

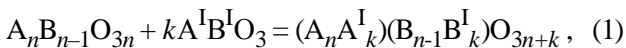
Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський

НОВІ ШАРУВАТІ СПОЛУКИ ТИПУ $A_nB_{n-1}O_{3n}$ У СИСТЕМАХ $A^{\text{II}}_5B^{\text{V}}_4O_{15}—ABO_3$

Досліджено можливість синтезу та проаналізовано критерії утворення сполук типу $A_6B_5O_{18}$ із шаруватою перовскітоподібною структурою в 18 системах типу $A^{\text{II}}_5B^{\text{V}}_4O_{15}—ABO_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Ba, Sr, A} = \text{Na, K, Ba, Sr, La, B}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta, B} = \text{Sn, Zr, Ga, Fe, Sc, In}$). Синтезовано чотири нові потрійні п'ятишарові сполуки складу $Ba_6B^{\text{V}}_4SnO_{18}$ ($B^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ та $Ba_5KNb_5O_{18}$.

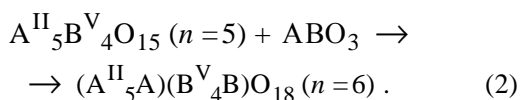
ВСТУП. Прогрес сучасної техніки неможливий без створення нових функціональних матеріалів з особливими електрофізичними властивостями та підвищеними характеристиками. Особливості будови шаруватої перовскітоподібної структури (ШПС) оксидних сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n=6$ (присутність двовимірних блоків структури типу перовскіту товщиною в 5 шарів октаедрів BO_6 , які розділені шаром вакантних октаедрів $\bullet O_6$) обумовлюють наявність у них комплексу властивостей, які представляють інтерес для сучасної мікрохвильової техніки [1–8]. Проте на сьогодні чисельність шаруватих сполук $A_6B_5O_{18}$ обмежена, що в поєднанні із недостатністю даних щодо особливостей їх будови суттєво утруднює встановлення для них взаємозв'язків склад—будова—властивість.

З кристалохімічної точки зору утворення нових сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ можна розглядати як “дорощування” числа шарів октаедрів BO_6 у перовскітоподібному блоці сполуки $A_nB_{n-1}O_{3n}$ перовскітом складу $A^{\text{I}}B^{\text{I}}O_3$ за рівнянням:



у результаті чого утворюється нова ШПС, перовскітоподібні блоки якої містять на k шарів октаедрів BO_6 більше, ніж вихідна сполука $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Мета роботи — встановлення можливості одержання і критеріїв утворення нових п'ятишарових сполук загального складу $(A^{\text{II}}_5A)(B^{\text{V}}_4B)O_{18}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ba, Sr, A} = \text{Na, K, Ba, Sr, La, B}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta, B} = \text{Sn, Zr, Ga, Fe, Sc, In}$), що описується рівнянням:



ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез полікристалічних зразків систем $Ba_5B^{\text{V}}_4O_{15}—A^{\text{I}}B^{\text{I}}O_3$ ($A^{\text{I}} = \text{Na, K, B}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$), $Ba_5B^{\text{V}}_4O_{15}—A^{\text{III}}B^{\text{III}}O_3$ ($A^{\text{III}} = \text{La, B}^{\text{III}} = \text{Ga, Sc, In, B}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$) проводили за керамічною технологією з попередньо одержаних прекурсорів. Прекурсори $Ba_5B^{\text{V}}_4O_{15}$ ($B^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$) одержували термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК), $LaScO_3$, $LaInO_3$ — термообробкою спільноосаджених гідроксидів. Прекурсори $A^{\text{I}}B^{\text{I}}O_3$ ($A^{\text{I}} = \text{Na, K, B}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$) та $LaGaO_3$ отримували за керамічною технологією. Полікристалічні зразки систем $Ba_5B^{\text{V}}_4O_{15}—LaFeO_3$ ($B^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$) синтезували термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів.

Рентгенівські дослідження полікристалічних зразків здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α_1} -випромінювання). Дифрактограми нових сполук знімали в дискретному режимі (крок сканування 0.03° , експозиція в точці 5 с). Управління процесом зйомки, збором інформації та обробка дифрактограм виконані з використанням апаратно-програмного комплексу [9].

Результати рентгенівських досліджень послідовно термообробленої в інтервалі температур $870—1570$ К (крок 100 К, $\tau=2$ год, з проміжними перетираннями після кожної стадії термообробки) механічної еквімолярної шихти сполук $Ba_5B^{\text{V}}_4O_{15}$ та $A^{\text{I}}B^{\text{I}}O_3$ ($A^{\text{I}} = \text{Na, K, B}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$) (табл. 1) показали, що при такому типі “дорощування” утворюється лише одна п'ятишарова сполука складу $Ba_5KNb_5O_{18}$.

Після термообробки механічної суміші $Ba_5Nb_4O_{15} + KNbO_3$ при $870, 970$ та 1170 К фазовий склад шихти залишався незмінним. Термообробка при 1270 К на протязі 2 год приводить до утворення багатофазної системи. Її ос-

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад продуктів термообробки у системах $A_5B_4O_{15}-A^I B^I O_3$

Валовий склад	Фазовий склад
	$Ba_5B^V_4O_{15} + A^I B^I O_3$ ($A^I = Na, K, B^V = Nb, Ta$)
$Ba_5KNb_5O_{18}$	Нова індивідуальна сполука з п'ятишаровою ШПС $Ba_5KNb_5O_{18}$
$Ba_5K Ta_5O_{18}$	Фаза на основі $Ba_5Ta_4O_{15}$ + фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи (на основі $Ba_2K Ta_5O_{15}$)
$Ba_5NaNb_5O_{18}$	Фаза на основі $Ba_5Nb_4O_{15}$ + фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи + фаза зі структурою типу ПС
$Ba_5NaTa_5O_{18}$	Фаза зі структурою ПС (на основі $Ba(Na_{0,25}Ta_{0,75})O_3$) + фаза на основі $Ba_5Ta_4O_{15}$ + фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи (на основі $Ba_2NaTa_5O_{15}$)
	$A^{II}_5B^V_4O_{15} - A^{II}B^{IV}O_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^{IV} = Sn, Zr, B^V = Nb, Ta$)
$Ba_6Nb_4SnO_{18}$	Нова індивідуальна сполука з п'ятишаровою ШПС $Ba_6Nb_4SnO_{18}$
$Sr_6Nb_4SnO_{18}$	Нова індивідуальна сполука з п'ятишаровою ШПС $Sr_6Nb_4SnO_{18}$
$Ba_6Ta_4SnO_{18}$	Нова індивідуальна сполука з п'ятишаровою ШПС $Ba_6Ta_4SnO_{18}$
$Sr_6Ta_4SnO_{18}$	Фаза зі структурою типу ПС + домішки фаз
$Ba_6B^V_4ZrO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$)	Фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи + фаза на основі $Ba_5B^V_4O_{15}$
	$Ba_5B^V_4O_{15} - A^{III}B^{III}O_3$ ($A^{III} = La, B^{III} = Ga, Fe, Sc, In, B^V = Nb, Ta$)
$Ba_5LaGaNb_4O_{18}$	Фаза на основі $Ba_5Nb_4O_{15}$ + домішка фази зі структурою тетрагональної бронзи
$Ba_5LaGaTa_4O_{18}$	Фаза на основі $Ba_5Ta_4O_{15}$ + фаза зі структурою тетрагональної бронзи
$Ba_5LaB^{III}B^V_4O_{18}$ ($B^{III} = Fe, Sc, In, B^V = Nb, Ta$)	Фаза на основі $Ba_5B^V_4O_{15}$ + фаза зі структурою типу ПС + фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи

Примітка. На першому місці вказана основна фаза, решта — в порядку зменшення їх вмісту.

новною фазою є сполука складу $Ba_5KNb_5O_{18}$, а також присутні домішки $Ba_5Nb_4O_{15}$, $KNbO_3$ та фази зі структурою типу тетрагональної бронзи. Підвищення температури термообробки до 1370 К (2 год) веде до утворення п'ятишарового ніобату барію калію $Ba_5KNb_5O_{18}$, який містить слідові кількості ($\ll 5\%$) фази зі структурою типу тетрагональної бронзи. Термообробка $Ba_5KNb_5O_{18}$ при 1470 К (2 год) викликає його розклад на фазу зі структурою типу $Ba_5Nb_4O_{15}$ + домішки фази зі структурою тетрагональної бронзи типу $Ba_2KNb_5O_{15}$ та неідентифікованих фаз. Слід окремо відзначити, що $Ba_5KNb_5O_{18}$ є першою індивідуальною шаруватою сполукою типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з атомами лужного елемента в ШПС.

Продукти термообробки зразків еквімолярної шихти решти досліджуваних систем типу $Ba_5B^V_4O_{15} + A^I B^I O_3$ неодноразові і містять фазу

на основі вихідної сполуки $Ba_5B^V_4O_{15}$ та фази зі структурами типу тетрагональної бронзи та перовскіту (табл. 1).

Дані рентгенівських досліджень продуктів термообробки (1570—1670 К, $\tau = 2$ год) шихти СОГК із співвідношенням $A^{II} : B^V : B^{IV} = 6:4:1$ ($A^{II} = Ba, Sr, B^{IV} = Sn, Zr, B^V = Nb, Ta$) показали утворення трьох нових (табл. 1) індивідуальних сполук з п'ятишаровою ШПС: $Ba_6Nb_4SnO_{18}$, $Ba_6Ta_4SnO_{18}$ та $Sr_6Nb_4SnO_{18}$, які є першими олововмісними п'ятишаровими сполуками типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Замість очікуваних п'ятишарових сполук складу $Ba_6Nb_4ZrO_{18}$ та $Ba_6Ta_4ZrO_{18}$ утворюються багатофазні зразки, основними компонентами яких є фаза зі структурою тетрагональної бронзи та фаза на основі вихідної сполуки $Ba_5B^V_4O_{15}$ ($B^V = Nb, Ta$). А замість очікуваної п'ятишарової сполуки $Sr_6Ta_4SnO_{18}$ утворюється фа-

за зі структурою типу перовскіту.

Результати рентгенівських досліджень прожарених зразків еквімолярних механічних сумішей $Ba_5B^V_4O_{15} + LaB^{III}O_3$ ($B^{III} = Ga, Sc, In, B^V = Nb, Ta$, кінцеві температури термообробки 1570—1670 K) і шихти СОГК із співвідношеннями $Ba : La : Fe : B^V = 5 : 1 : 1 : 4$ ($T = 1570$ K) показали відсутність реалізації такого типу “дорощування” числа шарів у перовскітоподібних блоках чотиришарових сполук $Ba_5B^V_4O_{15}$ ($B^V = Nb, Ta$) перовскітами $LaB^{III}O_3$ ($B^{III} = Ga, Fe, Sc, In$) (табл. 1). Багатофазні зразки зазначених систем складаються з основної фази на основі вихідної сполуки $Ba_5B^V_4O_{15}$, а також фаз зі структурами тетрагональної бронзи та перовскіту.

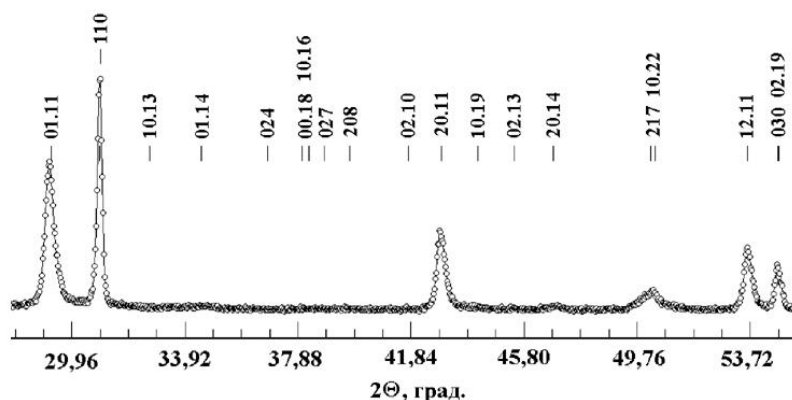
Дифрактограми $Ba_6B^V_4SnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ та $Ba_5KNb_5O_{18}$ проіндексовано в тригональній сингонії, а аналіз погасань відбиттів і особливості будови ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n=6$ (чергування шарів AO_3 по типу $(gkkk_2)_3$ [10]), вказує на належність ШПС цих сполук до центросиметричної просторової групи $R\bar{3}m$. Значення параметрів елементарної комірки зазначених сполук наведені в табл. 2, а результати індексування дифрактограм — в табл. 3 та на рисунку.

Т а б л и ц я 2

Періоди кристалічних ґраток (нм) нових сполук типу $A_6B_5O_{18}$ (пр.гр. $R\bar{3}m$)

Сполука	Періоди кристалічної ґратки
$Ba_5KNb_5O_{18}$	$a = 0.57840(7), c = 4.2532(5)$
$Ba_6Ta_4SnO_{18}$	$a = 0.5798(1), c = 4.263(1)$
$Ba_6Nb_4SnO_{18}$	$a = 0.58021(3), c = 4.2553(3)$
$Sr_6Nb_4SnO_{18}$	$a = 0.5661(1), c = 4.186(1)$

Аналіз табл. 1 та даних про раніше синтезовані сполуки типу $A_6B_5O_{18}$ з ШПС [1, 10] дозволив визначити деякі кристалохімічні умови їх одержання. Зокрема, встановлено, що умовами, які сприяють утворенню нових сполук типу $(A^{II}_5A)(B^V_4B)O_{18}$ ($n=6$) шляхом “дорощування” числа шарів у перовскітоподібному блоці сполук $A^{II}_5B^V_4O_{15}$ ($n=5$) перовскітом ABO_3 за



Фрагмент дифракційного спектру порошку $Ba_6Ta_4SnO_{18}$.

рівнянням (2), є: однотипність атомів типу А в сполуці $A^{II}_5B^V_4O_{15}$ ($n=5$) та перовскіті ABO_3 ; у випадку різнотипності атомів типу А розмір атома типу А в перовскіті повинен бути не меншим за розмір атома типу А в сполуці $A^{II}_5B^V_4O_{15}$ ($n=5$).

Невиконання останньої умови приводить до утворення в більшості випадків двохфазних систем, в яких співіснують фаза із ШПС на основі вихідної сполуки $A^{II}_5B^V_4O_{15}$ ($n=5$) та фаза зі структурою типу тетрагональної бронзи.

Необхідними геометричними умовами утворення ШПС $(A^{II}_5A)(B^V_4B)O_{18}$ ($n=6$) за рівнянням (2) є співрозмірність в площині XY перовскітоподібного блоку ШПС $A^{II}_5B^V_4O_{15}$ ($n=5$) з перовскітним блоком ABO_3 та виконання критерію Гольдшміда ($\Delta R < \sim 15\%$). Нами було проведене співставлення величин розрахункових значень періоду a недеформованої кубічної ґратки перовскіту ABO_3 та гіпотетичного періоду a^* перовскітоподібного блоку $Ba_5B^V_4O_{15}$. Для розрахунку величин a_{ABO_3} і $a^*_{Ba_5B^V_4O_{15}}$ використано емпіричне рівняння:

$$a_{ПС} = 1.33R_{B_{VI}} + 0.60R_{B_{VIII}} + 0.236 \text{ нм}$$

($R_{B_{VI}}$ і $R_{A_{VIII}}$ — ефективні іонні радіуси катіонів В і А з координаційними числами 6 і 8 відповідно [12]), яке дозволяє розраховувати періоди кристалічної ґратки кубічного перовскіту з точністю 0.5 %.

Аналіз одержаних даних показав, що інтервал співрозмірності ($|a^*_{Ba_5B^V_4O_{15}} - a_{ABO_3}|$) при “дорощуванні” перовскітами ABO_3 п’ятого шару октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному блоці $Ba_5B^V_4O_{15}$

Т а б л и ц я 3

Фрагменти результатів розрахунку дифрактограм $Ba_6Nb_4SnO_{18}$, $Ba_5KNb_5O_{18}$ та $Sr_6Nb_4SnO_{18}$

$Ba_6Nb_4SnO_{18}$				$Ba_5KNb_5O_{18}$				$Sr_6Nb_4SnO_{18}$			
$d_{розр}$	$d_{експ}$	I	hkl	$d_{розр}$	$d_{експ}$	I	hkl	$d_{розр}$	$d_{експ}$	I	hkl
нм				нм				нм			
0.32473	0.32468	5	10.10	0.36458	0.36489	31	018	0.37913	0.37911	34	107
0.30653	0.30666	1000	01.11	0.35444	—	1	00.12	0.35776	0.35852	13	018
0.29010	0.29034	888	110	0.32421	0.33630	5	10.10	0.34885	—	1	00.12
0.28422	0.28430	7	113	0.30608	0.30627	1000	01.11	0.31835	—	1	10.10
0.28369	”	”	00.15	0.28920	0.28930	585	110	0.30062	0.29985	1000	01.11
0.27427	0.27475	4	10.13	0.28355	0.28347	8	00.15	0.28304	0.28446	868	110
0.26851	—	1	116	0.28336	”	”	113	0.27908	0.27988	34	00.15
0.26007	0.26019	26	01.14	0.27392	0.27392	10	10.13	0.27739	”	”	113
0.25080	0.25074	4	021	0.26777	—	1	116	0.26915	—	1	10.13
0.24950	”	”	202	0.25976	0.25969	32	01.14	0.26228	—	1	116
0.24727	—	1	119	0.25002	—	1	021	0.25528	—	1	01.14
0.24451	0.24454	15	024	0.24874	—	1	202	0.24470	—	1	021
0.24096	0.24090	5	205	0.24668	—	1	119	0.24346	—	1	202
0.23641	0.23641	39	00.18	0.24378	0.24378	9	024	0.24179	0.24158	16	119
0.23506	”	”	10.16	0.24026	—	1	205	0.23866	—	1	024
0.23219	0.23229	59	027	0.23629	0.23621	35	00.18	0.23525	—	1	205
0.22717	0.22727	15	208	0.23481	”	”	10.16	0.23257	0.23053	17	00.18
0.22454	—	1	11.12	0.23155	0.23154	44	027	0.23082	”	”	10.16
0.22405	—	1	01.17	0.22657	0.22647	14	208	0.22681	0.22705	17	027
0.21634	0.21635	5	02.10	0.22407	0.22400	5	11.12	0.22197	—	1	208
0.21070	0.21069	553	20.11	0.22382	”	”	01.17	0.22005	—	1	01.17
0.20456	0.20449	19	10.19	0.21582	0.21513	9	02.10	0.21980	—	1	11.12
0.20283	—	1	11.15	0.21021	0.21020	411	20.11	0.21153	—	1	02.10
0.20263	—	1	00.21	0.20437	0.20440	29	10.19	0.20607	0.20593	502	20.11
0.19930	—	1	02.13	0.20254	”	”	00.21	0.20097	0.20106	23	10.19
0.19592	—	1	01.20	0.20247	”	”	11.15	0.19935	0.19874	39	00.21
0.19365	0.19378	44	20.14	0.19887	0.19854	10	02.13	0.19873	”	”	11.15
1.8973	—	1	211					0.19504	—	1	02.13

є досить вузьким і складає 0—0.007 нм.

Слід відзначити відносно незначну (у порівнянні з іншими сімействами оксидних сполук із ШПС [1]) чисельність товстоблочних ($n \geq 5$) сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ із ШПС. Найбільш вірогідною причиною вузького інтервалу співрозмірності для реакції (1) є, очевидно, дефектність В-позиції ШПС сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, яка суттєво її дестабілізує.

Потрібно підкреслити, що геометричні умови є необхідними, але недостатніми для утво-

рення шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$. Зокрема, відсутність $Sr_6Ta_4SnO_{18}$, Ba_5KTaO_{18} (хоча відповідні Nb-вмісні аналоги $Sr_6Nb_4SnO_{18}$, Ba_5KNbO_{18} існують) свідчить про суттєвий вплив також будови електронних оболонок іонів. Певний вплив на стабільність сполук $(AA^I)_n(B,V^I)_{n-1}O_{3n}$ буде вносити характер розподілу різнотипних атомів в А- і В-позиціях їх ШПС.

Таким чином, результати досліджень 18 систем типу $A^II_5B^V_4O_{15}-ABO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, A = Na, K, Ba, Sr, La, B^V = Nb, Ta, B = Sn, Zr, Ga, Fe,$

Sc, In) дозволили визначити критерії одержання сполук типу $A_6B_5O_{18}$ із ШПС шляхом дорощування числа шарів октаєдрів BO_6 у перовскітоподібному блоці та синтезувати чотири нові потрійні п'ятишарові сполуки складу $Ba_6B^V_4SnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$, $Ba_5KNb_5O_{18}$.

РЕЗЮМЕ. Исследована возможность синтеза и проанализированы критерии образования соединений типа $A_6B_5O_{18}$ со слоистой перовскитоподобной структурой в 18 системах типа $A^{II}_5B^V_4O_{15}-ABO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, A = Na, K, Ba, Sr, La, B^V = Nb, Ta, B = Sn, Zr, Ga, Fe, Sc, In$). Синтезированы четыре новые тройные пятислойные соединения состава $Ba_6B^V_4SnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ и $Ba_5KNb_5O_{18}$.

SUMMARY. The capability of synthesis of compounds $A_6B_5O_{18}$ -type with layered perovskite-like structure in 18 systems type $A^{II}_5B^V_4O_{15}-ABO_3$ ($A^{II} = Ba, Sr, A = Na, K, Ba, Sr, La, B^V = Nb, Ta, B = Sn, Zr, Ga, Fe, Sc, In$) is investigated and criteria of formation these compounds are analyzed. Four new ternary five-layer compounds $Ba_6B^V_4SnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$), $Sr_6Nb_4SnO_{18}$ and $Ba_5KNb_5O_{18}$ are synthesized.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

ЛІТЕРАТУРА

1. *Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K.* // *Progr. Sol. St. Chem.* -2008. -**36**, № 4. -P. 253—387.
2. *Fang L., Chen L., Zhang H. et al.* // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* -2005. -**16**, № 3. -P. 149—151.
3. *Schaak R.E., Mallouk T.E.* // *Chem. Mater.* -2002. -**14**, № 4. -P. 1455—1471.
4. *Fang L., Zhang H., Chen L. et al.* // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* -2005. -**16**, № 1. -P. 43—46.
5. *Kamba S., Petzelt J., Buixaderas E. et al.* // *J. Appl. Phys.* -2001. -**89**, № 7. -P. 3900—3906.
6. *Zhang H., Fang L., Dronskowski R. et al.* // *J. Sol. St. Chem.* -2004. -**177**, № 11. -P. 4007—4012.
7. *Fang L., Zhang H., Yuan R.Z., Dronskowski R.* // *J. Mater. Sci.* -2004. -**39**, № 23. -P. 7093—7095.
8. *Zhang H., Fang L., Su H.* // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* -2009. -**20**, № 8. -P. 741—744.
9. *Марків В.Я., Белявіна Н.М.* // Тез. доп. II міжнарод. конф. "КФМ 97". - Львів. -1997. -С. 260—261.
10. *Абакумов А.М., Антипов Е.В., Ковба Л.М. и др.* // *Успехи химии.* -1995. -**64**, № 8. -С. 769—780.
11. *Armstrong R.A., Newnham R.E.* // *Mat. Res. Bull.* -1972. -**7**, № 10. -P. 1025—1034.
12. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr.* -1976. -**A32**. -P. 751—767.

Надійшла 26.09.2012