

УДК 546:541.45-12:543.42

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

С.А.Ковязина, Л.А.Переляева, И.А.Леонидов, Э.Г.Вовкотруб*, В.Н.Стрекаловский*

Институт химии твердого тела УрО РАН
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, Екатеринбург, ГСП-146, С.Ковалевской, 20

Поступила в редакцию 24 января 2002 г.

Настоящая работа посвящена изучению дефектной структуры оксидов переменного состава $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ со структурой пироклора методами колебательной спектроскопии.

Ковязина Светлана Александровна – аспирант Института химии твердого тела УрО РАН.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия твердофазных соединений, проблемы взаимосвязи особенностей кристаллического строения и физико-химических свойств перспективных материалов.

Переляева Лина Александровна – ведущий научный сотрудник лаборатории физических методов исследования твердого тела Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: колебательная спектроскопия твердофазных соединений, проблемы взаимосвязи особенностей кристаллического строения и физико-химических свойств перспективных материалов.

Автор более 100 статей в отечественных и зарубежных изданиях.

Леонидов Илья Аркадьевич – ведущий научный сотрудник лаборатории оксидных систем Института химии твердого тела УрО РАН, кандидат химических наук.

Область научных интересов: химия твердого тела, кристаллохимия неорганических соединений, конструирование неорганических

материалов.

Автор более 100 статей и изобретений.

Вовкотруб Эмма Гавриловна – старший научный сотрудник Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: спектроскопия комбинационного рассеяния света, фазовый состав и структура солевых пластов, твердых электролитов и других объектов неорганической химии.

Автор более 100 научных работ и 6 изобретений.

Стрекаловский Виктор Николаевич – старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования и руководитель ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ученый секретарь Совета по научному оборудованию УрО РАН, кандидат технических наук.

Область научных интересов: инструментальные методы анализа, вещественный макро- и микроанализ, структура твердых электролитов.

Автор более 200 публикаций, монографии и 8 изобретений.

В связи с развитием экспериментальных методов в настоящее время появляются новые возможности исследования разупорядочения неорганических материалов. Плодотворным подходом является использование методов колебательной спектроскопии [1-5], обладающей высокой чув-

ствительностью к ближайшему порядку, так как локальные искажения длин и углов связей кристаллической решетки, вариации по массе, размерам ионов и их распределение существенным образом влияют на параметры колебательного спектра. Высокотемпературная спектроскопия

комбинационного рассеяния света позволяет изучать динамику кристаллической решетки сложных оксидных фаз [6-9].

Среди тройных оксидов металлов соединения общей формулы $A_2B_2O_7$ представляют семейство фаз изоструктурных минералу пироклора $(Na,Ca)(Nb,Ta)O_6F$. Эти соединения, в основном имеющие кубическую структуру, предрасположены к широкому разнообразию химических замещений по А, В и О позициям при условии соблюдения определенного отношения ионных радиусов и электронейтральности. Атомы кислорода размещаются по двум неэквивалентным позициям 48f и 8a, которые заселены полностью. В каркасе структуры имеется также позиция 8b, которая вакантна при низких температурах (рис. 1). Кристаллическая структура сохраняется даже при значительном образовании вакансий в А и О позициях. Многие дефектные пироклоры обладают хорошей ионной проводимостью и могут быть использованы в качестве твердых электролитов [10]. Установлено, что некоторые из этих дефектных фаз, содержащие вакансии в кислородной подрешетке, являются кислородными проводниками.

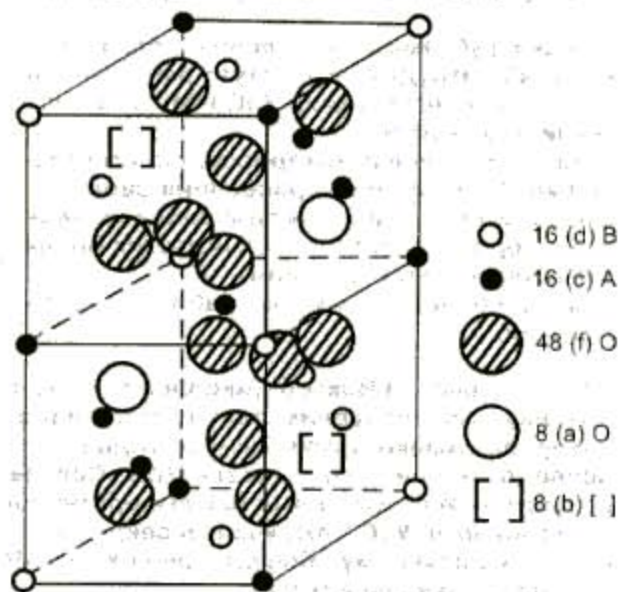


Рис.1. Структура пироклора

В настоящей работе на основе данных колебательной спектроскопии и анализа особенностей строения пироклора обсуждаются механизмы разупорядочения ионов кислорода в структуре титанатов $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ при повышенных температурах.

Экспериментальная часть

Синтез образцов состава $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$, где $0 \leq x \leq 0,15$ проводили по керамической технологии из оксидов титана, гадолиния и карбоната каль-

ция. Смесь заданного состава перетирали со спиртом в яшмовой ступке и обжигали в алундовых тиглях при температурах, исключающих появление жидкой фазы. Первый отжиг проводили при 800°C, последний – при 1400°C. Фазовый состав продуктов синтеза контролировали рентгенографически на дифрактометре ДРОН-2 в $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Рентгенограммы образцов составов с x до 0,12 свидетельствуют об образовании пироклорной структуры с параметром элементарной ячейки = 10,2 Е.

Исследование КР спектров выполнено на спектрометре Renishaw-1000 (Ar^+ -лазер, $\lambda = 514,5$ нм) с помощью высокотемпературной приставки TS-1500 с программным устройством TMS в интервале 20 – 1000 °С при нагревании со скоростью 50 °С/мин с последующим охлаждением. ИК спектры пропускания регистрировали на спектрометре Specord M-80 в области 1000 - 300 cm^{-1} от мелко растертых поликристаллических образцов, суспендированных в вазелиновом масле.

Результаты и их обсуждение

В ИК спектрах (рис. 2) титаната гадолиния и твердых растворах на его основе в диапазоне 4000 – 300 cm^{-1} обнаружено три интенсивных полосы поглощения с максимумами 410, 465 и 550 cm^{-1} , отнесенных к колебаниям связей Gd-O, Gd-O' и Ti-O, соответственно. Введение даже небольшого количества кальция в титанат гадолиния приводит к значительному росту частоты колебания связи Ti-O с 550 cm^{-1} в $Gd_2Ti_2O_7$ до 572 cm^{-1} в $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ ($x = 0,03$) (рис. 2). Частоты колебаний связей Gd-O и Gd-O' при $0 \leq x \leq 0,15$, равные соответственно (410 ± 9) и (465 ± 5) cm^{-1} , практически не изменяются при варьировании состава.

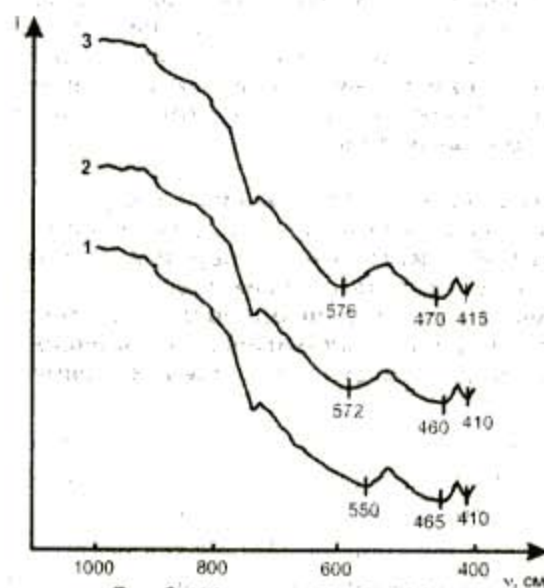


Рис.2. ИК спектры $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$.
1 – $x = 0$, 2 – $x = 0,03$, 3 – $x = 0,12$

На КР спектрах титанатов $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ при комнатной температуре (рис.3) зафиксировано 6 пиков, интенсивность которых заметно уменьшается с ростом содержания кальция. Положе-

ние наиболее интенсивной линии незначительно сдвигается в сторону более низких частот при увеличении x .

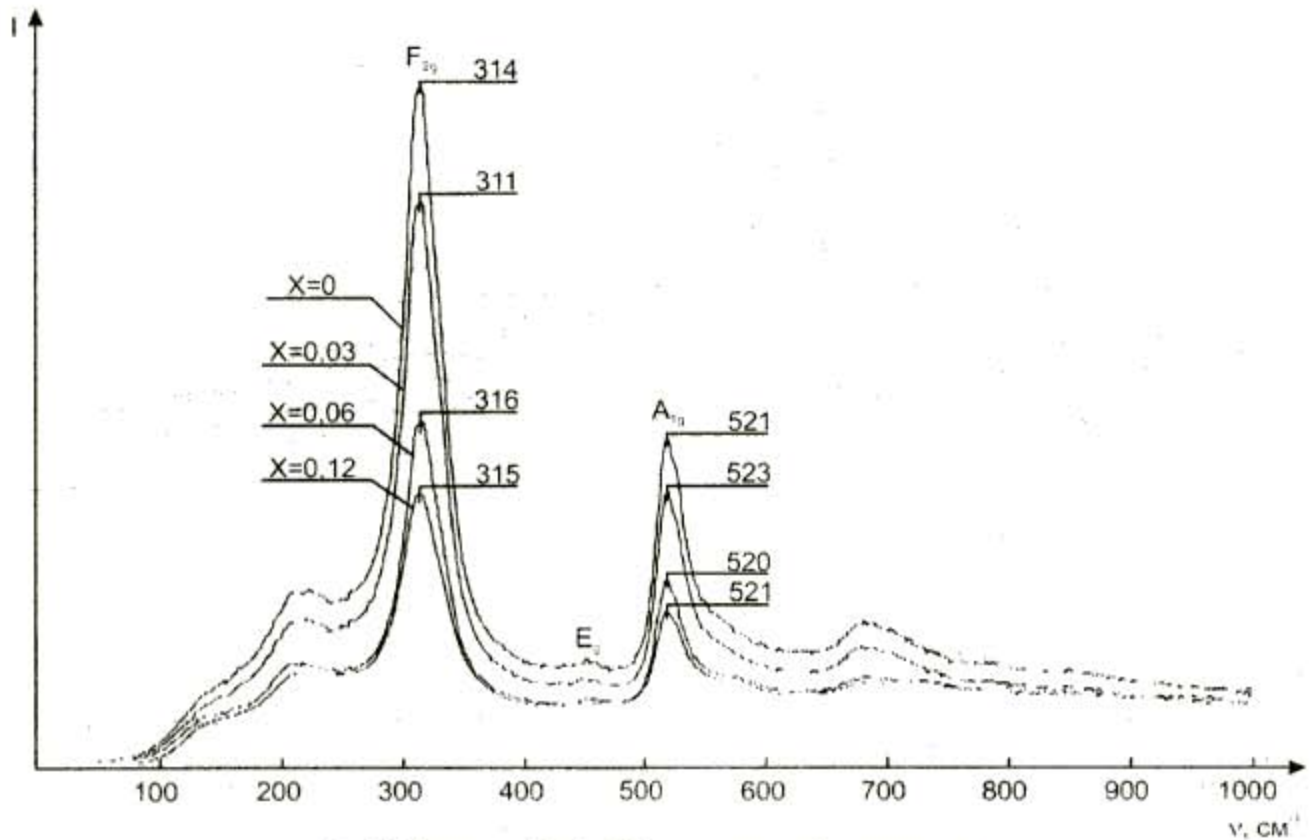


Рис.3. КР спектры $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ при комнатной температуре

Полученные данные согласуются с выводами фактор-группового анализа нормальных колебаний кристаллов типа пироксенов для волнового вектора $k=0$ [11]. Из предсказанных 26 нормальных мод ($\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2g} + 3E_g + 8F_{1g} + 4F_{2g}$), только 7 колебаний F_{1g} являются активными в ИК области спектра и 6 колебаний типа A_{1g} , E_g , $4F_{2g}$ в спектрах КР. Одна из восьми F_{1g} мод относится к акустической ветви колебаний кристалла.

Наблюдаемое в ИК спектрах увеличение частот колебаний с 550 до 572 cm^{-1} в $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ свидетельствует об уменьшении длины связи Ti-O. Изменение длины связи Ti-O может быть обусловлено, как уменьшением заряда А-катионов за счет замещения ионов Gd^{3+} на ионы Ca^{2+} , так и образованием вакансий в кислородных позициях 48f. Последнее приводит к понижению координационного числа ионов Ti^{4+} с шести до пяти. Радиус ионов Ti^{4+} в пятикратном кислородном окружении (0.51 Å) [12] становится заметно меньше, чем в шестикратном окружении (0.605 Å).

Результатом изменения длины связей Ti-O является увеличение свободного пространства на гранях тетраэдров A_2B_2 , через которые идет миграция кислорода, заметное уменьшение энергии активации ионной проводимости [13]. Подтверждением этому является то, что с ростом температуры в КР спектрах происходит уширение полос, уменьшение интенсивностей, частотные сдвиги линий и сильное размытие всего спектра (рис. 4). При охлаждении образцов до комнатной температуры спектры принимают прежний вид. Изменения в КР спектрах мы связываем с протеканием в пироксенах $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ обратимого процесса разупорядочения структуры типа порядок-беспорядок.

Рассмотрим два механизма разупорядочения кислородной подрешетки. Первый мог бы проходить за счет перераспределения атомов кислорода и структурных вакансий по 64 тетраэдрическим анионным позициям в элементарной ячейке пироксена. Этот процесс, который можно представить как превращение пироксена в дефек-

тный флюорит, по-видимому, не является главным. Наличие основных пиков (хотя и размытых) на КР спектрах показывает, что структура пиро-

хлора сохраняется. Напротив, КР спектры в дефектных флюоритах с кислородной проводимостью часто являются вырожденными [11, 14].

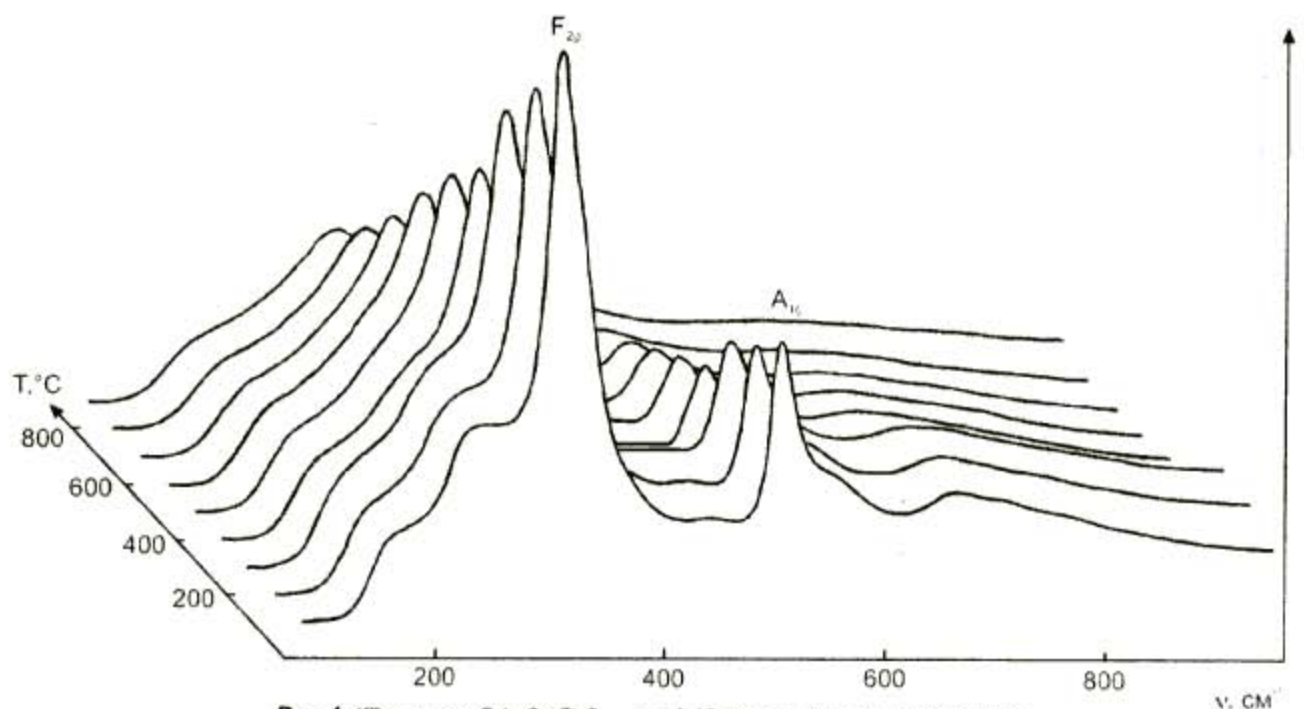


Рис.4. КР спектры $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$, $x = 0,12$ при различных температурах

При повышенных температурах, вероятно, часть кислорода из позиции 48f переходит в междуузельные позиции в структуре пирохлора. Наличие неэквивалентных, но близкорасположенных анионов кислорода приводит к перекрыванию большинства мод, результатом которого является уширение наблюдаемых линий КР.

Заключение

Методами колебательной спектроскопии исследовано разупорядочение твердых растворов $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ с пирохлорной структурой в за-

висимости от содержания кальция и температуры. Установлено, что введение кальция приводит к появлению в титанатах $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ более коротких связей Ti-O, что является причиной резкого уменьшения энергии активации ионной проводимости. При повышении температуры обнаружено разупорядочение анионной подрешетки, связанное с наличием междуузельных ионов кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта 6-го конкурса-экспертизы молодых ученых РАН 1999 г. (грант №192).

ЛИТЕРАТУРА

1. Andrzej Grzechnik. High-temperature transformations in calcium orthovanadate studied with Raman scattering // Chem. Mater. 1998. V.10. P.1034-1040.
2. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуйев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.
3. Марадудин А. Дефекты и колебательные спектры кристаллов. М.: Мир, 1968. 410 с.
4. Современная колебательная спектроскопия неорганических соединений / Под ред. Э.Н.Юрченко. Новосибирск: Наука, 1990. 315 с.
5. Риз А. Химия кристаллов с дефектами. М.: ИЛ, 1968. 134 с.
6. Колебательные спектры, особенности строения и ионного переноса в $Sr_6Ta_2O_{11}$ и твердых растворах на его основе / Н.К.Шиндельман, А.Л.Подкорытов, Л.А.Переляева, А.Я.Нейман, М.П.Цветкова // Неорган. материалы. 1987. Т.23, № 3. С.485-488.
7. Klee W.E., Weitz G. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series $RE_2Ti_2O_7$, $RE_2Zr_2O_7$ and $RE_2Hf_2O_7$ // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. V.31. P. 2367-2372.
8. Chan S.S., Wachs I.E., Murrell L.L. In situ laser Raman spectroscopy of supported metal oxides // J. Phys. Chem. 1984. V.88. P. 5831-5834.
9. Johuston W.D., Kaminov I.P. Temperature dependence of Raman and Rayleigh scattering in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ // Phys. Rev. 1968. V.168, № 3. P. 1045-1053.

10. Boivin J.C., Mairesse G. Recent material developments in fast oxide ion conductors // Chem. Mater. 1998. V.10. P. 2870-2888.
11. Barry E. Scheetz, William B. White. Characterization of anion disorder in zirconate $A_2B_2O_7$ compounds by Raman spectroscopy // J. Amer. Ceramic Soc. 1979. V.62, № 9-10. P. 468-470.
12. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V.A32, №5. P.751-926.
13. Kramer S., Tuller H. A novel titanate-based oxygen ion conductor $Gd_2Ti_2O_7$ // Solid State Ionics 1995. V.82. P.15-23.
14. Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures / D. Michel, M. Perez, Y. Jorba, R. Collongues // Journal of Raman Spectroscopy 1976. V.5. P.163-180.

* * * * *

THE INVESTIGATION OF STRUCTURAL DISORDERING BY METHODS OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

S.A.Koviazina, L.A.Perelaeva, I. A.Leonidov, E.G.Vovkotrub, V.N.Strekalovsky

This work is devoted to the investigation of defect structure in pyrochlore oxides $Gd_{2-x}Ca_xTi_2O_{7-x/2}$ by InfraRed and Raman spectroscopy.

Метод линеаризации в инструментальной титриметрии

Б.М.Марьянов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. 167 с.

В монографии систематизирован и обобщен хемометрический подход к оцениванию параметров титрования (точек эквивалентности, произведений растворимости, констант ионизации, констант устойчивости и других, имеющих аналитическое значение величин), основанный на линейной анаморфозе гиперболических, логарифмических и биологарифмических кривых волюмометрического титрования, а также логарифмических кривых осадительного кулонометрического титрования. Приведены математические модели процессов титрования по реакциям ассоциации ионов и окислительно-восстановительным реакциям, в том числе кривых дифференцированного осадительного титрования двух и более ионов разного сорта при их совместном присутствии, кривых титрования смесей кислот различной силы, многопротонных кислот и простых амальгам металлов. Описаны алгоритмы счета параметров титрования с использованием аппарата линейного регрессионного анализа, даны примеры их оценивания при помощи альтернативного конфлюентного анализа, приведены тексты компьютерных Pascal-программ, реализующих вычислительные алгоритмы метода линеаризации.

Книга предназначена для химиков-аналитиков; будет полезна также преподавателям вузов, аспирантам и студентам, специализирующихся в области аналитической химии.

Заявки просим направлять по адресу:
634029, г.Томск, ул.Никитина, 4. Издательство ТГУ.