

УДК 546.821/824 : 546.65

ТИТАНАТЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. Г. Щербакова, Л. Г. Мамсурова, Г. Е. Суханова

Рассмотрены соединения, образующиеся в двойных системах R_2O_3 — TiO_2 , где R — редкоземельный элемент. Дан анализ методов получения титанатов р. з. э. как в поли-, так и в монокристаллическом виде. Особое внимание уделено кристаллохимии и физико-химическим свойствам титанатов р. з. э. с четырехвалентным титаном. Приведен ряд примеров практического применения этих соединений.

Библиография — 110 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	423
II. Синтез титанатов редкоземельных элементов	424
III. Высокотемпературное взаимодействие двуокиси титана с полуметаллами р. з. э.	428
IV. Кристаллохимия титанатов р. з. э.	431
V. Свойства титанатов р. з. э.	435
VI. Примеры практического применения	444

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к титанатам р. з. э. со структурой пироклора возник в связи с предполагаемой возможностью обнаружения у них сегнетоэлектрических свойств — по аналогии с пирониобатом кадмия $Cd_2Nb_2O_7$, который имеет кубическую структуру типа пироклора и является уникальным и необычным сегнетоэлектриком при низких температурах^{1,2}. Именно этот факт стимулировал работу Рота³, впервые синтезировавшего и изучившего целую серию титанатов р. з. э. со структурой пироклора. Как показали дальнейшие исследования, лишь некоторые титанаты ($La_2Ti_2O_7$ и $Nd_2Ti_2O_7$)^{4,5} оказались хорошими сегнетоэлектриками с чрезвычайно высокими температурами Кюри. Однако многочисленные работы по синтезу и изучению свойств данных соединений поставили ряд новых вопросов. Так, при исследовании фазовых превращений при высокотемпературном взаимодействии TiO_2 с полуметаллами р. з. э. было установлено образование титанатов р. з. э. с различными структурами, на основе которых можно получать новые технические материалы с комплексом интересных свойств. Высокая огнеупорность, хорошая химическая стойкость позволяют использовать их в высокотемпературной химии, атомной энергетике.

Однако обобщение имеющегося материала не было проведено до последнего времени; монография⁶ затрагивает лишь небольшой круг вопросов. В настоящем обзоре систематизированы данные по методам синтеза, кристаллохимии, физико-химическим свойствам титанатов р. з. э. с четырехвалентным титаном; при этом в рассмотрении включены лишь соединения, образующиеся в двойных системах R_2O_3 — TiO_2 .

II. СИНТЕЗ ТИТАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В настоящее время разработан ряд методов синтеза титанатов р. з. э. в виде поли- и монокристаллов.

1. Твердофазный синтез

Твердофазный синтез осуществляется при высокотемпературном нагревании механических смесей из TiO_2 и полуторных окислов р. з. э. В большинстве случаев из механических смесей под давлением прессуют таблетки, которые затем помещают на платиновые подложки и отжигают в электропечах в атмосфере воздуха.

Как известно, керамическая технология требует применения высоких температур, большой продолжительности отжига и, кроме того, многократного спекания продукта для получения однофазного по составу титаната. Тем не менее этот метод синтеза широко использовался^{3, 7-16}, но как правило в тех случаях, когда стояла задача получения соединения типа $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ из механической смеси окислов состава $2\text{TiO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$. По-видимому, это обусловлено тем преимуществом описываемого метода, что в результате получается продукт более точного состава, а также тем, что скорость реакции образования данных соединений достаточно высока. Так, например, в работе³ соединения $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ были получены нагреванием при 1100°C в течение 4 часов. Однако синтез одного и того же соединения в ряде работ был осуществлен при различных температурах. Например, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ был получен соответственно при 1200, 1300 и 1400°C ^{3, 7}, а $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — при 1000, 1350 и 1400°C ^{3, 7}, причем продолжительность спекания определялась температурой синтеза.

2. Метод совместного осаждения

В последнее десятилетие в результате ряда исследований^{7, 15, 17-33} установлена целесообразность получения поликристаллических титанатов р. з. э. не из механических смесей окислов, а методом совместного осаждения. Как правило, при этом соосаждение аморфных гидроокисей производят при действии водного раствора NH_3 на смесь водного раствора TiCl_4 и азотнокислого (либо солянокислого) раствора R_2O_3 . Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и высушивают при $\sim 100^\circ$. Свежеполученные осадки по данным рентгено- и электронографии представляют собой аморфные вещества. Характерной чертой полученных осадков является наличие значительного количества химически связанной гидроокиси р. з. э. В общем случае скорость химического взаимодействия р. з. э. и титана в момент осаждения зависит от природы и состава образующегося осадка; количество прореагировавшего продукта может составлять от 15 до 45%³¹.

Кристаллические титанаты образуются при дальнейшем нагревании смесей аморфных гидроокисей до температуры кристаллизации. На рис. 1, в приведена термограмма совместно осажденных гидроокисей Nd и Ti²². Как видно из рис. 1, для осажденного продукта характерно наличие двух пиков: эндотермического (при 290°), соответствующего процессу дегидратации, и экзотермического (при 810°), соответствующего кристаллизации $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Установлено также²², что термограммы осадков, полученных методом соосаждения, существенно отличаются от термограмм индивидуальных гидроокисей р. з. э. и титана. Это позволило авторам²² предположить, что в результате соосаждения образуются не просто механические смеси, а соединения соответствующего титаната р. з. э.

В работе ³¹ проведено детальное изучение процесса дегидратации, которое показывает, что продуктом химического взаимодействия между Ti и р. з. э. являются гидроксокомплексы состава $R_2[TiO_2(OH)_2]_3 \cdot nH_2O$. При этом удаление OH-групп наблюдается при $\sim 500^\circ$. Практически при той же температуре происходит удаление остатков воды (1,5—2%). Основная масса воды удаляется в области температур до 150° , где скорость дегидратации чрезвычайно велика. Вследствие этого авторы ³¹ пришли к выводу, что взаимодействие между совместно-осажденными гидроокисями титана и р. з. э. скорее всего обусловлено OH-группами и проходит через стадию гидроксокомплексов.

Идентификация фаз в интервале температур 400 — 800° , т. е. от температуры фактически полного удаления воды до образования дититанатов р. з. э. проведена в работах ^{30, 31}. Установлено существование промежуточных соединений состава $La_{2/3}TiO_3$, имеющих структуру перовскита и кристаллизующихся в ромбической сингонии. По мнению авторов ³¹, именно метатитанаты р. з. э. являются тем промежуточным продуктом, который образуется при нагревании совместно-осажденных гидроксокомплексов р. з. э. и титана. Эти соединения неустойчивы и выше 800° разлагаются с образованием дититанатов р. з. э. Нужно отметить, что аналогичные дефектные фазы со структурой перовскита были обнаружены ранее при взаимодействии La_2O_3 и TiO_2 в восстановительной атмосфере ^{33, 34, 35}. Однако параметры ячейки перовскита в данном случае ³¹ были несколько меньше, чем в ³⁵. В работе ³¹ этот факт объясняется несформированностью решетки соединений $R_{2/3}TiO_3$, полученных умеренным нагреванием совместно-осажденных гидроокисей.

Температура синтеза титанатов р. з. э. обычно несколько выше температуры их кристаллизации. Так, кристаллизация $Nd_2Ti_2O_7$ и $La_2Ti_2O_7$ происходит при 810 и 825° , синтез же этих соединений проводится разными авторами в интервале 1000 — 1300° . Это справедливо и для титанатов всего ряда р. з. э. В работе ²¹ проведено исследование степени образования $La_2Ti_2O_7$ в зависимости от температуры и продолжительности отжига. Установлено, что значительное влияние на выход $La_2Ti_2O_7$ оказывает температура, а не продолжительность отжига. Интенсивность и четкость линий на рентгенограммах увеличивается с ростом температуры при разной продолжительности нагрева от 1 до 12 час, но выше 1100° они практически не меняются. При 900° для полного образования $La_2Ti_2O_7$ необходимое время отжига равно 6 час.

Таким образом, явными преимуществами метода совместного осаждения являются снижение температуры синтеза соединений и возможность практически полного связывания R_2O_3 и TiO_2 , что, по-видимому, объясняется образованием титанатов р. з. э. уже в процессе соосаждения ^{22, 27}.

В работе ³¹ изучены также фазовые превращения при старении шихты совместно-осажденных гидроокисей на воздухе в нормальных усло-

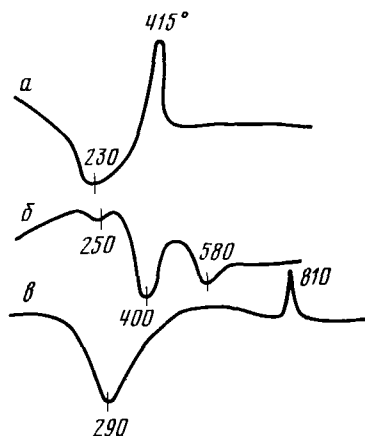


Рис. 1. Термограммы: а — гидроокиси титана, б — гидроокиси неодима, в — совместно-осажденных гидроокисей неодима и титана ²² (цифры обозначают температуру в $^\circ C$)

виях. Исследование показало, что процессы, происходящие при нагревании шихты совместно-осажденных гидроокисей р. з. э. и титана, отличаются по своей природе от процессов, происходящих при их хранении, хотя общий состав продуктов в обоих случаях может быть одинаков. Так, при нагревании шихты химическое взаимодействие между компонентами идет через стадию гидроксокомплексов с образованием титанатов р. з. э. Во втором случае (при старении шихты) наблюдается разрушение гидроксокомплексов р. з. э. и титана с выделением в конечном итоге индивидуальных оксидов R_2O_3 и TiO_2 .

3. Метод разложения азотнокислых солей

В работах^{36, 37} описана технология получения титанатов р. з. э. (от La до Lu и Y) путем термического разложения азотнокислых солей. При этом в качестве исходных веществ использовали окислы р. з. э. и соли $TiO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, которые при нагревании растворяли в отдельных сосудах в разбавленных растворах HNO_3 , фильтровали и затем сливали вместе. Полученные растворы выпаривали до кристаллизации солей и прокаливали при 500° (5—10 час) для удаления азота. Для контроля полноты реакции использовали рентгеноструктурный и химический фазовый анализы.

Установлено^{36, 37}, что титанаты р. з. э. (в количестве 2—10%) образуются уже в момент разложения азотнокислых солей. В процессе отжига при 900° выход составляет 55—77%, а при 1200° —81—90%. Для завершения реакции требуется дополнительный обжиг при 1500 — 1600° в течение 3 час; после этого вещества не содержали свободных окислов. Описанный метод, так же как и метод соосаждения, дает возможность вести первоначальную стадию синтеза при более низких температурах и, кроме того, позволяет исключить операцию фильтрования и промывания полученных осадков.

4. Синтез монокристаллов титанатов р. з. э.

При синтезе монокристаллов титанатов р. з. э. основной проблемой является достижение температуры плавления ($\sim 2000^\circ$), что само по себе требует сложной аппаратуры; не менее важными являются вопросы подбора тиглей и атмосферы синтеза.

Как видно из литературы^{38—51}, синтез монокристаллов титанатов р. з. э. осуществлялся самыми различными методами, как высокотемпературными (метод Вернейля, зонной плавки и др.), так и низкотемпературными (гидротермальный, из раствора в расплаве).

а) Высокотемпературные методы

Основным высокотемпературным методом выращивания монокристаллов титанатов р. з. э. можно, по-видимому, считать метод Вернейля, заключающийся в пропускании тонкого порошка исходного вещества через пламя кислородно-водородной горелки. После расплавления в пламени горелки капельки вещества падают на верхнюю часть растущего кристалла. Кристаллизация может начинаться либо на части предварительно расплавленного и закристаллизованного вещества, либо (предпочтительно) на введенном затравочном кристалле⁵². Таким образом были получены монокристаллы La_2TiO_5 ³⁸, $Nd_2Ti_2O_7$ ⁴⁶.

Метод Вернейля в процессе его применения к синтезу монокристаллов из тугоплавких окислов претерпел ряд изменений. Усовершенствования коснулись в основном нагревательной аппаратуры. Вместо кислород-

ной горелки стали использовать плазменную или электродуговую печи. Методом Вернейля в сочетании с плазменной печью были выращены монокристаллы $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ³⁹ и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁴⁴.

В работах^{4, 53} для выращивания монокристаллов $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ применен вертикальный вариант метода зонной плавки (или метод плавающей зоны), устраняющий возможность загрязнения продукта веществом лодочки. Нагрев осуществляли с помощью отражательной печи. Процесс выращивания кристалла происходит путем перемещения расплавленной зоны вдоль стержня из исходного вещества, закрепленного с обоих концов. При этом качество кристалла определяется в основном скоростью перемещения зоны. Монокристалл $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ был выращен при скорости зоны 10 мм/час, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ — при скорости 5 мм/час.

Среди высокотемпературных методов выращивания монокристаллов титанатов р.з.э. заслуживает внимания метод прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере, разработанный в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР⁵⁴. Технологический процесс включает три стадии: 1) получение «затравочного» расплава, что может быть достигнуто за счет дополнительного источника нагрева; 2) постепенное расплавление под воздействием высокочастотного поля всей шихты за исключением тонкого слоя, непосредственно примыкающего к охлаждаемым водой стенкам контейнера; 3) медленная направленная кристаллизация расплава путем постепенного снижения мощности ВЧ-генератора или опускания контейнера относительно индуктора⁵⁴. При этом принципиальным достоинством новой технологии является отсутствие контакта расплава с химически инородными материалами, что обеспечивает высокоую химическую чистоту получаемого продукта.

Таким методом были синтезированы монокристаллы почти всех титанатов р.з.э. общей формулы $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (кроме $\text{R}=\text{Ce}, \text{Pm}$)⁵⁵. Размеры кристаллов составляли 2—12 мм, что позволило авторам провести исследование целого комплекса их физико-химических свойств.

б) Низкотемпературные методы

В последнее время часто отдается предпочтение низкотемпературным методам, в которых рост кристаллов происходит в процессе осаждения из раствора. В зависимости от природы растворителя возможны различные варианты метода. В случае неводного растворителя выращивание происходит из раствора в расплаве; если в качестве растворителя используется вода, то для не растворимых в воде при атмосферном давлении тугоплавких окислов пригоден гидротермальный метод, основанный на технике высоких давлений⁵². Методом выращивания из раствора в расплаве получены следующие титанаты: $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Y}$)^{48, 47, 40, 49}; R_2TiO_5 ($\text{R}=\text{Dy}, \text{Gd}$)⁴⁰; $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁵⁰.

Синтез титанатов типа $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в⁴⁰ проводили в платиновых тиглях с плотно подогнанными крышками при постоянной температуре 1235° в течение одной недели (для концентрирования раствора путем испарения растворителя); в качестве флюса использовали окись свинца PbO . Полученные изотропные кристаллы имели хорошо ограниченную форму в виде октаэдров (3 мм в поперечнике). Для синтеза монокристаллов типа R_2TiO_5 в той же работе⁴⁰ использовали другую разновидность метода: увеличение концентрации раствора достигалось путем его медленного охлаждения от 1280 до 940° при скорости охлаждения 3 град/час. Анализ показал, что полученные кристаллы (пластинчатой или стержнеобразной формы, до 3 мм в длину) содержали 4% примеси PbO . Та же разновидность метода — медленное охлаждение до получения насыщенного раствора — использована в работах^{50, 47, 49}. Однако при тщательном изучении полученных в⁵⁰ кристаллов с применением метода Вайсенберга было

обнаружено двойникование в кристаллах, что существенно затруднило их дальнейшее структурное исследование.

Гидротермальный метод для выращивания титанатов р.з.э. был использован лишь в^{32, 42} для синтеза монокристаллов типа R_2TiO_5 ($R=Nd, Sm, Dy, Yb$). При этом механические смеси с отношением $TiO_2 : R_2O_3 = 1 : 1$, помещенные в серебряные ампулы, загружали в экзоклавы конструкции Штернберга. Синтез осуществляли в течение 50—100 час при 700° и 1000—2000 атм. В качестве растворителя применяли водный 8%-ный раствор NH_4F . Полученные кристаллы имели призматическую форму с размерами от 0,1 до 0,5 мм. В работе⁴² приведены также рассчитанные параметры решетки Nd_2TiO_5 , которые хорошо совпадают с опубликованными в³⁹ для того же соединения. Малые размеры кристаллов других титанатов R_2TiO_5 не позволили провести структурных исследований.

В заключение следует отметить еще один метод, использованный в⁴¹ для получения монокристаллов Y_2TiO_5 . В основе его лежит твердофазная реакция между Y_2O_3 , TiO_2 и оксалатом натрия, протекающая при 1300° в запаянной ампуле; образующийся в результате $NaYTlO_4$, имеющий структуру типа K_2NiF_4 , при дальнейшем нагревании на воздухе при 1500° разлагается и представляет собой гетерогенный продукт, содержащий некоторое число маленьких прозрачных иглоподобных кристаллов Y_2TiO_5 .

III. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДВУОКИСИ ТИТАНА С ПОЛУТОРННЫМИ ОКИСЛАМИ Р. З. Э.

К настоящему времени наиболее подробно изучено взаимодействие TiO_2 с полуторными окислами р. з. э. в системах с $R=La, Gd, Dy, Er, Yb, Y$; для этих систем построены диаграммы фазовых состояний^{11, 14, 15, 19, 57-59}. Взаимодействие TiO_2 с окислами других р. з. э. практически не исследовано; имеются лишь данные о выделении в чистом виде некоторых индивидуальных фаз.

Следует отметить, что фазовые диаграммы систем $TiO_2-R_2O_3$ достаточно сложны и, несмотря на наличие общих закономерностей, существенно различаются для разных р. з. э. В качестве иллюстрации рассмотрим диаграммы фазовых состояний систем $TiO_2-Gd_2O_3$, $TiO_2-Y_2O_3$, $TiO_2-Er_2O_3$ и $TiO_2-Yb_2O_3$ (рис. 2—5). Видно, что в области составов 33 мол. % R_2O_3 существует соединение $R_2Ti_2O_7$, типичное для всех остальных р. з. э. Однако кристаллическая структура у них не одинакова: от Sm до Lu и Y структура $R_2Ti_2O_7$ кубическая, типа пирохлора (пространственная группа $Fd\bar{3}m$); $La_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_7$, $Pr_2Ti_2O_7$ кристаллизуются в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1$). По данным^{57, 58, 60, 61}, $Gd_2Ti_2O_7$, $Y_2Ti_2O_7$, $Er_2Ti_2O_7$ и $Tb_2Ti_2O_7$ плавятся конгруэнтно при температурах 1820, >1900, 1980, 1860° соответственно.

Различие в ионных радиусах элементов в ряду р. з. э., по-видимому, сказывается на величине области гомогенности для разных $R_2Ti_2O_7$. Связанные с этим меньшие возможности для замещения титаном «крупных» редкоземельных ионов от La до Gd приводят либо к образованию более узких областей гомогенности (например, ~3—5 мол. % для $Gd_2Ti_2O_7$), либо к полному их отсутствию ($La_2Ti_2O_7$). С уменьшением ионного радиуса ширина областей гомогенности соединений $R_2Ti_2O_7$ растет, достигая 12 мол. % для $Yb_2Ti_2O_7$. Значительное расширение области гомогенности фаз со структурой пирохлора в системах $Dy_2O_3-TiO_2$ и $Y_2O_3-TiO_2$ ^{19, 57} при температурах $\geq 1700^\circ$ свидетельствует, по-видимому, о влиянии в этом случае других факторов, кроме размерного. Как видно из

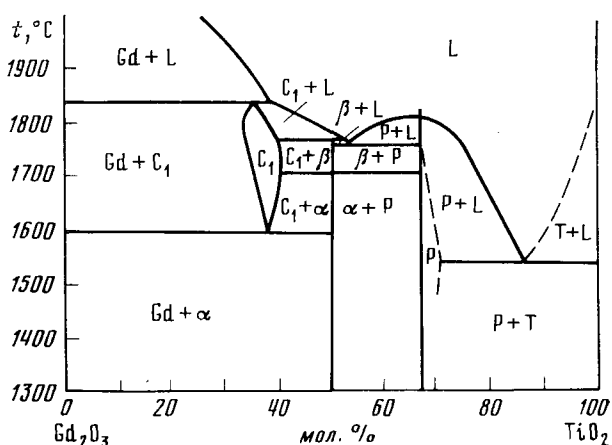


Рис. 2

Рис. 2. Диаграмма состояния системы $Gd_2O_3-TiO_2$ ¹⁴; обозначения: Gd— Gd_2O_3 (твердый раствор), T— TiO_2 (твердый раствор), P— $Gd_2Ti_2O_7$ (пирохлор), α , β —низко- и высокотемпературные формы Gd_2TiO_5 , C_1 —гранцентрированный кубический твердый раствор, L—жидкость

Рис. 3. Диаграмма состояния системы $Y_2O_3-TiO_2$ ⁵⁷; обозначения: Y— Y_2O_3 (твердый раствор), T— TiO_2 (твердый раствор), P— $Y_2Ti_2O_7$ (пирохлор), α , β —низко- и высокотемпературные формы Y_2TiO_5 , C_1 —кубический твердый раствор со структурой флюорита, L—жидкость

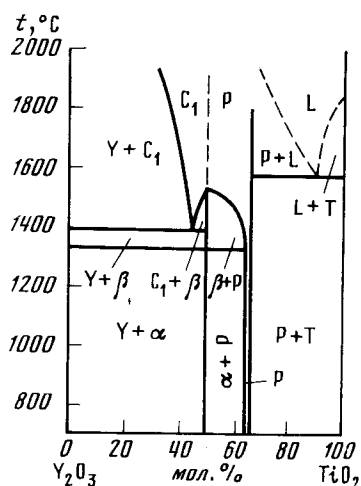


Рис. 3

рис. 2, 3, состав 50 мол. % R_2O_3 в данных системах соответствует соединениям Gd_2TiO_5 и Y_2TiO_5 . Соединения подобного типа (R_2TiO_5) также характерны почти для всего ряда р.з.э. и, как правило, существуют в двух полиморфных формах: низкотемпературной ромбической (α -форма) и высокотемпературной гексагональной (β -форма). Лишь для Er_2TiO_5 высокотемпературная модификация имеет кубическую структуру типа флюорита⁵⁸. Однако по данным⁵⁶ при изучении фазовых превращений в системе $Er_2O_3-TiO_2$ в интервале 1500—1600 С соединение Er_2TiO_5 не наблюдалось, а было отмечено существование двух кубических твердых растворов типа пирохлора и флюорита, переходящие один в другой при 50 мол. % Er_2O_3 . По-видимому, близость структурных типов кубических фаз, образующихся в области высоких температур в этой системе отразилось на интерпретации данных, полученных в^{56, 58} и требует дальнейшего выяснения и изучения этой системы.

Интересно отметить различие в поведении R_2TiO_5 при высоких температурах в зависимости от природы р.з.э.^{11, 14, 58, 19, 57, 59}. Так, La_2TiO_5 является стехиометрическим соединением, плавящимся конгруэнтно;

Gd_2TiO_5 плавится инконгруэнтно; для Dy_2TiO_5 и Y_2TiO_5 при высоких температурах наблюдается переход в твердый раствор типа пирохлора или флюорита соответственно, а на фазовой диаграмме системы $Yb_2O_3-TiO_2$, как видно из рис. 5, существование соединения Yb_2TiO_5 вообще не отмечено. В системах $La_2O_3-TiO_2$ и $Yb_2O_3-TiO_2$ (с наибольшим и наименьшим ионными радиусами р.з.э.) существуют также соединения $2La_2O_3 \cdot 9TiO_2$ и Yb_6TiO_{11} , не реализующиеся в других системах.

Все представленные диаграммы в области составов с содержанием R_2O_3 до 33 мол. % имеют вид простых эвтектических систем (температуры и состав эвтектик приведены в табл. 1). При содержании $R_2O_3 > 50$ мол. % характерно присутствие широкой области кубического твердого раствора типа

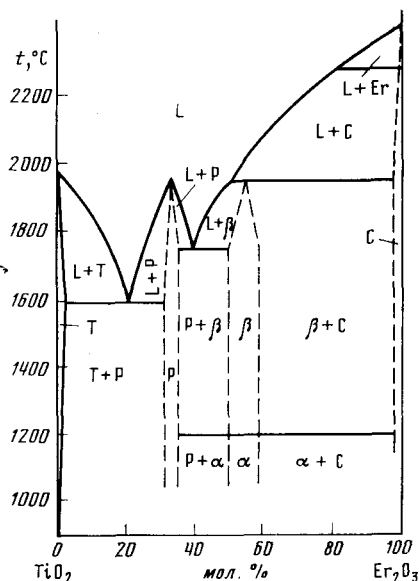


Рис. 4

Рис. 4. Диаграмма состояния системы $Er_2O_3-TiO_2$ ⁵⁸; обозначения: Er— Er_2O_3 (твердый раствор), T— TiO_2 (твердый раствор), P— $Er_2Ti_2O_7$ (пирохлор), α , β — низко- и высокотемпературные формы Er_2TiO_5 , C — твердый раствор типа Mn_2O_3 , L — жидкость

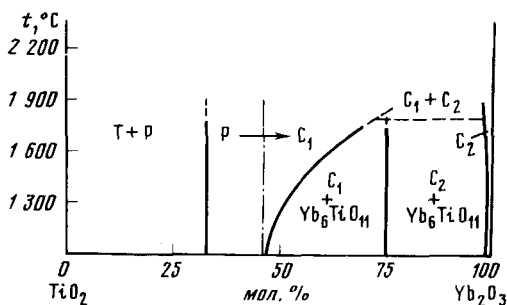


Рис. 5

Рис. 5. Диаграмма состояния системы $Yb_2O_3-TiO_2$ ⁵⁹; обозначения: P— $Yb_2Ti_2O_7$ (пирохлор), T— TiO_2 (твердый раствор), C_1 — кубический твердый раствор со структурой флюорита; C_2 — кубический твердый раствор типа Ti_2O_3

флюорита (C_1), причем параметры решетки этих растворов являются функцией состава. Лишь для $R=Dy$, Er , Yb отмечено существование узкой однофазной области (~ 1 мол. %) кубического твердого раствора со структурой типа Ti_2O_3 (C_2).

ТАБЛИЦА 1

Температура и состав эвтектики в системах $R_2O_3 - TiO_2$

Система	Состав эвтектики, мол. % R_2O_3	Температура эвтектики, °C	Ссылки
$Gd_2O_3-TiO_2$	13	1540	14
$Tb_2O_3-TiO_2$	14	1640	61
$Er_2O_3-TiO_2$	22	1550	58
$Y_2O_3-TiO_2$	10	1580	57

В работе⁵⁸ для системы $Er_2O_3-TiO_2$ наличие таких узких областей твердых растворов удалось установить только при изучении диффузионного взаимодействия на монокристаллических образцах. Диффузионный метод исследования, впервые примененный для систем $TiO_2-Er_2O_3$ и

$\text{TiO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ ^{58, 62}, безусловно позволяет получить более полную информацию об особенностях высокотемпературного взаимодействия в окисных системах.

IV. КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТИТАНАТОВ Р. З. Э.

Уже в первых работах^{3, 13}, послуживших началом систематического исследования систем на основе TiO_2 и R_2O_3 , было установлено, что многие из смесей этих окислов, взятые в отношении 2:1, после соответствующей термической обработки образуют соединения $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой типа пирохлора. Как следует из более поздних работ^{3, 19, 33, 63}, такие соединения действительно существуют для тех р. з. э., ионный радиус которых удовлетворяет условию $1,22 < (r_{\text{R}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}}) < 1,5$.

Этот геометрический критерий, основанный на анализе соотношений ионных радиусов с позиции теории плотнейших упаковок, по мнению некоторых авторов⁶⁴ несовершенен, поскольку межатомное взаимодействие в пирохлорах не носит чисто ионного характера. Однако в случае титанатов р. з. э. этот критерий не вызывает сомнений. Так, для состава $\text{Nd}_2\text{O}_3 + 2\text{TiO}_2$, для которого $r_{\text{R}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}} = 1,52$, пирохлорная фаза отсутствует, а соединение $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ кристаллизуется в моноклинной сингонии. То же справедливо и для $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Для всех остальных р. з. э. (от Sm до Lu) реализуются кубические структуры $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ типа пирохлора^{7–10, 16, 18, 19, 36, 47, 65–68}. При этом существует линейная корреляция между параметром элементарной ячейки a и ионным радиусом $r_{\text{R}^{3+}}$.

Соединения $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R — от Sm до Lu, Y) изоструктурны минералу пирохлору $\text{NaCaNbTaO}_6\text{F}$ со структурной формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где А — ионы Na, Ca, а В — ионы Nb и Ta. Пирохлор имеет кубическую гранецентрированную решетку (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Структура пирохлора, как известно⁶⁹, является производной от структуры флюорита. При переходе структуры флюорита в структуру пирохлора из узлов анионной решетки удаляется один из каждых восьми ионов кислорода, а остальные — несколько смещаются из своих идеальных положений. Большие ионы А координированы восемью ионами кислорода, которые окружают их по вершинам искаженного куба. Структура пирохлора представляет собой трехмерный каркас из искаженных октаэдров BO_6 , связанных своими вершинами. При этом ряды взаимно параллельных цепочек, соединенных вершинами, чередуются с рядами взаимно параллельных цепочек, перпендикулярных цепочкам первого ряда. Октаэдры соседних цепочек соединяются между собой также вершинами (рис. 6). В промежутках между октаэдрами размещаются ионы А и одна седьмая часть ионов кислорода, не вошедшая в остов из октаэдров.

Переход от структуры флюорита к структуре пирохлора сопровождается появлением на рентгенограммах сверхструктурных линий, соответствующих установлению порядка в расположении катионов и искажению кислородных полиэдров^{65, 67, 69}. Об упорядочении пирохлорных фаз свидетельствуют также максимумы поглощения в ИК-спектрах. На рис. 7 для сравнения приведены ИК-спектры $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. В системах $\text{ZrO}_2\text{—R}_2\text{O}_3$ структуру типа пирохлора имеют лишь некоторые соединения (R = Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La). Для тех ионов р. з. э., радиусы которых меньше ионного радиуса Gd, образования упорядоченной фазы не происходит, и, как видно из рис. 7, в этом случае ИК-спектры имеют совершенно иной характер⁶³.

Характерной особенностью фаз типа пирохлора является их нестехиометричность, которая возникает с одной стороны при замещении части ионов Ti^{4+} ионами R^{3+} (при этом образуются дополнительные вакансии в анионной подрешетке), и с другой стороны — при замещении части

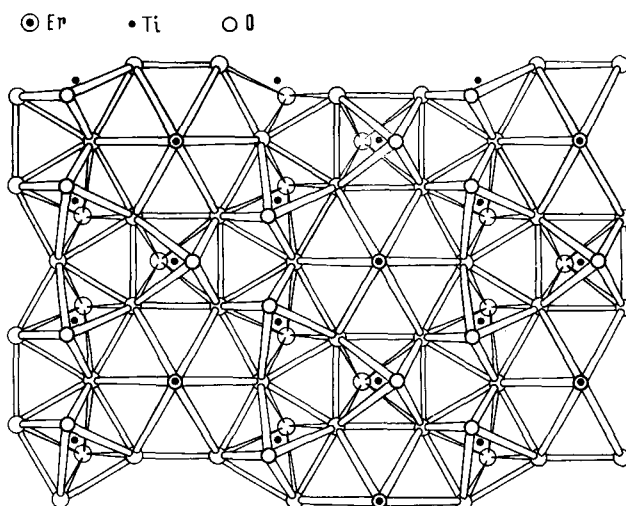


Рис. 6

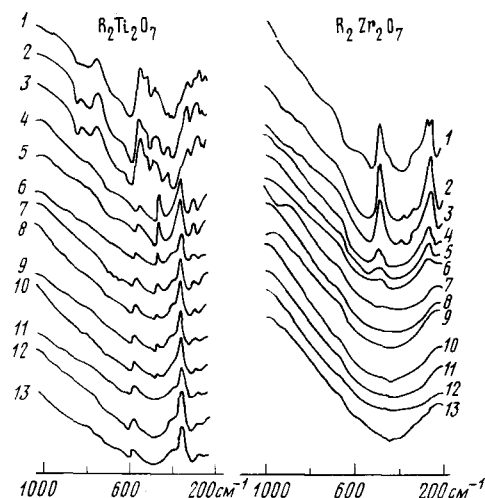


Рис. 7

Рис. 6. Проекция структуры пирохлора ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) вдоль оси симметрии третьего порядкаРис. 7. ИК-спектры титанатов ($\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) и цирконатов ($\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) р. з. э.⁶³; R: 1 — La, 2 — Pr, 3 — Nd, 4 — Sm, 5 — Eu, 6 — Gd, 7 — Tb, 8 — Dy, 9 — Ho, 10 — Er, 11 — Tm, 12 — Yb, 13 — Lu

ионов R^{3+} ионами Ti^{4+} . В общем виде формулу пирохлорных фаз можно записать как $\text{R}_{2\pm x}\text{Ti}_{2\mp x}\text{O}_{7\mp x/2}\square_{1\pm x/2}$ ¹⁹.

В ряду титанатов р. з. э. наиболее исследованы^{49, 66} с применением рентгено- и нейтронографического методов структуры $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (см. рис. 6). Элементарная ячейка $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ содержит 16 ионов Er в узлах тригональной симметрии. Каждый ион Er окружен 8 атомами кислорода, два из которых диаметрально противоположны и находятся на расстоянии 2,185 Å от иона Er, а остальные 6 располагаются вблизи экваториальной плоскости на расстоянии 2,471 Å. Ион Er локализован в вершине двух диаметрально противоположных тетраэдров из ионов Er, и в этом отношении они эквивалентны, т. е. каждый ион Er имеет шесть ближайших соседей на расстоянии 3,562 Å. Угол Er—O—Er равен 109°.

Как уже отмечалось выше, соединения типа $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ известны и для первых членов лантаноидного ряда La и Nd (для которых $r_{\text{R}^{3+}}/r_{\text{Ti}^{4+}} < 1,2$). Однако в отличие от описанных выше соединений, имеющих ку-

бическую структуру типа пирохлора, они обладают более низкой симметрией. На это указывалось еще в работе³, где впервые были получены рентгенограммы этих соединений. ИК-спектры соединений $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, PrTi_2O_7 и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ также иллюстрируют отличие их кристаллической структуры от структуры пирохлора. Однако расшифровать структуру этих соединений удалось существенно позже⁵⁰, когда были получены монокристаллы $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Оказалось, что кристаллы имеют моноклинную структуру с пространственной группой $P2_1/m$; параметры решетки приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Параметры элементарных ячеек $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁵⁰

Соединение	a , Å	b , Å	c , Å	β	V , Å ³
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$7,80 \pm 0,01$	$5,54 \pm 0,01$	$13,01 \pm 0,02$	$98^\circ 37' \pm 10'$	556
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$7,68 \pm 0,01$	$5,46 \pm 0,01$	$12,99 \pm 0,02$	$98^\circ 30' \pm 10'$	559

В работе⁵⁰ показано также, что данные соединения изоморфны $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и их решетка состоит из слегка искаженных перовскитовых блоков. Но эти результаты требовали дальнейших подтверждений, так как вайсенбергограммы обнаружили двойникование изученных монокристаллов. Последующие работы^{43, 44} содержат два различных толкования. Так, в⁴⁴ структура $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ интерпретирована на основе ромбической симметрии; в соответствии с данными⁴³, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ имеет моноклинную структуру, близкую к ромбической (и поэтому названной авторами псевдоромбической), с пространственной группой $P2_1/m$ или $P2_1$. Последнюю структуру можно представить состоящей из октаэдров TiO_6 , соединенных вершинами. Характерно также присутствие плоскостей, параллельных плоскости (010) и разделяющих структуру на слои из четырех октаэдров, между которыми расположены атомы La.

Представляет интерес работа⁷⁰, в которой отмечено, что поскольку параметры кристаллической решетки пирохлоров меняются линейно в зависимости от ионного радиуса, то можно путем экстраполяции определить, какие параметры a_1 и a_2 имели бы соединения $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, если бы у них была структура типа пирохлора. Полученные результаты ($a_1 = 10,418$ Å, $V_1 = 565,4$ Å³ и $a_2 = 10,286$ Å, $V_2 = 544$ Å³) свидетельствуют, что в этих условиях объемы V_1 и V_2 больше, чем в случае моноклинной симметрии. Отсюда авторы⁷⁰ сделали вывод, что термическая обработка под давлением, возможно, будет способствовать появлению моноклинной формы соединений $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, которые при обычных условиях являются кубическими. Первые опыты с $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, проведенные методом закалки под давлением ($p = 54$ кбар, $t = 1390^\circ$) показали, что полученная рентгенограмма уже не имеет вида, характерного для пирохлоров, и может быть интерпретирована на основе моноклинной либо ромбической симметрии.

Подобные работы представляются перспективными в плане получения соединений низкой симметрии с новыми свойствами (например, сегнетоэлектрическими), которыми данные соединения не обладали, будучи в кубической фазе. Однако предварительные опыты по термической обработке $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ под давлением показали, что структуры пирохлора достаточно устойчивы и, по-видимому, перевод в моноклинную форму соединений с радиусами ионов р.з.э. меньшими, чем $r_{\text{Sm}^{3+}}$, требует довольно высоких давлений и температур (более 2000° и 70 кбар).

Проведенные в последние годы исследования^{14-16, 19-24, 38-42, 57, 58} показали наличие в системах $R_2O_3-TiO_2$ и других фаз, кроме описанных, а именно соединений типа R_2TiO_5 при отношении окислов $TiO_2 : R_2O_3 = 1 : 1$. Первые из них были получены в^{11, 24, 29} для $R = La, Gd, Dy$. К настоящему времени соединения такого типа известны для $R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Y$.

Существование двух модификаций R_2TiO_5 — низкотемпературной ромбической (α) и высокотемпературной гексагональной (β), по-видимому, создавало определенные трудности при определении структуры, в связи с чем не существовало единого мнения по этому вопросу. Авторы работ^{24, 60} интерпретировали рентгенограммы соединений R_2TiO_5 на основе моноклинной решетки, рассматривая ее как производную от решетки типа флюорита. Параметры элементарных ячеек для соединений вида R_2TiO_5 , полученных к настоящему времени, приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3

Параметры элементарных ячеек соединений типа R_2TiO_5

Соединение	Структура	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	β	Ссылки
La_2TiO_5	ромбич.	10,97	11,37	3,937	—	51
Nd_2TiO_5	ромбич.	10,720	11,361	3,840	—	39
$Sm_2TiO_5^*$	ромбич.	10,59	3,792	11,351	—	9
$Eu_2TiO_5^*$	монокл.	15,82	5,34	15,76	$92^\circ 29'$	60
Gd_2TiO_5	монокл.	15,75	5,32	15,73	$87^\circ 34'$	24, 60
Gd_2TiO_5	монокл.	15,49	5,25	15,28	$87^\circ 39'$	19
Gd_2TiO_5	гексагон.	3,683	—	11,995	—	14
Gd_2TiO_5	ромбич.	10,61	11,27	3,73	—	40
Dy_2TiO_5	монокл.	15,56	5,26	15,35	$87^\circ 38'$	19, 24
Dy_2TiO_5	ромбич.	10,49	11,26	3,70	—	40
Y_2TiO_5	монокл.	15,75	5,32	15,73	$87^\circ 34'$	19
Y_2TiO_5	ромбич.	10,35	3,70	11,25	—	41

* Sm_2TiO_5 и Eu_2TiO_5 получены при исследовании диаграммы состояний в тройных системах ($R-O-Ti$).

Наиболее детально структурные исследования соединений общей формулы R_2TiO_5 проведено в работах^{38, 39, 41, 51}. В³⁹ рассмотрение структуры проводилось на примере монокристалла Nd_2TiO_5 . Элементарная ячейка содержит 4 формульных единицы Nd_2TiO_5 . Характерными для структур этого типа соединений являются координационные числа и координационные многогранники, образуемые атомами р.з.э. и атомами Ti. Атомы р.з.э. окружены семью атомами кислорода ($n=7$), шесть из которых составляют искаженный октаэдр. Образуется остов из связанных по граням и узлам октаэдров, причем каждые два октаэдра, лежащие вдоль грани $[001]$ при $z=1/4$ и $z=3/4$, связаны через общий седьмой ион кислорода. Этот характерный седьмой ион одновременно является вершиной и входит в основание тригональной пирамиды из ионов O вокруг иона титана Ti^{4+} . В рассматриваемой пространственной структуре вокруг атома Nd располагаются одинаковые полиэдры, как и в гексагональной форме A чистой полуторной окиси Nd_2O_3 .

Координационное число пять, характерное для Ti^{4+} , наблюдается только в исследуемых соединениях и в соединении K_2TiO_5 . Кристаллическая структура Nd_2TiO_5 аналогична принятой в работе⁴¹ для Y_2TiO_5 . Все другие соединения ряда титанатов р.з.э. общей формулы R_2TiO_5 также изоморфны Y_2TiO_5 ^{41, 71}, а реализующиеся в них структуры представляют собой довольно редкий пример сосуществования семерной и пятерной координации ионов. Необычная пятерная координация для иона титана

отмечена также в работе ⁷¹, в которой соединения R_2TiO_5 ($R=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y$) изучены с помощью ИК- и КР-спектров. В частности, в ⁷¹ отмечаются две экспериментальные особенности, присущие данным соединениям:

1. В области низких частот ($<350\text{ см}^{-1}$) частоты, соответствующие полосам поглощения в ИК-спектре и пикам в спектре комбинационного рассеяния, коррелируют с ионным радиусом р.з.э., т. е., как правило, чувствительны к массе трехвалентных катионов R^{3+} ;

2. В области частот $775\text{—}875\text{ см}^{-1}$ наблюдаются резкие линии ИК-поглощения и наиболее интенсивные пики в спектре комбинационного рассеяния. Это необычно высокие частоты; так, в соединениях типа $\beta\text{-Ba}_2TiO_4$ с четверной координацией титана частоты, связанные с колебаниями полиэдров TiO_4 , лежат в области $690\text{—}750\text{ см}^{-1}$; в соединениях с шестерной координацией (Sr_2TiO_4) — в области $550\text{—}625\text{ см}^{-1}$. Для объяснения наличия пиков в области столь высоких частот в спектрах R_2TiO_5 в работе ⁷¹ проводится сравнение с ИК-спектрами соединений $KTiOPO_4$ и $RbTiOPO_4$, в которых атомы Ti окружены шестью атомами O, но одна из связей Ti—O более короткая по сравнению с другими. В этих соединениях наблюдаются те же частоты ($775\text{—}850\text{ см}^{-1}$) ИК-поглощения, связанные с колебаниями Ti—O. На основании этой аналогии автор сделал вывод, что колебательные частоты в спектрах R_2TiO_5 , расположенные выше 350 см^{-1} , относятся к внутренним колебаниям групп TiO_5 , а наиболее высокочастотные пики обязаны своим существованием тому факту, что в полиэдре TiO_5 один атом O структурно отличается от других четырех атомов O. Благодаря этому одно из расстояний Ti—O оказывается короче других, что и изменяет частоту колебаний, относящуюся к группе TiO_5 .

V. СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ Р. З. Э.

Титанаты р.з.э. типа $R_2Ti_2O_7$ послужили объектами ряда исследований по изучению физико-химических свойств. В табл. 4 представлены данные о температуре плавления, плотности, коэффициенте теплового расширения α , показателе преломления n и микротвердости H_μ соединений $R_2Ti_2O_7$, полученные при измерениях как на поликристаллических ³⁶, так и на монокристаллических ⁵⁵ образцах. Как видно из табл. 4,

ТАБЛИЦА 4

Некоторые свойства соединений типа $R_2Ti_2O_7$

Соединение	Окраска	Плотность, г/см ³		Т. пл., °C по ³⁶	$10^6 \cdot \alpha$ град ⁻¹ (по ³⁶)*	n (по ⁵⁵)	H_μ , кг/мм ²	
		по ³⁶	по ⁵⁵				по ³⁶	по ⁵⁵
$La_2Ti_2O_7$	белая	5,71	—	1650	9,46	—	400	—
$Pr_2Ti_2O_7$	зеленая	—	5,73	1560	—	—	—	648
$Nd_2Ti_2O_7$	сиреневая	5,77	6,10	1650	9,80	—	—	712
$Sm_2Ti_2O_7$	белая	6,06	6,20	1630	10,16	2,21	850	1103
$Eu_2Ti_2O_7$	белая	—	6,29	1650	10,70	2,27	720	1104
$Gd_2Ti_2O_7$	белая	6,41	6,50	1740	10,29	2,36	720	1114
$Tb_2Ti_2O_7$	кремовая	6,54	6,59	—	10,35	2,38	780	1122
$Dy_2Ti_2O_7$	белая	6,52	6,76	1730	10,31	2,39	720	1152
$Ho_2Ti_2O_7$	кремовая	6,75	6,81	1820	10,25	2,41	660	1198
$Er_2Ti_2O_7$	розовая	6,81	6,91	1780	10,66	2,47	850	1202
$Tm_2Ti_2O_7$	белая	6,95	7,07	1820	10,41	2,48	1030	1232
$Yb_2Ti_2O_7$	белая	7,12	7,21	1890	10,9	2,51	1140	1264
$Lu_2Ti_2O_7$	белая	—	7,27	—	9,87	2,57	—	1293
$Y_2Ti_2O_7$	белая	4,66	4,83	2000	10,46	2,34	—	1099

* В области температур $20\text{—}800^\circ\text{C}$.

все перечисленные характеристики, как правило, возрастают с увеличением порядкового номера элемента. В работе⁵⁵ указано, что экспериментальные значения плотности для соединений типа пирохлора хорошо совпадают с плотностью, оцененной по величине параметра решетки. Можно отметить, что если различие в значениях плотности для моно- и поликристаллов невелико, то микротвердость полученных в⁵⁵ монокристаллов существенно выше, чем для тех же поликристаллических соединений. Кристаллы обладают также относительно более высоким показателем преломления.

Существует достаточно много работ по исследованию спектров ЭПР в титанатах р.з.э. со структурой пирохлора^{72, 73}, спектров люминесценции и трансмиссионных спектров^{74, 75}, а также по исследованию эффекта Мёссбауэра и эффекта Гольданского — Карягина⁷⁶ в мёссбауэровских спектрах соединений типа $R_2Ti_2O_7$ ^{77–82}. Так, в работе⁷⁵ определена область длин волн, в которой кристаллы $Er_2Ti_2O_7$, $Yb_2Ti_2O_7$, $Gd_2Ti_2O_7$ и $La_2Ti_2O_7$ являются практически прозрачными (0,3–15 мкм). В⁷⁷ даны характеристики квадрупольного взаимодействия и спинрешеточной релаксации в $Dy_2Ti_2O_7$ при температурах $\leq 750^\circ$. В⁷⁸ определена величина изомерного сдвига и эффективного поля на ядре Gd^{3+} в $Gd_2Ti_2O_7$. При исследовании $Gd_2Ti_2O_7$ и $Er_2Ti_2O_7$ ^{80–82} обнаружен существенный вклад эффекта Гольданского — Карягина, обуславливающий асимметрию квадрупольных дублетов в мёссбауэровских спектрах. Эти результаты свидетельствуют о значительной анизотропии колебаний атомов р.з.э. в решетках титанатов. Таким образом, применение мёссбауэровской спектроскопии к изучению титанатов р.з.э. позволило установить их динамические структуры (т. е. характеристики различных атомных движений в молекулах и кристаллах этого класса веществ) и тем самым существенно дополнить рентгеноструктурные исследования, раскрывающие «статическую» структуру кристаллов⁸³.

Большого внимания заслуживают работы, посвященные изучению магнитных и электрических свойств титанатов р.з.э.

1. Магнитные свойства

Исследование магнитных свойств соединений с кубической структурой типа пирохлора $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Nd$) показало, что во многих из них происходит антиферромагнитное упорядочение лишь при очень низких температурах^{84–89} ($T_N \sim 1,5$ К).

С точки зрения кристаллической структуры ясно, что магнитное поведение иона р.з.э. в титанатах со структурой пирохлора должно быть подобно тому, которое наблюдается в окислах⁹⁰ и гранатах-галлатах р.з.э.⁹¹, где ближайшее расстояние между ионами р.з.э. соответственно равно 2,66 и 3,8 Å и магнитное взаимодействие относительно слабое (расстояние $Er-Er$ в $Er_2Ti_2O_7$ составляет $\sim 3,562$ Å).

Впервые измерения магнитной восприимчивости, а также эксперименты по адиабатическому размагничиванию некоторых соединений со структурой пирохлора вида $R_2Ti_2O_7$ ($R = Gd, Dy, Ho, Er$) проведено в⁸⁴. В исследованном интервале температур (2–80 К) все соединения оказались парамагнитными; выше 8 К магнитная восприимчивость хорошо следует закону Кюри — Вейсса с константой Кюри, совпадающей в пределах 10% с теоретической величиной для свободного иона. Однако для $Dy_2Ti_2O_7$ и $Gd_2Ti_2O_7$ ниже 8 К наблюдаются отклонения от закона Кюри — Вейсса. Измерения на магнитно разбавленном соединении $Dy_{0,2}Y_{1,8}Ti_2O_7$ показали, что в этом случае отклонения зависимости $\chi^{-1}(T)$ от прямой линии уменьшаются и закон Кюри — Вейсса выполняется вплоть до 2 К.

Это дало основание заключить, что наблюдающиеся отклонения возникают главным образом благодаря обменному взаимодействию между ионами р.з.э. Показано⁸⁴, что небольшая величина константы Кюри — Вейсса и относительно высокая ионная плотность делают рассматриваемые соединения пригодными для получения низких температур методом адиабатического размагничивания. Это стимулировало ряд работ^{88, 92, 93} по более детальному изучению намагниченности и магнитной энтропии как функции температуры и внешнего поля.

Кроме указанного прикладного аспекта интерес к титанатам р.з.э. обусловлен и тем, что они благодаря простой кубической структуре представляют собой удобные физические объекты для проверки различных моделей теории магнетизма соединений р.з.э. В этой связи следует отметить работу⁸⁵, в которой проведено теоретическое рассмотрение магнитной восприимчивости $\text{Dy}_{0,2}\text{Y}_{1,8}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Особый интерес представляют измерения теплоемкости двойных окислов $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Dy}$, Er , Yb) при сверхнизких температурах⁸⁶.

Ниже приводятся основные данные о магнитных свойствах соединений $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{R}=\text{Gd}$, Tb , Dy , Ho , Er , Yb и Nd), полученные в перечисленных работах и в работах^{87, 89}.

а) $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Согласно данным⁸⁸, $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ переходит в антиферромагнитное состояние при $T_N=1,4$ К. Это согласуется с величиной $T_N=1,35$ К, найденной для монокристаллов в работе⁸⁷. Полученное значение эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}=9,6 \mu_B$ ⁸⁸ близко к значению $\mu_{\text{эфф}}=g\sqrt{J(J+1)}=10,63 \mu_B$ для свободного иона.

Однако из измерений восприимчивости при сверхнизких температурах⁸⁶ следует, что при $T \rightarrow 0$ величина χ уменьшается практически до нуля. Это указывает на анизотропию свойств $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Кроме того, наблюдаемые изменения энтропии при низких температурах ($\Delta S_{\text{магн}} \approx R \ln 2$) не согласуются с более высоким, чем двукратное, вырождением основного состояния⁸⁶.

Как известно^{49, 66}, в пирохлорах кристаллическое поле, которое создается в узлах, занятых ионами р.з.э., за счет восьми ближайших ионов кислорода, имеет преимущественно аксиальную симметрию. При этом отклонение положений ионов р.з.э. от кубической симметрии даже больше, чем наблюдаемые отклонения в гранатах⁶⁶, где значение g -фактора, как было показано в⁹¹, существенно анизотропно, особенно для Dy и Er . Таунсенд и Кросли⁸⁵ вычислили соответствующие параметры кристаллического поля и полученную таким образом теоретическую кривую восприимчивости для магнитно разбавленного соединения $\text{Dy}_{0,2}\text{Y}_{1,8}\text{Ti}_2\text{O}_7$ сравнили с экспериментом. Это позволило им сделать заключение, что основное состояние Dy^{3+} — почти чистый крамерсовский дублет с проекцией полного момента $J_z = \pm 15/2$. Для чистого состояния с $J_z = \pm 15/2$ существует только одно направление легкого намагничивания в монокристаллическом материале; это означает, что $g_{\perp} = 0$ и $g_{\parallel} = 20$. При этом оказывается, что для больших значений J восприимчивость порошка всегда близка к значению для свободного иона (так как $J^2 \approx J(J+1)$). Однако намагниченность насыщения порошка должна быть меньше, чем та же величина для свободного иона. Это было продемонстрировано измерениями намагниченности в сильных полях⁸⁸. На рис. 8 приведена зависимость намагниченности от величины напряженности поля для нескольких температур⁸⁸. Полученная величина намагниченности насыщения в два раза меньше, чем это ожидалось в изотропном случае и хорошо согласуется с тем, что основное состояние иона Dy^{3+} — орбитальный дуб-

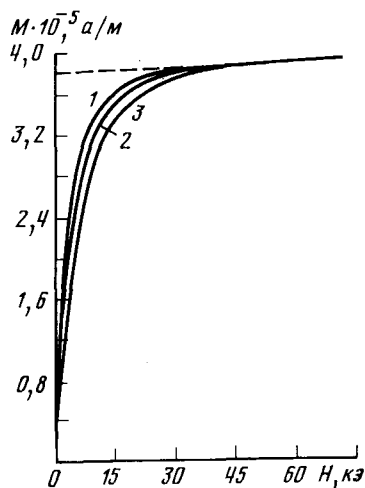


Рис. 8. Зависимость намагниченности $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ от внешнего поля⁸⁸: 1 — 2,18; 2 — 2,95; 3 — 4,2 К

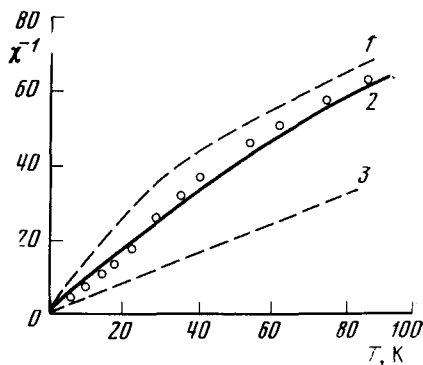


Рис. 9. Зависимость обратной восприимчивости от температуры для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁸⁵; кружками показаны экспериментальные точки, 1, 2 — теоретические кривые с разными параметрами кристаллического поля, 3 — свободный ион

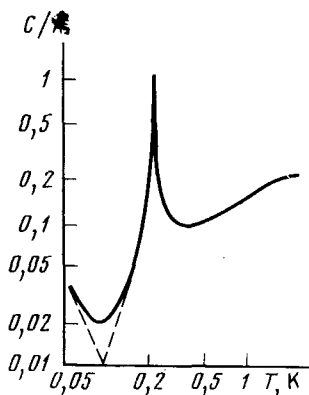


Рис. 10. Зависимость теплоемкости $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ от температуры⁸⁶ (пунктир слева — ядерный вклад в теплоемкость)

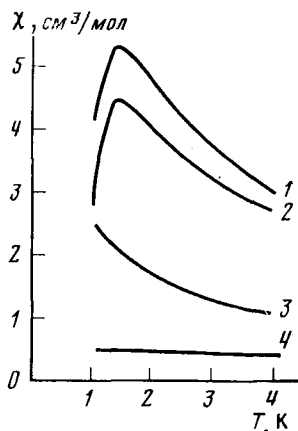


Рис. 11. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1), $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2), $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3), $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (4)⁸⁷

лет: из экспериментальных данных, представленных на рис. 8, получается $n_B = 9,4$ (где n_B — число магнетонов Бора на ион); если же основное состояние — чистый дублет, то теоретическая величина $n_B = g_{\parallel} J' = 10$. Небольшая разница между этими двумя величинами возникает, по-видимому, из-за того, что волновая функция основного состояния содержит члены, обусловленные примесью возбужденных уровней (ван-флековский парамагнетизм).

В той же работе⁸⁸ получена абсолютная величина магнитной энтропии как функция температуры и внешнего магнитного поля. Данные свидетельствуют, что соединение $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ может быть использовано в ка-

честве рабочего вещества в цикле магнитного охлаждения в температурном интервале между точками кипения жидкого водорода и жидкого гелия.

б) $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

На рис. 9 приведена зависимость обратной восприимчивости от температуры для $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ по данным⁸⁵. Кривая обнаруживает существенное отклонение от линейности, которое авторы приписывают влиянию кристаллического поля. Основное состояние свободного Yb^{3+} иона $^2F_{7/2}$ расщепляется кубическим полем на три уровня Γ_7 , Γ_8 и Γ_6 . Вследствие тригонального искажения Γ_8 расщепляется на два крамеровских дублета Γ_6 и Γ_7 . Авторы⁸⁵ показали, что основным является состояние Γ_7 . Они вычислили параметры кристаллического поля, а также величины энергетических щелей $\Gamma_6 - \Gamma_7 = 1040 \text{ см}^{-1}$ и $\Gamma_8 - \Gamma_7 = 530 \text{ см}^{-1}$. Теоретическая кривая магнитной восприимчивости хорошо согласуется с экспериментом (см. рис. 9).

Некоторые параметры кристаллического поля, полученные в⁸⁴ из анализа мёссбауэровских спектров для ^{170}Yb в $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, позволили объяснить наличие слабого квадрупольного взаимодействия в этом соединении.

Кривая теплоемкости, приведенная на рис. 10⁸⁶, обнаруживает сингулярность при 0,214 К, которая, по-видимому, соответствует переходу в антиферромагнитное состояние. Полученное изменение энтропии $\Delta S/R = 0,693 = \ln 2$ соответствует тому, что нижнее состояние — крамеровский дублет.

В работе⁸⁶ проведена оценка обменных интегралов $|J/k| = 1,2 - 1,4 \text{ К}$ (k — константа Больцмана), ядерного вклада в теплоемкость $C_{\text{стс}} T^2/R = 0,00011 \text{ К}^2$, а также величины g -фактора ($g = 2,1 - 2,4$).

в) $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Теплоемкость $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, по данным⁸⁶, обнаруживает четкую λ -аномалию при $T_N = 1,25 \text{ К}$. Изменение энтропии, определенное из кривой теплоемкости, $\Delta S = 0,675 R \approx 0,97 \ln 2$. Следовательно, можно предположить, что сингулярность теплоемкости обусловлена магнитным дальнедействующим упорядочением (основное состояние — крамеровский дублет). Наклон кривой $\chi^{-1}(T)$, измеренной Ван-Гейнсом⁸⁴ для порошкообразных образцов, соответствует величине наклона этой кривой для свободного иона, в то время как по данным⁸⁶ наклон приблизительно в 3,5 раза меньше на ограниченном участке температур 1,4—4 К. Последнее может соответствовать значению $g = 5,5$ в случае, если заселен лишь крамеровский дублет. Ван-Гейнс получил большое значение константы Кюри — Вейсса $\theta = -22 \text{ К}$, которая не может быть столь велика вследствие магнитного взаимодействия. Как утверждают авторы⁸⁶, этот факт можно объяснить, предположив, что ион Er^{3+} имеет дублет на 10 см^{-1} выше основного; тогда комбинированное действие двух дублетов приводит к тому, что восприимчивость порошкообразного образца приблизительно такая же, как у свободного иона. Оценка интегралов обменного взаимодействия⁸⁶ дает значение $|J/k| = 0,56 - 0,63 \text{ К}$.

г) $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Для иона Gd^{3+} , имеющего основное состояние $^8S_{7/2}$ ($L=0$), расщепления энергетических уровней в кристаллическом поле очень малы, и можно ожидать, что магнитные свойства иона такие же, как для восьмикратно вырожденного основного состояния. Как видно из рис. 11 (кривая 4), восприимчивость $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ниже 4 К от температуры не зависит⁸⁷.

д) $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Ионы Ho^{3+} и Tb^{3+} имеют четное число $4f$ электронов. Вследствие этого их основное состояние представляет собой не крамерсовский дублет, а два синглета, разделенные небольшой щелью. Величина этой щели входит непосредственно в выражение для магнитной восприимчивости, определяет T_N и т. п. Однако подробные данные о $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в литературе отсутствуют. На рис. 11 (кривые 1 и 3)⁸⁷ приведены зависимости $\chi(T)$ для этих соединений. Восприимчивость $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ следует простому закону Кюри $\chi = C/T$ и обнаруживает антиферромагнитный переход при $T_N = 1,3$ К. Величина константы Кюри C соответствует значению для свободного иона, но может быть объяснена (так же как в случае $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) и рассмотренной выше некрамерсовской парой, когда $g_{\parallel} = 20$ и $g_{\perp} = 0$ (или $\langle J_z \rangle = \pm 8$).

е) $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Бититанат неодима относится к числу соединений, о магнитных свойствах которых в литературе до последнего времени данные отсутствовали. Как уже отмечалось, в отличие от большинства соединений типа $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Nd_2TiO_7 имеет моноклинную структуру⁵⁰ (пространственная группа $P2_1/m$; $z=4$).

Нами были проведены измерения низкотемпературной восприимчивости $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (в интервале температур 1,6—70 К) и намагниченности в поле сверхпроводящего соленоида (до 55 кэ)⁸⁹. Из рис. 12 (кривые 1, 2) видно, что соединение остается парамагнитным вплоть до 1,6 К. Закон Кюри — Вейсса выполняется во всем исследованном интервале температур с параметрами $C = 2,44 \text{ см}^3 \cdot \text{град}/\text{моль}$ и $\theta = -3$ К. Полученное значение C дает для эффективного магнитного момента Nd^{3+} величину $\mu_{\text{эфф}} = 3,12 \mu_B$, близкую к значению для свободного иона.

Следует отметить, что найденные величины θ , по-видимому, отражают не обменное взаимодействие между ионами Nd^{3+} , а скорее влияние кристаллического поля на орбитальный момент $4f$ -электронов. Известно, что в кристаллических полях, симметрия которых ниже кубической, десятикратно вырожденный уровень свободного иона Nd^{3+} расщепляется на пять дублетов. Поскольку закон Кюри — Вейсса для $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ выполняется во всем исследованном интервале температур, можно предположить, что основное состояние иона Nd^{3+} в данном соединении — крамерсовский дублет — достаточно удален от ближайших возбужденных уровней, которые не заселяются даже при 70 К. В этом случае можно приписать иону Nd^{3+} в $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ эффективный момент $J' = 1/2$ и $g = \mu_{\text{эфф}}/\sqrt{J(J+1)} = 3,6$ ⁸⁹.

Следует отметить, что почти все упомянутые выше работы проводились на порошкообразных образцах; это существенно ограничивает возможности магнитных измерений. Исключение составляет работа⁸⁷, в которой для исследований были использованы маленькие кристаллики $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и R_2TiO_5 , но как уже отмечалось, они содержали примеси.

Нами была сделана попытка⁸⁹ исследовать образец $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ цилиндрической формы, представляющий собой сростки монокристалликов игольчатой формы, причем кристаллографические направления всех кристалликов совпадали. Восприимчивость, а также намагниченность образца вдоль этого направления оказываются большими, чем для порошкообразного образца. Хотя в максимальном поле 55 кэ намагниченность не достигает насыщения (рис. 13), характер зависимостей $M(H)$ позволяет предположить, что величины намагниченности насыщения для двух разных образцов $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ будут различны. Очевидно, природа анизот-

тропии в $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является одноионной и проявляется в данном случае через анизотропию g -фактора.

В той же работе⁸⁹ проведены измерения на поликристаллическом образце Nd_2TiO_5 . Как видно из рис. 12 (кривая 3) закон Кюри — Вейсса в этом случае не выполняется, в отличие от $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Наклон кривой $\chi^{-1}(T)$ в области 60 К и выше соответствует $\mu_{\text{эфф}} = 3,54 \mu_B$, т. е. приближается к значению для свободного иона. При этом величина θ становится очень большой ($\theta = -45$ К). Поскольку вещество остается парамаг-

Рис. 12. Температурные зависимости χ^{-1} соединений $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1 — для образца, вырезанного вдоль легкого направления; 2 — для порошкообразного образца) и Nd_2TiO_5 (кривая 3)

Рис. 13. Зависимости намагниченности от внешнего поля для соединений $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1 — порошкообразный образец, 2 — образец вырезан вдоль легкого направления) и Nd_2TiO_5 (3). Кривые 4, 5 — функции Бриллюэна для $J=1/2$ и $J=1$

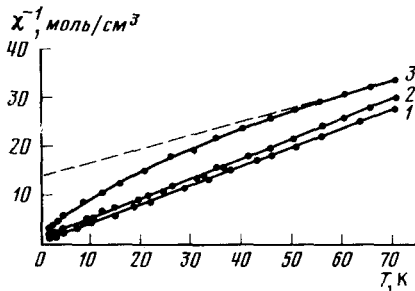


Рис. 12

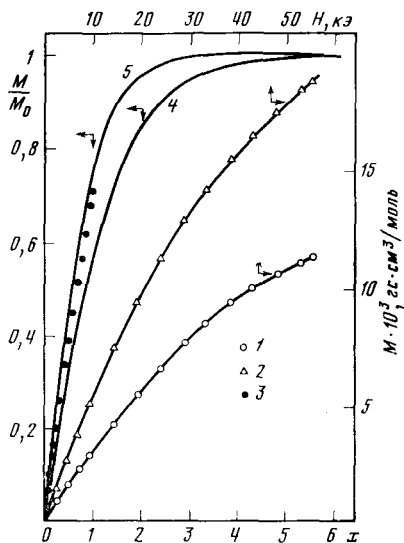


Рис. 13

нитным вплоть до 1,6 К, очевидно, что значение θ обусловлено действием кристаллического поля.

При понижении температуры наклон кривой меняется, и в интервале 1,6—4,2 К $\mu_{\text{эфф}} = 2,03 \mu_B$. Естественно предположить, что при столь низких температурах заселен лишь нижний кramerсовский дублет; тогда эффективное значение $J' = 1/2$ и $g = \mu_{\text{эфф}} / \sqrt{J(J+1)} = 2,3$. Это подтверждается измерениями намагниченности Nd_2TiO_5 в полях до 55 кэ. На рис. 13 представлены результаты измерений в координатах относительной намагниченности M/M_0 и $x = g\mu_B JH/kT$, где $T = 4,2$ К, $g = 2,3$, $J = 1/2$, $M_0 = 2Ng\mu_B \cdot J = 12,84 \text{ ед. сгсм/моль}$. (N — число Авогадро). Видно, что полученные точки ближе к теоретической зависимости функции Бриллюэна от x для $J = 1/2$, чем для $J = 1$.

Следовательно, в соединении Nd_2TiO_5 ромбической симметрии внутреннее кристаллическое поле расщепляет десятикратно вырожденное основное состояние свободного иона Nd^{3+} таким образом, что расстояния между уровнями оказываются не столь велики, как в случае $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, и при изменении температуры от 1,6 до 60 К происходит заселение всех подуровней основного мультиплета.

Магнитные свойства других титанатов р. з. э. типа R_2TiO_5 можно считать практически неисследованными. Лишь в работе⁸⁷, где приведены измерения магнитной восприимчивости Gd_2TiO_5 и Dy_2TiO_5 в интервале температур 1—4 К, отмечается, что, по-видимому, образцы испытывают переход в антиферромагнитную фазу при 1,25 и 1,55 К соответственно.

Изоморфное замещение одних магнитных атомов другими, которое допускает структура соединений R_2TiO_5 , может существенно повысить температуру фазового перехода, а также изменить другие магнитные

характеристики вещества⁹⁵. При изучении магнитной восприимчивости монокристаллического NdFeTiO_5 , в котором часть ионов Nd^{3+} замещена ионами железа Fe^{3+} , обнаружено антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 18,5 \pm 0,5$ К. Величина T_N в данном случае определяется кооперативным упорядочением спиновой системы ионов Fe^{3+} . Ионы Nd^{3+} остаются парамагнитными ниже T_N , однако их магнитные моменты поляризуются вследствие взаимодействия со спинами Fe^{3+} . Основные особенности температурной зависимости магнитной восприимчивости объясняются в предположении взаимодействия между упорядоченными спинами ионов Fe^{3+} и электронами, заселяющими нижний крамерсовский дублет ионов Nd^{3+} ⁹⁵.

2. Электрические свойства

Впервые измерения электрического сопротивления всех титанатов р. з. э., включая титанаты скандия и иттрия, при комнатной температуре и некоторых титанатов ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) при более высокой температуре (до 1000°C) были проведены Брикснером⁸ в 1964 г. Величина электросопротивления при комнатной температуре составляла $\sim 10^{12}$ ом·см (более низкое значение сопротивления ($\sim 10^{10}$ ом·см), полученное для трех соединений — с Се, Рг и Тб — автор объясняет потерей образцами кислорода при обжиге в инертной атмосфере). Порядок величины электропроводности, по-видимому, указывает на преобладающий ионный тип проводимости, обусловленный диффузией заряженных ионов, что характерно для дефектной пироклорной структуры⁶⁹. При повышении температуры до 1000°C сопротивление экспоненциально падает до 10^2 ом·см (рис. 14). Таким образом, исследованные соединения оказываются полупроводниками p -типа; это означает, что при больших температурах электронный механизм проводимости становится преобладающим.

В той же работе⁸ было проведено измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости всех титанатов. Автор отмечает чрезвычайно большую величину полученных констант ($\epsilon \approx 30-40$) при комнатной температуре. Измерение температурной зависимости ϵ было предпринято в надежде обнаружить сегнетоэлектрические свойства у исследуемых соединений. Однако измерения показали, что диэлектрическая проницаемость почти не изменяется с температурой при температурах ниже комнатной и несколько увеличивается при дальнейшем повышении температуры. Этот рост ϵ автор⁸ справедливо относит за счет экспоненциального падения сопротивления образца, а не за счет его сегнетоэлектрического поведения.

Поиски сегнетоэлектрических материалов среди сложных окислов со структурой пироклора ведутся в течение многих лет; это, по-видимому, связано с открытием в 1952 г. низкотемпературной сегнетоэлектрической модификации соединения $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ⁴, которое при комнатной температуре имеет структуру пироклора. При этом оказалось, что свойства этого соединения отличаются от свойств всех других сегнетоэлектриков и настолько необычны, что привлекли внимание ко всему классу соединений типа пироклора^{2, 3, 4}. Можно было ожидать, что и другие сегнетоэлектрики с подобной структурой будут обладать интересными свойствами. Существование в структуре типа пироклора определенным образом расположенных октаэдров, соединенных вершинами (такое расположение является наиболее благоприятным для проявления сегнетоэлектрических свойств²), придавало ей большое сходство со структурой типа перовскита, многие представители которой являются типичными сегнетоэлектриками. Именно на основании рассмотрения цепочек кислородных октаэдров в структуре типа пироклора Мегу⁹⁶ пришла к выводу о возможности наличия сегнетоэлектрических свойств у пирониобата кадмия.

Тем не менее $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ является пока единственным подробно изученным сегнетоэлектриком со структурой пироклора, хотя у ряда пироклорных соединений были обнаружены пологие максимумы на кривых зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ от температуры, которые по предположению авторов связаны с сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими переходами^{97, 98}. Попытки обнаружения сегнетоэлектричества в ряду титанатов р.з.э. со структурой пироклора были вновь предприняты в 1969 г.⁷. Однако измерения диэлектрической проницаемости в $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в интервале температур от комнатной до гелиевой также не обнаружили ферроэлектрических переходов.

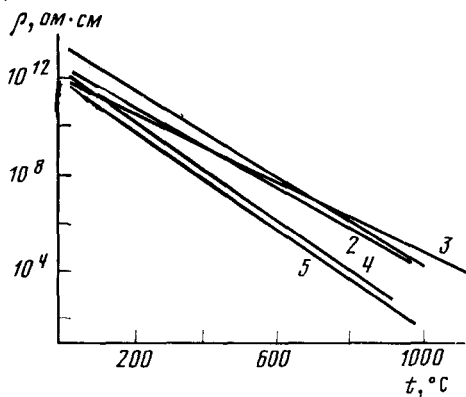


Рис. 14. Зависимость электросопротивления от температуры для $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (1), $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (2), $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (3), $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (4), $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (5)⁸

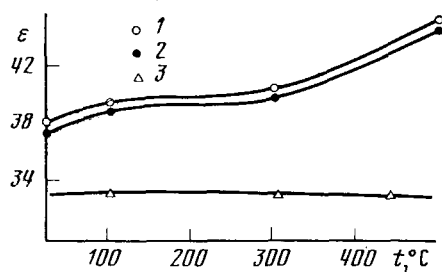


Рис. 15. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (на частоте 1 МГц) для трех бинарных соединений¹¹: 1 — $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$; 2 — $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$; 3 — $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$

Существование в ряду $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ соединений с более низкой симметрией, чем кубическая ($\text{R} = \text{La, Nd, Pr}$), стимулировало дальнейшее изучение их диэлектрических свойств^{4, 53} (как известно, кристаллы моноклинной сингонии относятся к классу полярных кристаллов). Лишь очень тщательные исследования позволили авторам работы⁵ объявить титанат лантана ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) новым сегнетоэлектриком, имеющим чрезвычайно высокую температуру Кюри, одну из самых высоких среди всех известных сегнетоэлектриков.

Подобные свойства были открыты также и у монокристалла $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁴.

В работе⁴ проведено наблюдение петли гистерезиса на кривой зависимости электрического смещения от величины напряженности поля при комнатной температуре в сильном электрическом поле ~ 300 кВ/см. Из этих измерений получены значения спонтанной поляризации и коэрцитивного поля. Сегнетоэлектрические домены были обнаружены в монокристаллах $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при травлении их в кипящем водном растворе азотной кислоты. Выращенные кристаллы оказались однодоменными; пирозлектричество отчетливо наблюдалось вдоль оси b при комнатной температуре, и его полярность можно было изменить приложением к образцу электрического поля напряженностью 370 кВ/см.

Измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ не обнаружило никаких аномалий в области температур от комнатной до 1500°C . Поэтому авторы⁴ предположили, что точка Кюри для этого образца лежит выше 1500°C .

Данные, полученные в работах^{4, 5}, приведены в табл. 5. В результате проведенных исследований был сделан вывод, что оба соединения

ТАБЛИЦА 5

Сегнетоэлектрические, электрооптические и пьезоэлектрические свойства
монокристаллов $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Параметры	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$
Размеры монокристаллов	$d=5 \text{ мм}, l=50 \text{ мм}$	$d=5 \text{ мм}, l=30 \text{ мм}$
Температура плавления, °С	1790	1800
Кристаллическая решетка	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	$C_2^2-P2_1$	$C_2^2-P2_1$
Плотность, г/см ³	5,79	6,08
Температура Кюри, °С	1500	>1500
Спонтанная поляризация, мкС/см ²	5	9
Коэрцитивное поле, кВ/см	45	200
Диэлектрические проницаемости (на частоте 1 кГц)		
ϵ_{11}	52	31
ϵ_{22}	62	43
ϵ_{33}	42	47
Коэффициент добротности $1/\epsilon V_{\pi}^2$ (в ⁻²)	$27 \cdot 10^{-7}$	$24 \cdot 10^{-9}$
Фактор электромеханический связи k_{22}	0,29	0,15
Пьезоэлектрическая константа d_{22}	$16 \cdot 10^{-12}$	$6,5 \cdot 10^{-12}$
Константа упругости s_{22}	$5,5 \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-12}$

($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) — сегнетоэлектрики, имеющие высокие коэрцитивные поля при комнатной температуре и высокие точки Кюри; обнаруженные отличные электрооптические и пьезоэлектрические свойства этих соединений могут быть полезными для их практического применения.

Что касается соединений типа R_2TiO_5 , то для них подобных исследований до последнего времени не проводилось, хотя они, по-видимому, также могут обнаруживать подобные диэлектрические свойства. На это указывали еще авторы работы¹¹, которые считали, что сходство диэлектрических свойств соединений $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ следует из графиков температурной зависимости $\lg \delta$ и ϵ (см. рис. 15).

VI. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

Возможность использования титанатов р.з.э. в качестве диэлектриков длительное время обсуждалась в литературе. Еще в 1946 г. были запатентованы⁹⁹ смеси окислов р.з.э., включая окислы лантана и титана, которые можно использовать в конденсаторах в качестве диэлектрической прокладки, имеющей слабую температурную зависимость диэлектрической проницаемости.

Развитие радиотехнической промышленности, потребность в новых материалах с оптимальными параметрами стимулировали в последнее время ряд работ¹⁰⁰⁻¹⁰⁶ по поиску керамических диэлектрических составов, пригодных для различных конденсаторов. Для этих целей диэлектрические свойства $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ оказались весьма полезными. Так, в^{100, 101} сообщается о новой диэлектрической керамике состава $(\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7)_{1-\alpha} \cdot (\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)_\alpha$, где $0 < \alpha \leq 0,85$, для конденсаторов с температурной компенсацией. Такая керамика имеет высокое значение ϵ , низкие диэлектрические потери и слабую температурную зависимость диэлектрической проницаемости. Почти во всех работах отмечается, что добавление к керамическому материалу различного состава небольшого количества

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, в пределах 1,2 мол.%, существенно уменьшает температурную зависимость диэлектрической проницаемости и улучшает свойства материалов.

Керамика, содержащая: 35—50 мол.% PbTiO_3 , 25—35 мол.% SrTiO_3 , 4,5—15 мол.% CaTiO_3 , 3—20 мол.% Bi_2O_3 , 0,5—20 мол.% TiO_2 и 4—12 мол.% $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, представляет собой материал, который может с успехом применяться в высоковольтном конденсаторе¹⁰³. Его диэлектрическая проницаемость необычайно высока ($\epsilon=1850$), а напряжение пробоя составляет 14 кВ/мм.

Как видно из данных работ^{107, 108}, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ может использоваться также в конденсаторах при изготовлении транзисторов на тонких пленках сложной структуры. Разработан специальный метод производства таких пленок¹⁰⁸.

Еще один аспект применения титанатов р.з.э. связан с $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Европий — элемент, пригодный для контроля избыточной реактивности в ядерных реакторах, поскольку он характеризуется высоким тепловым сечением поглощения и стойкостью к радиационному повреждению¹⁰⁹. Для этих целей может применяться и окись Eu_2O_3 . Однако испытание на устойчивость к коррозии, проведенное в воде при 250° и давлении 45,5 атм¹¹⁰, показало, что наилучшие результаты получаются при соотнесении Eu и Ti ($\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$). Химическая стабильность этого материала, его свойства и поведение при интенсивном падающем излучении обсуждены в работе¹⁰⁹.

Развитие лазерной техники сопровождается постоянно растущими требованиями к используемым кристаллам. Хорошая теплостойкость, высокая химическая чистота, оптическая прозрачность и механическая прочность — все эти качества, присущие титанатам р.з.э., могут оказаться полезными для лазерных исследований. Анализ трансмиссионных спектров, проведенный в работе⁷⁵ на $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, показал пригодность этих материалов в качестве матриц для различных редкоземельных добавок при изготовлении кристаллов для лазеров, работающих в ИК-области спектра.

Как уже отмечалось выше, рассматриваемые соединения могут быть с успехом использованы в качестве рабочего вещества для получения низких температур методом адиабатического размагничивания.

Можно полагать, что дальнейшие исследования титанатов р.з.э. (особенно R_2TiO_3) могут существенно дополнить наши знания об их физико-химических свойствах и тем самым существенно расширить границы их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. R. Cook, Jr. H. Jaffe, Phys. Rev., 88, 1426 (1952).
2. Г. А. Смоленский, В. А. Бокан, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, М. С. Шур, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, «Наука», Л., 1971.
3. R. S. Roth, J. Res. Natl. Bur. Stand., 56, 17 (1956).
4. M. Kimura, S. Nanamatsu, T. Kawamura, S. Matsushita, Japan J. Appl. Phys., 12, 1473 (1974).
5. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada, Ferroelectrics, 8, 511 (1974).
6. Я. С. Рубинчик, Соединения двойных оксидов редкоземельных элементов, «Наука и техника», Минск, 1974.
7. O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz, Canad. J. Chem., 47, 971 (1969).
8. L. H. Brixner, Inorg. Chem., 3, 1065 (1964).
9. G. J. McCarthy, W. B. White, R. Roy, Inorg. Chem., 8, 1236 (1969).
10. J. D. Ault, A. J. E. Welch, Acta Cryst., 20, 410 (1966).
11. J. B. MacChesney, H. A. Sauer, J. Am. Ceram. Soc., 45, 416 (1962).
12. M. Kestigian, R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 77, 6199 (1955).
13. N. N. Padriow, C. Schusterius, Ber. Deut. Keram. Ges., 31, 391 (1954).

14. J. L. Waring, S. J. Schneider, J. Res. Natl. Bur. Stand., 69A, 255 (1965).
15. N. Mizutani, A. Kitazawa, M. Kato, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 1974, № 9, 1623.
16. J. L. Waring, S. J. Schneider, Bull. Amer. Ceram. Soc., 43, 263 (1964).
17. J. Stocker, R. Collongues, Compt. rend., 244, 83 (1957).
18. M. Perez, Y. Yorba, R. Collongues, J. Lefevre, Там же, 249, 1237, 1959.
19. R. Collongues, F. Queyroux, M. Perez, Y. Yorba, J. C. Gilles, Bull. soc. chim. France, 4, 1141 (1965).
20. R. Collongues, F. Queyroux, M. Perez, Y. Yorba, J. C. Gilles, Coll. Int. C. N. R. S., Bordeaux, 1965, № 149, 103.
21. Э. С. Саркисов, В. Р. Бердников, Г. П. Головина, Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., 3, 1627 (1967).
22. Э. С. Саркисов, В. Р. Бердников, Ю. М. Хожанинов, Г. П. Головина, Там же, 4, 787 (1968).
23. Э. С. Саркисов, В. Р. Бердников, Ю. М. Хожанинов, Г. П. Головина, Там же, 4, 1371 (1968).
24. F. Queyroux, Compt. rend., 259, 1527 (1964).
25. M. Kato, T. Kubo, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., 70, 840 (1967).
26. Т. Н. Филатова, А. А. Толстомятова, А. А. Баландин, Е. Ф. Корытный, Вестник МГУ, сер. II, 22, 59 (1967).
27. Т. Ф. Лимарь, Н. Г. Кисель, И. Ф. Чередниченко, Л. П. Мудролюбова, Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., 10, 1826 (1974).
28. А. А. Толстомятова, Т. Н. Филатова, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1443.
29. F. Queyroux, Bull. Soc. France Miner. Crist., 86, 295 (1963).
30. А. М. Сыч, Д. И. Билык, В. Г. Кленус, Т. В. Новик, Ж. неорган. химии, 21, 3220 (1976).
31. А. М. Сыч, Т. В. Новик, Там же, 22, 68 (1977).
32. Л. Г. Щербакова, Г. Е. Суханова, Л. П. Ляшенко, Ю. П. Папутский, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Алма-Ата, Тезисы докл., разд. 9. «Наука», М., 1975, стр. 152.
33. A.-M. Lejus, F. Queyroux, Compt. rend., C271, 56 (1970).
34. A. Masanori, U. Kenji, Mater. Res. Bull., 9, 147 (1974).
35. А. И. Леонов, М. М. Пирютко, Э. К. Келлер, Изв. АН СССР, сер. хим., 787, 1966.
36. К. И. Портной, Н. И. Тимофеева, С. Е. Салибеков, И. В. Романович, Изв. АН СССР, сер. неорган. матер., 6, 91 (1970).
37. Н. П. Тимофеева, З. И. Крайнова, В. Н. Сакович, Там же, 9, 1756 (1973).
38. M. Guillen, E. F. Bertaut, Compt. rend., B262, 962 (1966).
39. Hk. Müller-Buschbaum, K. Scheunemann, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1091 (1973).
40. G. Garton, B. M. Wanklyn, J. Mater. Sci., 3, 395 (1968).
41. M. G. Mumme, A. D. Wadsley, Acta Cryst., B24, 1327 (1968).
42. Л. Г. Щербакова, А. Н. Лобачев, В. А. Кузнецов, В. Б. Глушкова, Г. Е. Суханова, ДАН СССР, 225, 890 (1975).
43. M. Gasperin, Acta Cryst., B31, 2129 (1975).
44. K. Scheunemann, Hk. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1879 (1975).
45. D. Giusca, J. Popescu, Bull. Soc. Roumaine Physique, 40, 13 (1939).
46. K. Scheunemann, Hk. Müller-Buschbaum, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 2261 (1975).
47. W. J. Becker, G. Will, Z. Naturforsch., B24, 259 (1969).
48. M. Sato, T. Utsunomiya, Bull. Tokyo Inst. Technol., 1970, № 98, 23.
49. W. J. Becker, G. Will, Z. Kristallogr., 131, 278 (1970).
50. F. Queyroux, M. Huber, R. Collongues, Compt. rend., C270, 806 (1970).
51. M. Guillen, E. E. Bertaut, Bull. Soc. France Ceram., 72, 57 (1966).
52. А. М. Антони, Р. Коллонг, в сб. Препаративные методы в химии твердого тела, «Мир», М., 1976.
53. M. Kimura, S. Nanamatsu, K. Doi, S. Matsushita, M. Takahashi, Japan J. Appl. Phys., 11, 904 (1972).
54. В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татаринцев, Вестник АН СССР, 12, 29 (1973).
55. Л. М. Ершова, Б. В. Игнатъев, Л. Н. Кусалова, Е. Е. Ломанова, В. П. Мызинов, В. М. Татаринцев, Л. Г. Щербакова, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 13, 2042 (1977).
56. I. Leban, D. Kolar, Lj. Golič, Monatshefte für Chemie, 103, 1044, (1972).
57. N. Mizutani, Y. Tajima, M. Kato, J. Am. Ceram. Soc., 59, 168, (1976).
58. Л. Г. Щербакова, В. Б. Глушкова, Л. П. Ляшенко, А. П. Зайцева, Л. В. Сазонова, ДАН СССР, 236, 1390 (1977).
59. F. Queyroux, Bull. Soc. France Miner. Crist., 88, 519 (1965).
60. G. J. McCarthy, W. B. White, R. Roy, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 329 (1969).
61. К. Н. Гусева, Дипломная работа, МИТХТ, им. М. В. Ломоносова, М., 1977.

62. Л. Г. Щербакова, Л. П. Ляшенко, А. В. Раевский, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 14, 705 (1978).
63. W. E. Klee, G. Weitz, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2367 (1969).
64. Е. М. Савицкий, Н. Н., Киселева, В. П. Гладун, ДАН СССР, 233, 657 (1977).
65. M. Faucher, P. Caro, J. Solid State Chem., 12, 1 (1975).
66. O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz, Sutarno, Canad. J. Chem., 43, 2812 (1965).
67. E. Aleshin, R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 45, 18 (1962).
68. F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, Phys. Rev., 98, 903 (1955).
69. Р. Коллонэ, Нестехиометрия, «Мир», М., 1974.
70. G. Bocquillon, F. Queyroux, C. Susse, R. Collonques, Compt. rend., C272, 572 (1971).
71. M. Th. Paques-Ledent, Spectrochem. Acta, 32A, 1339 (1976).
72. H. Böhm, G. Bayer, J. Phys. Chem. Solids, 31, 2125 (1970).
73. W. J. Becker, Z. Naturforsch., A25, 642 (1970).
74. R. A. McGauley, F. A. Hummel, J. Luminesc., 6, 105 (1973).
75. L. Merker, K. D. Herrington, Appl. Optics, 3, 1311 (1964).
76. В. И. Гольданский, Г. М. Горюдинский, С. В. Карягин, Л. А. Корытко, Л. М. Крижанский, Е. Ф. Макаров, И. П. Суздаев, В. В. Храпов, ДАН СССР, 147, 127 (1962).
77. A. Among, E. R. Bauminger, A. Levy, I. Nowik, Solid State Communs, 12, 693 (1973).
78. J. D. Cashion, D. B. Prowse, A. Yas, J. Phys., C6, 2611 (1973).
79. G. W. Dulaney, A. F. Clifford, Moessbauer Eff. Method. Proc. Symp., 5, 65 (1969).
80. H. Armon, E. R. Bauminger, A. Diamant, I. Nowik, Phys. Letters, 44A, 279 (1973).
81. E. R. Bauminger, A. Diamant, I. Felner, I. Nowik, S. Ofer, Там же, 50A, 321 (1974).
82. A. Diamant, I. Nowik, H. Armon, E. R. Bauminger, S. Ofer, Solid State Communs, 15, 543 (1974).
83. В. И. Гольданский, Р. Гербер, Химическое применение мессбауэровской спектроскопии, «Мир», М., 1970.
84. J. R. van Geuns, Thesis, University of Leiden, 1966; цит. по⁸⁸.
85. M. G. Townsend, W. A. Crossley, J. Phys. Chem. Solids, 29, 593 (1968).
86. H. W. J. Blote, R. F. Weilinga, W. J. Huiskamp, Physica, 43, 549 (1969).
87. J. D. Cashion, A. H. Cook, M. J. M. Leask, T. L. Thorp, M. R. Wells, J. Mater. Sci., 3, 402 (1968).
88. D. J. Flood, J. Appl. Phys., 45, 4041 (1974).
89. Л. Г. Мамсурова, Г. Е. Суханова, Л. Г. Щербакова, Физика тв. тела 19, 935 (1977).
90. A. Fest, Bull. Soc. France Mineral. Crist., 85, 267 (1962).
91. L. Neel, R. Pauthenet, B. Dreyfus, Progress in Low Temperature Physic, et. C. J. Gorter, v. 4, Amsterdam, 1964, p. 344.
92. D. J. Flood, Amer. Inst. Phys. Conf. Proc., 18, 1345 (1974); C. A., 81, 55856 (1974).
93. D. J. Flood, Tech. Note BASA D-7675 (1974); C. A., 81, 112871 (1974).
94. B. D. Dunlap, G. K. Shenoy, J. M. Friedt, M. Meyer, G. J. McCarthy, J. Appl. Phys., 49, № 3, pt. II, 1448 (1978).
95. I. Yaeger, Там же, 49, № 3, pt II, 1513 (1978).
96. H. D. Megaw, Ferroelectricity in crystals, London, 1957.
97. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, Г. Н. Головищикова, А. Г. Тутов, Изв. АН СССР, сер. неорг. матер., 12, 297 (1976).
98. Г. И. Головищикова, В. А. Исупов, А. Г. Тутов, И. Е. Мельникова, П. А. Никитина, О. И. Тулинова, Физика тв. тела, 14, 2952 (1972).
99. G. M. Ehlers, R. R. Roup, Пат. США 2398088 (1946); цит. по¹¹.
100. Y. Tsunehiko, S. Hishashi, S. Haoki, Пат. США 3622358 (1971); C. A., 76, 65338 (1972).
101. N. Tomotoshi, U. Kazuaki, O. Tomeji, Яп. пат., 75149999 (1975); C. A., 84, 158807 (1976).
102. Ch. A. Flyard, D. Warren, Брит. пат., 1029539 (1966); C. A., 65, 1569 (1966).
103. Y. Takahashi, N. Yamaoka, Яп. пат., 7482717 (1974); C. A., 82, 118459 (1975).
104. J. Koenig, U. S. Dept. Communs, Office Techn. Serv., AD256750 (1961); C. A. 58, 8487 (1963).
105. F. Shinobu, S. Takao, Пат. США, 3440067 (1969); C. A., 71, 6293 (1969).
106. K. Nobuaki, Y. Tsunehiko, F. Kiyoshi, F. Shinobu, Яп. пат., 7562213 (1975); C. A., 84, 143762 (1976).
107. R. E. Witmore, J. L. Vossen, Trans. Pt., Meter. Packaging, 1, 10 (1965); C. A., 63, 17276 (1965).
108. C. W. Mueller и др. NASA Accession № 65-14072 (1964); C. A., 63, 14200 (1965).
109. R. J. Beaver, M. M. Martin, U. S. At. Energy. Communs ORNL-4368 (1969); C. A., 71, 66460 (1969).
110. A. Hoffmann, P. Pant, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber, 29, 15 (1971); C. A., 75, 93621 (1971).