квадратов для образцов индатов Pr_{1-x}La_xInO₃ были рассчитаны средние коэффициенты линейного термического расширения α (табл. 2).

Полученные результаты показывают, что средние коэффициенты линейного термического

расширения в зависимости от степени замещения отличаются незначительно и изменяются от $8,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для PrInO₃ до $9,19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для LaInO₃.

Таблица 2

Средние коэффициенты линейного термического расширения α образцов индатов Pr_{1-x}La_xInO₃

| x | $\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$ |
|-----|-------------------------------------|
| 0 | 8,40 |
| 0,2 | 9,86 |
| 0,4 | 8,96 |
| 0,6 | 9,18 |
| 0,8 | 8,89 |
| 1,0 | 9,19 |

На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для всех исследованных индатов Pr_{1-x}La_xInO₃ отсутствуют тепловые эффекты. Однако на кривых ТГ, ДТГ наблюдается сравнительно незначительная потеря массы.

Общая потеря массы $\Delta m_{\text{общ}}$ при нагревании навески порошков твердых растворов индатов празеодима-лантана до 1273 К в зависимости от степени замещения x изменяется без определенной закономерности в интервале 0,1803–0,5813 мас. % (табл. 3).

Таблица 3

Общая потеря массы $\Delta m_{\text{общ}}$, наибольшая потеря массы Δm , температуры начала T_1 и конца T_2 этапа наибольшей потери массы, а также температура максимума наибольшей потери массы T_{max}

| x | $\Delta m_{\text{общ}}, \%$ | $\Delta m, \%$ | $T_1, \text{ K}$ | $T_2, \text{ K}$ | $T_{\text{max}}, \text{ K}$ |
|-----|-----------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------------------|
| 0 | 0,2906 | 0,0710 | 533 | 651 | 573 |
| 0,1 | 0,2425 | 0,1038 | 463 | 690 | 548 |
| 0,2 | 0,3043 | 0,0746 | 528 | 642 | 559 |
| 0,3 | 0,2219 | 0,1066 | 443 | 651 | 561 |
| 0,4 | 0,2808 | 0,1058 | 478 | 633 | 563 |
| 0,5 | 0,2061 | 0,0681 | 515 | 667 | 566 |
| 0,6 | 0,3043 | 0,1155 | 483 | 658 | 566 |
| 0,7 | 0,5184 | 0,2276 | 478 | 635 | 563 |
| 0,8 | 0,5813 | 0,2589 | 478 | 653 | 567 |
| 0,9 | 0,2376 | 0,1108 | 443 | 680 | 589 |
| 1,0 | 0,1803 | 0,0614 | 443 | 598 | 532 |

Следует отметить, что для индатов празеодима-лантана Pr_{1-x}La_xInO₃ сравнительно резкая потеря массы Δm , составляющая наибольшую часть общей потери массы $\Delta m_{\text{общ}}$, наблюдается в области температур 443–690 К, а на дополнительно полученных нами кривых ТГ, ДТГ для индатов самария-лантана Sm_{1-x}La_xInO₃ – в области температур 440–683 К, причем для обеих систем твердых растворов значения наибольшей потери массы Δm , температур начала T_1 и

конца T_2 этапа наибольшей потери массы, а также температура максимума наибольшей потери массы T_{\max} изменяются без определенной закономерности в зависимости от степени замещения x ионов Pr^{3+} , Sm^{3+} ионами La^{3+} .

Вероятно, природа потери массы в интервалах температур 443–690 К и 440–683 К для индатов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ и $\text{Sm}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ соответственно одинакова, но в настоящей работе не выявлена.

Заключение. Установлено, что в двойной системе индатов $\text{PrInO}_3 - \text{LaInO}_3$ образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ со структурой орторомбически искаженного перовскита, параметры элементарной ячейки которых при увеличении степени замещения x ионов Pr^{3+} ионами La^{3+} постепенно увеличиваются.

В интервале температур 450–1050 К относительное удлинение $\Delta l/l_0$ образцов при повышении температуры увеличивается практически линейно, что указывает на отсутствие протекания в исследованных индатах празеодима-лантана каких-либо фазовых переходов в этом температурном интервале. Рассчитанные методом наименьших квадратов по температурным зависимостям относительного удлинения средние коэффициенты линейного теплового расширения α отличаются незначительно для различных степеней замещения x .

Проведен комплексный термический анализ синтезированных образцов твердых растворов индатов празеодима-лантана $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для всех исследованных образцов отсутствуют тепловые эффекты, что свидетельствует об отсутствии в образцах фазовых переходов первого рода и хорошо согласуется с характером полученных дилатометрических зависимостей. На кривых термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) наблюдается незначительная потеря массы. Общая потеря массы, значение наибольшей потери массы, температур начала и конца этапа наибольшей потери массы, а также температура

максимума наибольшей потери массы для твердых растворов индатов празеодима-лантана $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{InO}_3$ изменяются без определенной закономерности в зависимости от степени замещения x ионов Pr^{3+} ионами La^{3+} .

Литература

1. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами I–III групп / П. А. Арсеньев [и др.]. – М.: Наука, 1983. – 280 с.
2. Федоров, П. И. Химия галлия, индия, таллия / П. И. Федоров, М. В. Мохосоев, Ф. П. Алексеев. – Новосибирск: Наука, 1977. – 222 с.
3. Портной, К. И. Кислородные соединения редкоземельных элементов / К. И. Портной, Н. И. Тимофеева. – М.: Металлургия, 1986. – 480 с.
4. Арсеньев, П. А. Кристаллохимия твердых растворов окисных соединений со структурой перовскита / П. А. Арсеньев, В. В. Фенин, А. В. Потемкин // Межвузовский сборник / Уральск. политехн. ин-т. – Свердловск, 1979. – Вып. 3: Химия твердого тела. – С. 55–59.
5. Писаренко, В. Ф. Скандобораты редких земель – новые лазерные материалы / В. Ф. Писаренко // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 111–116.
6. Boulon, G. Fifty years of advance in solid-state laser materials / G. Boulon // Optical Materials. – 2012. – Vol. 34. – P. 499–512.
7. New opportunities for lanthanide luminescence / J.-C. G. Bünzli [et al.] // Journal of rare earths. – 2007. – Vol. 25, Issue 5. – P. 257–274.
8. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on LaInO_3 for LED / A. Tang [et al.] // Optoelectronics and advanced materials – rapid communications. – 2011. – Vol. 5, № 10. – P. 1031–1034.
9. Электрические свойства двойных оксидов индия и РЗЭ / Н. Б. Горюльковская [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1982. – Т. 27, вып. 3. – С. 592–594.
10. Powder Diffraction File. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standard: Card 00-009-0034.

Поступила 01.03.2012