

УДК 546.431'882'883'814

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, В.В.Чумак
**ОСОБЛИВОСТІ МЕХАНІЗМІВ УТВОРЕННЯ СПОЛУК ТИПУ $Va_nV_{n-1}O_{3n}$ ($V = Nb, Ta, Sn$,
 $n = 5, 6$) ІЗ СИСТЕМ СПІЛЬНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИКАРБОНАТІВ**

Визначено умови і послідовності фазових перетворень при синтезі шаруватих перовскітоподібних сполук сімейства $A_nV_{n-1}O_{3n}$ ($A = Ba, V = Nb, Ta, Sn, n = 5, 6$) із систем спільноосаджених гідроксикарбонатів. Встановлено, що механізми формування їх шаруватої структури є двостадійними і включають стадії утворення проміжного дефектного перовскіту та його структурної перебудови в шарувату перовскітоподібну структуру.

ВСТУП. Підвищена увага до сполук типу $A_nV_{n-1}O_{3n}$ ($A = Ba, Sr, La, Nd; V = Nb, Ta, Ti, Zr, n = 6$) із шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) викликана наявністю у керамік на їх основі комплексу діелектричних характеристик, які відповідають вимогам сучасної мікрохвильової техніки [1—4].

Одним із найбільш перспективних методів синтезу сполук типу $A_nV_{n-1}O_{3n}$ є енергозберігаючий метод синтезу із систем спільноосаджених компонентів, який дозволяє отримувати стехіометричні високоомогенні матеріали при відносно низьких температурах та забезпечує відтворюваність їх властивостей. На відміну від детально досліджених механізмів хімічного синтезу шаруватих титанатів $A^{II}La_4Ti_{n-1}O_{3n}$ ($A^{II} = Ca, Sr, n = 4—6$), $La_nTi_3V_{n-4}^{III}O_{3n}$ ($V^{III} = Fe, Sc, In, n = 5$) [5, 6] особливості формування ШПС багатшарових ($n > 4$) сполук типу $Va_nV_{n-1}O_{3n}$ із систем спільноосаджених компонентів досі невідомі.

Мета даної роботи — дослідження закономірностей і умов утворення шаруватих сполук типу $Va_nV_{n-1}O_{3n}$ ($V = Nb, Ta, Sn$) з різною ($n = 5$ та 6) товщиною перовскітоподібних блоків із систем спільноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК).

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Використовували водні розчини $Va(N-O_3)_2$ і $SnCl_4$ марок х.ч. та метанольні розчини $NbCl_5, TaCl_5$ марок ос.ч. Осади СОГК одержували шляхом введення суміші розчинів солей в амонійно-карбонатний буферний розчин з $pH \approx 8.5$. Рентгенографічні дослідження полікристалічних зразків проведені на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK $_{\alpha}$ -випромінювання з Ni-фільтром).

Термогравіметричні дослідження повітряно-сухих зразків СОГК проведені на дериватографі Q-1500 (еталон — Al_2O_3 , швидкість нагріву 10 град/хв).

Результати термогравіметричного дослідження зразків повітряно-сухих шихт СОГК із співвідношеннями $Va : V^V = 5:4$ та $Va : V^V : Sn = 6:4:1$ ($V^V = Nb, Ta$) показали наявність лише одного ендотермічного ефекту з максимумом в інтервалі температур 400—440 К, який супроводжується втратою маси і обумовлений одностадійним видаленням води.

Крім зазначеного ефекту, на дериватограмах шихти СОГК спостерігається також інтенсивна втрата маси зразків при $T > \sim 1020$ К, що обумовлена розкладом карбонатної компоненти СОГК. Відсутність на дериватограмах чітких екзотермічних ефектів, які супроводжують кристалізацію продукту, свідчить про те, що взаємодія компонентів у шихті СОГК Va, V^V та Sn ($V^V = Nb, Ta$) носить „невибуховий”, поступовий характер.

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870—1370 К зразків СОГК із співвідношенням $Va : V^V = 5:4$ ($V^V = Nb, Ta$) (табл. 1, схеми 1, 2) показали, що утворення ніобатів і танталатів $Va_5V^V_4O_{15}$ відбувається лише за двостадійним механізмом, який включає утворення із шихти СОГК однофазного дефектного перовскіту складу $(VaV^V_{0.8} \bullet_{0.2}O_3)$ та наступну перебудову його структури шляхом упорядкування розташування катіонів і оксигенних дефектів. Слід відзначити меншу температуру початку розкладу дефектного перовскіту $VaNb_{0.8} \bullet_{0.2}O_3$ (у по-

© Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, В.В.Полубінський, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, В.В.Чумак, 2013

Т а б л и ц я 1

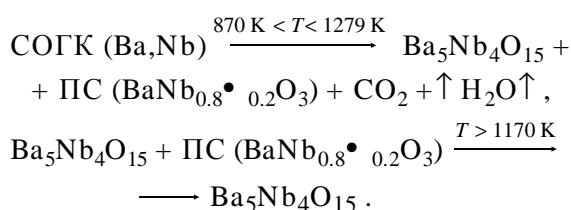
Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau = 2$ год) термообробки СОГК із співвідношеннями $\text{Ba} : \text{B}^{\text{V}} = 5:4$ і $\text{Ba} : \text{B}^{\text{V}} : \text{Sn} = 6:4:1$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) та періоди кристалічної ґратки утворених фаз

T, K	Фазовий склад* і періоди кристалічної ґратки, нм	
	$\text{Ba} : \text{Nb} = 5:4$	$\text{Ba} : \text{Ta} = 5:4$
870	BaCO_3	BaCO_3
970	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5786(7)$, $c = 1.172(3)$) + ПС ($a = 0.423(9)$)	ПС ($a = 0.4116(2)$)
1020	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5796(3)$, $c = 1.172(2)$) + домішка ПС	ПС ($a = 0.4108(3)$) + домішка $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$
1070	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5794(3)$, $c = 1.170(2)$) + домішка ПС	ПС ($a = 0.4101(3)$) + домішка $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$
1120	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5792(3)$, $c = 1.1720(4)$) + домішка ПС	$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5786(4)$, $c = 1.174(2)$) + ПС ($a = 0.4112(8)$)
1170	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5791(2)$, $c = 1.1739(8)$) + домішка ПС	$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5787(3)$, $c = 1.173(1)$) + домішка ПС ($a = 0.4111(9)$)
1270	$\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5802(3)$, $c = 1.1788(9)$)	$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($a = 0.5799(5)$, $c = 1.179(1)$)
	$\text{Ba} : \text{Nb} : \text{Sn} = 6:4:1$	$\text{Ba} : \text{Ta} : \text{Sn} = 6:4:1$
870	BaCO_3	BaCO_3
970	ПС ($a = 0.4120(6)$)	ПС ($a = 0.4114(2)$)
1070	ПС ($a = 0.4123(3)$)	ПС ($a = 0.4113(4)$)
1170	ПС ($a = 0.4113(7)$) + домішка $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$	ПС ($a = 0.4113(4)$)
1220	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5807(4)$, $c = 4.285(14)$) + домішка ПС ($a = 0.4143(8)$)	ПС ($a = 0.4120(5)$)
1270	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5805(3)$, $c = 4.273(4)$)	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5798(3)$, $c = 4.299(3)$) + ПС ($a = 0.4137(8)$)
1370	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5804(2)$, $c = 4.266(2)$)	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5800(2)$, $c = 4.284(3)$) + домішка ПС ($a = 0.4142$)
1470	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5807(2)$, $c = 4.257(1)$)	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5805(2)$, $c = 4.280(2)$) + сліди ПС ($a = 0.413$)
1570	$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5805(2)$, $c = 4.257(1)$)	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($a = 0.5804(2)$, $c = 4.270(2)$)

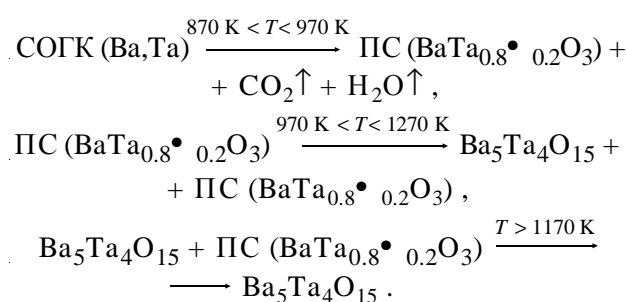
* На першому місці вказана основна фаза, інші — в порядку зменшення їх вмісту, ПС — перовскіт.

рівнянні із $\text{BaTa}_{0.8} \bullet_{0.2}\text{O}_3$), хоча кінцеві температури утворення $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ та $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ близькі і лежать в інтервалі температур $1170 < T < 1270$ К, що, в свою чергу, на $200\text{—}300$ К менше температур синтезу $\text{Ba}_5\text{B}^{\text{V}}_4\text{O}_{15}$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) за керамічною технологією.

Послідовність утворення $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ з СОГК із співвідношенням $\text{Ba} : \text{Nb} = 5:4$ (схема 1):



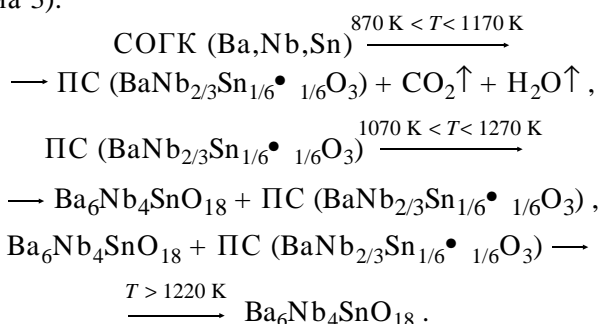
Послідовність утворення $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ з СОГК із співвідношенням $\text{Ba} : \text{Ta} = 5:4$ (схема 2):



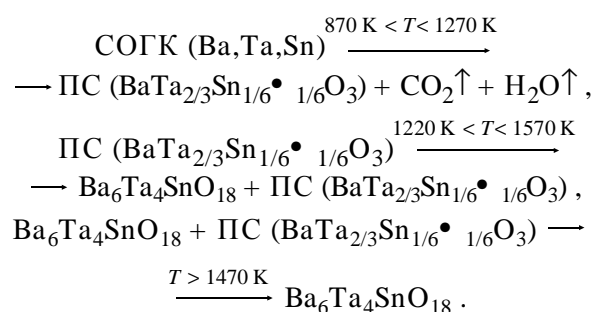
Аналіз результатів рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур $870\text{—}1670$ К зразків СОГК із співвідношенням $\text{Ba} : \text{B}^{\text{V}} : \text{Sn} = 6:4:1$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) (табл. 1, схеми 3, 4) показав, що механізми утворення $\text{Ba}_6\text{B}^{\text{V}}_4\text{SnO}_{18}$ ($\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) з шихти СОГК також є двостадійними.

Послідовність утворення $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$ з СО-

ГК із співвідношенням Ва : Nb : Sn = 6:4:1 (схема 3):



Послідовність утворення $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ з СОГК із співвідношенням Ва : Та : Sn = 6:4:1 (схема 4):



На першій стадії при $T > 870$ К утворюється однофазний продукт зі структурою перовскіту. Враховуючи співвідношення елементів у вихідній шихті та однофазність первинного кристалічного продукту, склад цієї фази відповідає формулі $\text{BaV}_{2/3}\text{Sn}_{1/6} \bullet_{1/6}\text{O}_3$ і вказує на одночасну присутність у В-позиціях структури кубічного перовскіту атомів V^{V} , Sn і вакансій. Слід відзначити, що температура початку цієї стадії близька до значень температур інтенсивної декарбонізації СОГК Ва, V^{V} ($\text{V}^{\text{V}} = \text{Nb, Ta}$) та Sn.

На другій стадії відбувається трансформація структури дефектного перовскіту $\text{BaV}_{2/3}\text{Sn}_{1/6} \bullet_{1/6}\text{O}_3$ у ШПС шляхом упорядкування розташування катіонів і оксигенних дефектів та розбивки нескінченного тривимірного оксигенооктаедричного каркасу перовскіту на двовимірні п'ятишарові блоки.

Беззаперечний інтерес для розуміння особливостей зазначеної вище трансформації становило визначення будови дефектного перовскіту. Результати визначення кристалічної структури одержаного термообробкою СОГК дефектного перовскіту складу $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6} \bullet_{1/6})\text{O}_3$ наведено в табл. 2 і 3 та на рисунку.

Одержані дані показали, що в структурі $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6} \bullet_{1/6})\text{O}_3$ має місце статистичний розподіл атомів типу В (Та, Sn) та вакансій у В-позиціях структури дефектного перовскіту, що корелює з відсутністю надструктурних відбиттів на його дифрактограмі. Відсутність впорядкованого розподілу атомів передбачає відносно значні (зіставні з міжатомними відстанями в елементарній комірці) переміщення атомів елементів та вакансій при трансформації структури дефектного перовскіту у довгоперіодну високовпорядковану ШПС, що повинно суттєво утруднювати цей перехід. Дійсно, аналіз умов пере-

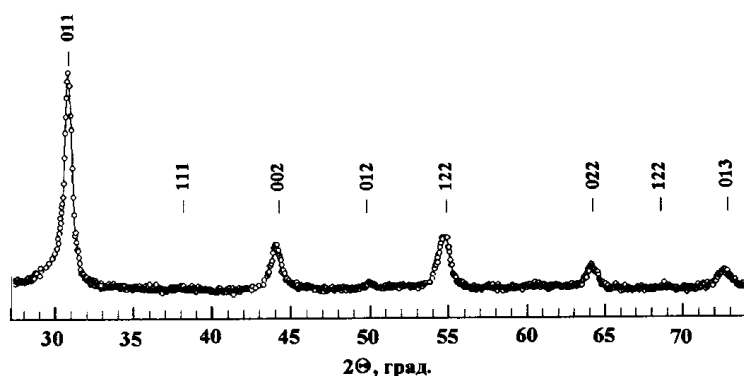
Т а б л и ц я 2
Кристаліграфічні дані фази $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6} \bullet_{1/6})\text{O}_3$ зі структурою дефектного перовскіту, яка одержана термообробкою СОГК (1120 К, 3 год) ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання) *

Т а б л и ц я 2

Кристаліграфічні дані фази $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6} \bullet_{1/6})\text{O}_3$ зі структурою дефектного перовскіту, яка одержана термообробкою СОГК (1120 К, 3 год) ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання) *

Атом	Позиція	X	Y	Z	Заповнення
Ba	1 a	0	0	0	1.00
Ta	1 b	0.5	0.5	0.5	0.666
Sn	1 b	0.5	0.5	0.5	0.167
O	3 c	0	0.5	0.5	1.00

* Просторова група $Pm\bar{3}m$ (по 221); період кристалічної ґратки $a = 0.4118(1)$ нм; незалежні відбиття 23; загальний ізотропний В-фактор $0.97(11) \cdot 10^{-2}$ нм²; фактор недостовірності $R_B = 0.066$.



Фрагмент дифракційного спектру порошку (точки) і розрахований спектр (суцільна лінія) $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6} \bullet_{1/6})\text{O}_3$ ($\text{CuK}\alpha_1$ -випромінювання, дискретний режим зйомки (крок сканування 0.03° , експозиція в точці 5 с)).

Т а б л и ц я 3

Результати розрахунку дифракційного спектру фази $\text{Ba}(\text{Ta}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet 1/6})\text{O}_3$

$d_{\text{розн}}$	$d_{\text{експ}}$	$I_{\text{розн}}$	$I_{\text{експ}}$	hkl	$d_{\text{розн}}$	$d_{\text{експ}}$	$I_{\text{розн}}$	$I_{\text{експ}}$	hkl
НМ					НМ				
0.29117	0.29091	994	1000	011	0.11005	0.11003	154	182	123
0.23774	—	17	1	111	0.10294	0.10290	22	21	004
0.20589	0.20607	280	252	002	0.09987	—	0	1	223
0.18415	—	3	1	012	0.09987	—	0	1	014
0.16810	0.16802	359	340	112	0.09706	0.09706	29	87	033
0.14558	0.14546	154	148	022	0.09706	0.09706	58	87	114
0.13726	—	1	1	122	0.09447	—	1	1	133
0.13726	—	0	1	003	0.09207	0.09207	74	69	024
0.13021	0.13037	139	168	013	0.08986	—	1	1	124
0.12415	—	3	1	113	0.08779	0.08782	57	50	233
0.11887	0.11902	46	48	222	0.08405	0.08404	84	75	224
0.11420	—	1	1	023					

Т а б л и ц я 4

Температурні інтервали утворення і повного розкладу фаз зі структурою дефектного перовскіту та кількісний вміст вакансій у В-позиції їх структури

Проміжний дефектний перовскіт	Вакансії у В-позиції дефектного перовскіту, %	Температура утворення ПС, К	Температура повного розкладу ПС, К	Кінцева сполука $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ із ШПС
$\text{Ba}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}^{\bullet 0.25}\text{O}_3$	25	$970 < T < 1070$	$1120 < T < 1170$	$\text{Ba}_3\text{LaTa}_3\text{O}_{12}$ ($n=4$) [7]
$\text{BaTa}_{0.8}^{\bullet 0.2}\text{O}_3$	20	$870 < T < 970$	$1170 < T < 1270$	$\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ($n=5$)
$\text{BaTa}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet 1/6}\text{O}_3$	16.6	$870 < T < 970$	$1470 < T < 1570$	$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$ ($n=6$)

ходу дефектних перовскітів ($\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}^{\bullet 0.25}\text{O}_3$, $\text{BaNb}_{0.8}^{\bullet 0.2}\text{O}_3$, $\text{BaTa}_{0.8}^{\bullet 0.2}\text{O}_3$, $\text{BaNb}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet 1/6}\text{O}_3$, $\text{BaTa}_{2/3}\text{Sn}_{1/6}^{\bullet 1/6}\text{O}_3$) в ШПС (табл. 1, 4 та [7]) показав, що він розтягнутий у часі і по температурі та близький за своєю природою до переходів другого роду.

Аналіз температурних інтервалів існування проміжного дефектного перовскіту показав, що зі збільшенням числа шарів у сполуках типу $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ температура його повного розкладу в аналогічних рядах сполук зростає (табл. 4). Це пов'язано зі зменшенням кількості вакансій у структурі дефектного перовскіту і, відповідно, збільшенням стабільності даної фази.

ВИСНОВКИ. Таким чином, проведені дослідження дозволили встановити основні закономірності утворення та визначити умови формування чотирьох- та п'ятишарової ШПС

сполук типу $\text{Ba}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($\text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sn}, n = 5, 6$) з аморфних систем СОГК. На відміну від тристадійного механізму синтезу титанатів $\text{A}''_{n-4}\text{La}_4\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 4-6$) утворення $\text{Ba}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($n = 5$ та 6) відбувається лише за двостадійним механізмом. Він включає стадії формування проміжної фази із структурою дефектного перовскіту та її подальшої трансформації у шарувату перовскітоподібну структуру шляхом впорядкування вакансій, атомів $\text{Ba}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sn}$ та поділу тривимірного оксигенооктаедричного каркасу перовскіту на двовимірні перовскітоподібні блоки.

РЕЗЮМЕ. Определены условия и последовательности фазовых превращений при синтезе слоистых перовскитоподобных соединений семейства $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sn}, n = 5$ и 6) из систем совместных гидроксокарбонатов. Установлено, что

механизмы формирования их слоистой структуры двустадийны и включают стадии образования промежуточного дефектного перовскита и его структурной перестройки в слоистую перовскитоподобную структуру.

SUMMARY. The conditions and sequences of phase transformations at synthesis of layer perovskite-like compounds of $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -type ($A = Ba, B = Nb, Ta, Sn, n = 5$ and 6) from the systems of co-precipitated hydroxycarbonates has been determined. It is established, that mechanisms of formation their layered structure are two-stage and include stages of formation intermediate defective perovskite and its structural reorganization in layer perovskite-like structure.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

ЛІТЕРАТУРА

1. Fang L., Zhang H., Chen L. et al. // J. Materials Science: Materials in Electronics. -2005. -**16**, № 1. -P. 43—46.
2. Kamba S., Petzelt J., Buixaderas E. et al. // J. Appl. Phys. -2001. -**89**, № 7. -P. 3900—3906.
3. Fang L., Chen L., Zhang H. et al. // J. Materials Science: Materials in Electronics. -2005. -**16**, № 3. -P. 149—151.
4. Zhang H., Fang L., Dronskowski R. et al. // J. Sol. St. Chem. -2004. -**177**, № 11. -P. 4007—4012.
5. Titov Y.A., Slobodyanik N.S., Polybinskii V.V. // Theor. Exp. Chem. -2011. -**48**, № 3. -P. 189—193.
6. Тітов Ю.О., Слободяник М.С., Полубінський В.В., Рожков М.В. // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 10. -С. 86—89.
7. Titov Y.A., Slobodyanik N.S., Polybinskii V.V., Chumak V.V. // Theor. Exp. Chem. -2011. -**47**, № 6. -P. 394—398.

Надійшла 26.09.2012