

УДК 541.45:541.123.2

Т. Ф. ЛИМАРЬ, Т. П. МАЙДУКОВА, Л. П. МУДРОЛЮБОВА,  
В. Г. ПРОХВАТЦЛОВ

## ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$ И ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Первоначально твердые растворы получали высокотемпературным синтезом из механических смесей алюмината лантана и титаната кальция, которые, в свою очередь, были получены из окислов лантана и алюминия при  $1480^\circ\text{C}$  и двуокиси титана и карбоната кальция при  $1250^\circ\text{C}$ . При этом в системе  $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$  образовывались ограниченные области твердых растворов с максимальной концентрацией  $\text{LaAlO}_3$  до 50% в  $\text{CaTiO}_3$  и до 10%  $\text{CaTiO}_3$  в  $\text{LaAlO}_3$ . Температура синтеза указанных твердых растворов была очень высока ( $1550^\circ\text{C}$ ).

Разработка метода совместного осаждения труднорастворимых соединений лантана, титана, алюминия, кальция с их последующей прокалкой [1] позволила снизить температуру синтеза твердых растворов на  $400-500^\circ\text{C}$ .

Цель настоящей работы заключалась в изучении условий образования твердых растворов  $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$  из осадков совместно осажденных соединений во всем диапазоне концентраций от 0 до 100%. Методика получения осадка совместно осажденных соединений описана в [2]. Все условия осаждения оставались постоянными, изменяли лишь соотношение лантана, алюминия, титана и кальция в смеси исходных растворов. Соотношение их рассчитывали на получение образцов, состав которых (после прокалки осадков) показан в таблице. Влажные осадки совместно осажденных соединений помещали в холодную камерную печь, нагревали со скоростью  $\sim 250$  град/ч до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 5 ч. Высота слоя продукта при прокалке составляла  $\sim 2$  см. Продукты разложения при каждой температуре подвергали рентгенографическим исследованиям на рентгеновском дифрактометре УРС-50НМ; применяли излучение  $\text{Cu } K_\alpha$  с фильтром Ni.

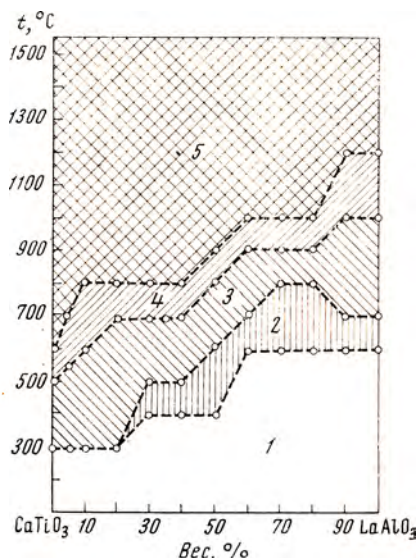


Рис. 1. Зависимость фазового состава от температуры нагрева совместно осажденных осадков

1 — рентгенсаморфные осадки, 2 — кристаллическая фаза с неизвестной структурой +1; 3 — слабо выраженная кристаллическая структура типа перовскита; 4 — твердые растворы  $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$  с несовершенной решеткой типа перовскита; 5 — твердые растворы  $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$  с хорошо сформированной решеткой типа перовскита

Результаты рентгенофазовых исследований позволили построить диаграмму, показывающую последовательность образования фаз при нагревании совместно осажденных осадков (рис. 1).

Таким образом, при термическом разложении совместно осажденных соединений лантана, алюминия, кальция и титана образуется непрерывный ряд твердых растворов  $(\text{La}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$  уже при  $700\text{--}1200^\circ\text{C}$  (в зависимости от содержания  $\text{LaAlO}_3$ ), в то время как при прокалке меха-

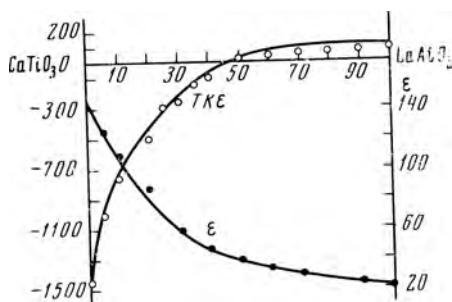


Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента от состава твердых растворов  $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ , полученных методом совместного осаждения

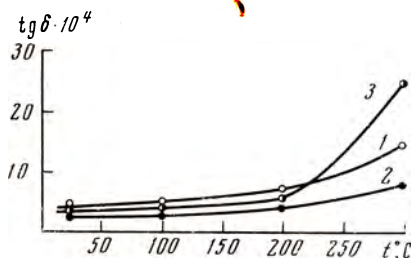


Рис. 3. Температурная зависимость  $\text{tg } \delta$  твердых растворов  $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$  с разным содержанием  $\text{LaAlO}_3$   
1 — 10%, 2 — 50%, 3 — 90%

нической смеси алюмината лантана и титаната кальция двухфазная область сохраняется вплоть до  $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$  для составов, лежащих между 50—90% алюмината лантана.

Следует отметить, что более чувствительный фазовый химический анализ, основанный на избирательном растворении непрореагировавшей окиси лантана в уксусной кислоте, обнаруживает ее присутствие не только в промежуточных продуктах термического разложения совместно осаж-

#### Химический состав полученных образцов (после прокалки при $1200^\circ\text{C}$ )

| Состав, вес. %   |                  | Содержание окислов, вес. % |                         |              |                |
|------------------|------------------|----------------------------|-------------------------|--------------|----------------|
| $\text{LaAlO}_3$ | $\text{CaTiO}_3$ | $\text{La}_2\text{O}_3$    | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{TiO}_2$ |
| 0                | 100              | —                          | —                       | 41,24        | 58,76          |
| 5                | 95               | 3,81                       | 1,19                    | 39,13        | 55,92          |
| 10               | 90               | 7,61                       | 2,33                    | 37,10        | 52,88          |
| 15               | 85               | 11,42                      | 3,57                    | 35,06        | 49,95          |
| 20               | 80               | 15,21                      | 4,76                    | 32,97        | 47,00          |
| 30               | 70               | 22,83                      | 7,14                    | 28,86        | 41,12          |
| 40               | 60               | 30,24                      | 9,53                    | 24,75        | 35,25          |
| 50               | 50               | 38,05                      | 11,92                   | 20,61        | 29,37          |
| 60               | 40               | 45,69                      | 14,29                   | 16,48        | 23,50          |
| 70               | 30               | 53,31                      | 16,69                   | 12,36        | 17,62          |
| 80               | 20               | 60,93                      | 19,08                   | 8,24         | 11,75          |
| 90               | 10               | 68,51                      | 21,44                   | 4,12         | 5,87           |
| 100              | 0                | 76,16                      | 23,84                   | —            | —              |

денных соединений, но и в осадках, которые, согласно рентгенофазовому анализу, имеют хорошо сформированную решетку твердого раствора типа перовскита. Однако количество свободной  $\text{La}_2\text{O}_3$  в последних не превышает 1%.

Температура спекания твердых растворов  $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ , полученных по методу совместного осаждения, значительно выше температуры их образования и составляет (в присутствии минерализатора)  $1350\text{--}1400^\circ\text{C}$  для составов с содержанием  $\text{LaAlO}_3$  до 60%. Дальнейшее увели-

чение содержания алюмината лантана в твердом растворе приводит к повышению его температуры спекания и для состава с содержанием 90% алюмината лантана составляет  $1500 - 1550^\circ \text{C}$ .

Зависимость диэлектрической проницаемости и ее температурного коэффициента от состава твердых растворов системы  $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$ , полученных методом совместного осаждения, представлена на рис. 2. Тангенс угла диэлектрических потерь практически одинаков для всей области концентраций и составляет  $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ , при этом очень незначительно меняется с повышением температуры до  $300^\circ \text{C}$  (рис. 3) и существенно отличается от  $\text{tg } \delta$  образцов, полученных спеканием смеси окислов исходных компонентов. Уменьшение  $\text{tg } \delta$  при повышенных температурах твердого раствора, полученного методом совместного осаждения, можно объяснить его однородностью и отсутствием фазы  $\text{CaTiO}_3$ , небольшие количества которой наблюдаем вплоть до очень высоких температур обжига у образцов, приготовленных из смеси окислов.

### ВЫВОДЫ

На основании данных рентгенофазового анализа построена диаграмма системы  $\text{LaAlO}_3 - \text{CaTiO}_3$ , показывающая изменение фазового состава при нагревании совместно осажденных осадков.

Изучены свойства керамики, спеченной из порошков твердых растворов  $(\text{Ca}, \text{La})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$ . Диэлектрическая проницаемость в зависимости от содержания  $\text{LaAlO}_3$  изменяется от 125 до 25, а температурный коэффициент диэлектрической проницаемости — от  $-1000 \cdot 10^{-6}$  до  $90 \cdot 10^{-6} \text{ eд/град}$ . Тангенс угла диэлектрических потерь практически одинаков для всей области концентраций и составляет  $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4}$ , при повышении температуры до  $300^\circ \text{C}$  он изменяется незначительно.

### Литература

1. Н. А. Година, Т. Ф. Лимарь, Т. П. Майдукова, Л. П. Мудролюбова, И. Д. Фридберг. Авт. свид. № 192050 (опубликовано 26.I.1967, бюл. № 4).
2. Т. Ф. Лимарь, Т. П. Майдукова, Л. П. Мудролюбова, И. Д. Фридберг. Стекло и керамика, № 9, 24 (1967).

Поступила  
4 марта 1968 г.