

## СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТИТАНО-МАНГАНИТОВ ЛАНТАНА И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ СОСТАВА $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{TiMnO}_6$ ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ )

Касенова Ш.Б. \*, Сагинтаева Ж.И. \*, Касенов Б.К. \*, Байсанов С.О. \*,  
Лу Н.Ю. \*, Туртубаева М.О. \*, Куанышбеков Е.Е. \*, Исабаева М.А. \*\*

\*Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда

\*\*ПГУ им. С. Торайгырова, г. Павлодар

Манганиты лантана – уникальная система, в которой связаны между собой их электронные, магнитные и решеточные свойства, которые могут регулироваться изменением химического состава и степенью допирования. Наиболее перспективными и важными как с прикладной, так и с научной точки зрения, считаются исследования легированных соединений типа  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ , где А – Ca, Sr, Ba [1]. Легированные манганиты лантана относятся к классу сильно коррелированных систем, в которых структурные, магнитные и электронные свойства тесно связаны между собой. Эти физические свойства чувствительны к изменению химического состава [2]. Суть катионного допирования в данном случае заключается во введении катионов металлов в кристаллическую структуру диоксида титана на позиции ионов  $\text{Ti}^{4+}$ . В качестве катионов могут быть использованы катионы редкоземельных и переходных металлов [3].

В связи с вышеизложенными, с целью получения соединений, обладающих уникальными физико-химическими свойствами нами методом керамической технологии впервые синтезированы титано-манганиты состава  $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{TiMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ).

Исходными веществами для твердофазного синтеза  $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{TiMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) служили оксиды лантана (III) марки «ос.ч.», титана (IV), марганца (III) и карбонаты магния, кальция, стронция квалификации «ч.д.а.». Указанные вещества предварительно были отожжены при  $300^\circ\text{C}$  для удаления адсорбционной влаги. Затем стехиометрические количества исходных веществ на получение указанного состава тщательно перемешивались, перетирались в агатовой ступке. Далее смеси указанных веществ отжигались в печи «SNOL» при  $600^\circ\text{C}$  ( $\tau = 5$  ч),  $800^\circ\text{C}$  ( $\tau = 5$  ч),  $1000^\circ\text{C}$  ( $\tau = 10$  ч),  $1200^\circ\text{C}$  ( $\tau = 4$  ч) и  $400^\circ\text{C}$  ( $\tau = 10$  ч) с повторениями в промежутках отжига процессов перемешивания и перетирания. Образование равновесных составов титано-манганитов идентифицировано методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2.0. Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале.

Индицирование рентгенограмм проводили аналитическим методом [4]. Пикнометрические плотности определяли по известной методике [5].

Ниже в таблице 1 приведены результаты индицирования рентгенограмм  $\text{LaMgTiMnO}_6$  (I),  $\text{LaCaTiMnO}_6$  (II),  $\text{LaSrTiMnO}_6$  (III),  $\text{LaBaTiMnO}_6$  (IV).

Таблица 1 – Индицирование рентгенограмм  $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{TiMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}}$  – Mg, Ca, Sr, Ba)

$I/I_0$	$d/\text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч.}}$
I				
12	4,90	416,5	400	416
18	3,91	654,1	500	650,8
10	2,99	1119	533	1119
135	2,76	1313	550	1302
25	2,54	1550	731	1536
7	2,31	1874	660	1874
35	2,25	1975	662	1978
12	2,11	2246	655	2239
52	1,95	2630	10.1.0	2629
11	1,75	3265	10.5.0	3254
9	1,62	3810	12.1.1	3800
40	1,59	3956	10.6.4	3956
12	1,49	4504	13.2.0	4503
15	1,38	5251	11.9.0	5258
17	1,23	6610	15.5.3	6612
II				
100	2,75	1322,5	621	1322
15	2,24	1993	651	2000
34	1,95	2630	910	2645
33	1,58	4006	10.5.0	4032
12	1,37	5328	10.8.1	5322
8	1,22	6719	12.8.0	6706
III				
8	3,90	657,5	332	657
100	2,77	1303	622	1315
20	2,25	1975	741	1973
3	1,75	3265	10.3.0	3258
29	1,59	3956	10.4.4	3945
12	1,38	5251	12.4.4	5260
2	1,30	5900	12.7.2	5888
9	1,23	6610	14.5.0	6605
IV				
15	3,98	631,3	332	631
100	2,76	1313	631	1320
20	2,29	1907	733	1923
27	1,98	2551	762	2554
24	1,61	3858	776	3845
9	1,40	5102	994	5108
6	1,25	6400	12.8.4	6428
2	1,19	7062	14.5.5	7059

Корректность и достоверность результатов индифференцирования, и определения параметров решетки  $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{TiMnO}_6$  подтверждаются удовлетворительным согласием опытных и расчетных значений  $10^4/d^2$ , рентгеновской и пикнометрической плотностей.

Ниже в таблице 2 приведены параметры решеток синтезированных  $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{TiMnO}_6$ .

Таблица 2 – Параметры решеток  $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{TiMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ )

№ п.п.	Соединение	a, Å	V°, Å <sup>3</sup>	Z	V <sup>о</sup> <sub>э.л.яч.</sub> , Å <sup>3</sup> (эксп.)	ρ, г/см <sup>3</sup>	
						ρ <sub>рент.</sub>	ρ <sub>пикн.</sub>
1.	$\text{LaMgTiMnO}_6$	13,58 ± 0,02	2504,0	4	626,0	4,02	4,01 ± 0,01
2.	$\text{LaCaTiMnO}_6$	13,35 ± 0,02	2376,3	4	594,1	3,96	3,95 ± 0,02
3.	$\text{LaSrTiMnO}_6$	13,61 ± 0,02	2519,8	4	630,0	4,28	4,26 ± 0,01
4.	$\text{LaBaTiMnO}_6$	13,82 ± 0,02	2642,7	4	660,7	4,55	4,54 ± 0,01

Как видно из данных таблицы 2 все синтезированные титано-манганиты кристаллизуются в кубической сингонии.

Таким образом, впервые методом высокотемпературного взаимодействия исходных веществ синтезированы титано-манганиты состава  $\text{LaMe}^{\text{II}}\text{TiMnO}_6$  ( $\text{Me}^{\text{II}} - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) и определены их рентгенографические характеристики.

#### Литература

1. Пчелина Д.И. Мессбауэровские исследования фазового расслоения манганитов лантана, легированных атомами Sr: магистер. дисс. ... - М., 2018. - 64с.
2. Пчелина Д.И. Структурные и магнитные свойства легированных манганитов лантана:  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  (A = Ca, Sr; x = 0,05; 0,10; 0,20): дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. – М., 2022. – 159 с.
3. Морозов А.Н. Синтез и каталитические свойства наноструктурированных покрытий диоксида титана: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.01 – М., 2014. – 160 с.
4. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: МГУ, 1976, – 2-е изд., – 256 с.
5. Кивилис С.С. Техника измерений плотности жидкостей и твердых тел. – М.: Стандартгиз, 1959, – 191 с.

*Работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования научно-технической программы «Создание новых композиционных материалов с высокими эксплуатационными свойствами на основе редких и редкоземельных элементов» Комитета индустриального развития Министерства индустрии и инфраструктурного развития Республики Казахстан.*