

Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, В.В.Чумак

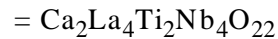
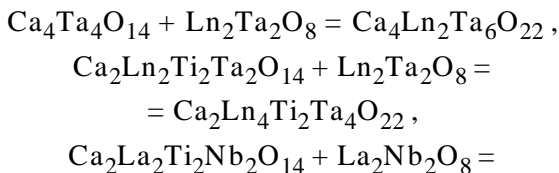
УТВОРЕННЯ СПОЛУК $A_6B_6O_{22}$ З ГЕТЕРОБЛОЧНОЮ ШАРУВАТОЮ ПЕРОВСЬКІТОПОДІБНОЮ СТРУКТУРОЮ ($A = Ca, Ln, B = Ti, Nb, Ta$)

Досліджено фазові співвідношення у системах $Ca_2Ta_2O_7-LnTaO_4$, $CaLnTiTaO_7-LnTaO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та $CaLaTiNbO_7-LaNbO_4$. Встановлено утворення з систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів нової сполуки $Ca_2La_4Ti_2Ta_4O_{22}$ з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою, до складу якої входять чотиришаровий блок $Ca_2La_2Ti_2Ta_2O_{14}$ та двошаровий $La_2Ta_2O_8$. Показано, що можливість кристалохімічної стабілізації метастабільних перовськітоподібних блоків модифікацій високого тиску в гетероблоках $\{(4)(2)\}$ сполук $A_6B_6O_{22}$ визначається відносною різницею рентгенографічних густин поліморфних модифікацій.

ВСТУП. Гетероблочна шарувата перовськітоподібна структура (ШПС) сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = Ca, Sr, La-Sm, Na, Cd; B = Ti, Nb, Ta, Ga, Fe, Cr, Al$) утворена однотипними перовськітоподібними блоками двовимірних шарів, які складаються з n взаємозв'язаних вершинами октаедрів BO_6 і "зшитих" між собою за допомогою зв'язків $-O-A-O-$ [1, 2]. Результати досліджень фазових співвідношень у системі $La_4Ti_4O_{14}$ ($A_nB_nO_{3n+2}, n=4$)— $La_2Ta_2O_8$ ($A_nB_nO_{3n+2}, n=2$) показали існування нового гомологічного ряду шаруватих сполук типу $La_{4+2q}Ti_4Ta_{2q}O_{14+8q}$ з гетероблочною ШПС. Вона побудована із складних гетероблоків $\{p(4)q(2)\}$, в яких впорядковано чергуються один ($p=1$) чотиришаровий (4) і декілька ($q=1-5$) двошарових (2) перовськітоподібних блоків октаедрів BO_6 [3, 4].

Мета даної роботи — встановлення можливості утворення і умов одержання нових сумісних сполук загального складу $A_6B_6O_{22}$ з найпростішою гетероблочною ШПС, гетероблоки якої складаються з одного чотиришарового та одного двошарового блоку октаедрів BO_6 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Нові очікувані сполуки типу $A_6B_6O_{22}$ із гетероблочною ШПС належать до систем $Ca_2Ta_2O_7-LnTaO_4$, $CaLnTiTaO_7-LnTaO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) та $CaLaTiNbO_7-LaNbO_4$. Можливість їх утворення за схемами



обумовлена як належністю стабільних модифікацій вихідних компонентів до сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($Ca_2La_2Ti_2Nb_2O_{14}$ ($n=4$) [5], $Ln_2Ta_2O_8$ ($Ln = La, Pr$) ($n=2$) [1, 2]), так і існуванням низькотемпературної модифікації $Ca_4Ta_4O_{14}$ ($n=4$) [6] і модифікацій високого тиску (МВТ) $Ca_2La_2Ti_2Ta_2O_{14}$ ($n=4$) та $La_2Nb_2O_8$ і $Nd_2Ta_2O_8$ ($n=2$) [7–9] із ШПС.

Полікристалічні зразки досліджуваних оксидних сполук синтезували шляхом термообробки шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів (СОГК). Як вихідні речовини використовували нітрати Ca , РЗЕ та $TiCl_4$ марки х.ч., $TaCl_5$ і $NbCl_5$ ос.ч., а сумісне осадження проводили у водному розчині аміаку та карбонату амонію з $pH \approx 8.5$. Рентгенографічні дослідження виконані на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_{α} -випромінювання).

Основними складовими продуктів термообробки шихти СОГК із співвідношенням $Ca : Ln : Ta = 4:2:6$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm$) є фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($n=4$) із ШПС та фаза зі структурою пірохлору (ПХ). За однакових умов термообробки кількісний вміст фази зі структурою типу ПХ зростає зі зменшенням R_{Ln} і, відповідно, при цьому зменшується вміст фази типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із ШПС. Обидві фази являють собою, очевидно, тверді розчини на основі поліморфних модифікацій танталату кальцію ($Ca_4Ta_4O_{14}$ із ШПС та $Ca_2Ta_2O_7$ зі структурою ПХ). Утворення сполук $A_6B_6O_{22}$ з гетероблочною ШПС за схемами $Ca_4Ta_4O_{14} + Ln_2Ta_2O_8$ ($Ln = La, Pr, Nd$) та $Ca_4Ta_4O_{14} + 2Sm-TaO_4$ не зафіксовано.

При прожарюванні шихти СОГК із співвід-

Т а б л и ц я 1

Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток продуктів послідовної термообробки шихти СОГК із співвідношенням Са : La : Ti : Та = 2:4:2:4

Умови термообробки	Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток фаз, нм
1170 К, 5 год	Гетероблочна {(4)(2)} фаза + фаза типу ПХ + фази
1370 К, 2 год	Гетероблочна {(4)(2)} фаза + фаза типу ПХ + фази
1470 К, 2 год	Гетероблочна {(4)(2)} фаза ($a=0.3912(3)$, $b=2.0487(17)$, $c=0.5574(3)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0435(4)$) + фази
1570 К, 2 год	Гетероблочна {(4)(2)} фаза ($a=0.3904(3)$, $b=2.0398(17)$, $c=0.5574(3)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0418(5)$) + фази
1670 К, 2 год	Гетероблочна {(4)(2)} фаза ($a=0.3910(1)$, $b=2.0408(7)$, $c=0.5574(2)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0433(1)$) + сліди фаз
Відпалений (1670 К, 2 год) загартований розплав	Гетероблочна {(4)(2)} фаза (~ 60—70 %) ($a=0.3907(1)$, $b=2.0425(6)$, $c=0.5573(2)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0403(4)$)
Оптимальні умови	Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток фаз
1170 К, 5 год, 1670 К, 2 год	Гетероблочна {(4)(2)} фаза (>90 %) ($a=0.3909(1)$, $b=2.0423(6)$, $c=0.5569(1)$) + сліди фази типу ПХ ($a=1.039(1)$)
1170 К, 5 год, 1670 К, 7 год	Гетероблочна {(4)(2)} фаза (~ 60—70 %) ($a=0.3904(2)$, $b=2.0395(9)$, $c=0.5565(5)$) + фаза типу ПХ ($a=1.0385(7)$)

ношенням Са : La : Ti : Та = 2:4:2:4 (схема $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{-Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$) основною складовою одержуваних продуктів є фаза з набором міжплощинних відстаней та співвідношеннями інтенсивностей рефлексів аналогічними таким для сполук $\text{Ln}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) із гетероблочною ({(4)(2)}) ШПС (табл. 1). Максимальний кількісний вміст цієї фази при послідовному режимі термообробки досягає ~ 60—70 % у двофазних зразках відпаленого загартованого розплаву. Методом варіювання режимів термообробки вдалося підібрати оптимальний режим термообробки шихти СОГК (1170 К, 5 год; 1670 К, 2 год), при якому вміст фази з гетероблочною ШПС у двофазних (фаза з гетероблочною ШПС + фаза зі структурою типу ПХ) зразках перевищував 90 %. Результати індексування відбиттів фази з гетероблочною ШПС наведені в табл. 2. Слід відзначити, що при більшому (7 год) часі термообробки при 1670 К цього зразка відбувається зниження (~ на 1/3) вмісту фази з гетероблочною ШПС, але без зміни значень періодів кристалічних ґраток складових двофазного зразка (табл. 1).

Характер фазових перетворень при термообробці шихти СОГК із співвідношенням Са :

La : Ti : Та = 2:4:2:4, зокрема утворення і співіснування фаз із гетероблочною ШПС та зі структурою типу ПХ, обумовлений, очевидно, особливостями чотиришарових складових гетероблочного $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$.

Синтезований за умов звичайного тиску зразок валового складу CaLaTiTaO_7 диморфний (CaLaTiTaO_7 зі структурою типу ПХ + невелика кількість модифікації $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $n=4$) із ШПС. [5]. Однак обробка цього диморфного зразка при $7 \cdot 10^9$ Па, 1870 К з його наступним загартуванням дозволяє одержати однофазну метастабільну МВТ $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $n=4$) із ШПС [7]. Очевидно, за певних умов (зокрема, при режимі термообробки шихти СОГК зі співвідношенням Са : La : Ti : Та = 2:4:2:4 (1170 К, 5 год + 1670 К, 2 год) має місце майже кількісно повна стабілізація чотиришарових блоків $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ двошаровими блоками сполуки $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ шляхом утворення гетероблоків типу {(4)(2)}. Однак внаслідок метастабільного характеру чотиришарових блоків термостійкість такої гетероблочної ШПС залишається незначною і навіть лише збільшення часу термообробки зразків приводить до часткової руйнації гетероблоків із перетворенням гетероблочної ШПС

Т а б л и ц я 2

Результати індексування дифрактограми зразка $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$, одержаного термообробкою шихти СОГК (1170 К, 5 год; 1670 К, 2 год)

I/I_0	$d_{\text{експ}}, \text{нм}$	hkl	$d_{\text{розра}}, \text{нм}$	I/I_0	$d_{\text{експ}}, \text{нм}$	hkl	$d_{\text{розра}}, \text{нм}$
12	0.431	031	0.431	6	0.18547	0.11.0	0.18566
8	0.408	050	0.408	6	0.18547	003	0.18563
25	0.384	110	0.384	6	0.18547	191	0.18509
6	0.376	041	0.376	9	0.18085	1.10.0	0.18101
9	0.364	120	0.365	31	0.17903	172	0.17906
40	0.340	060	0.340	19	0.17607	250	0.17631
51	0.329	051	0.329	19	0.17607	0.11.1	0.17613
83	0.316	111	0.316	19	0.17607	092	0.17591
15	0.310	140	0.310	3	0.17205	1.10.1	0.17215
83	0.305	121	0.305	15	0.16939	260	0.16949
12	0.2998	Пірохлор		15	0.16808	251	0.16808
62	0.2898	061	0.2904	12	0.16726	113	0.16712
62	0.2898	131	0.2896	9	0.16529	123	0.16547
9	0.2823	150	0.2824	9	0.16287	063	0.16297
65	0.2780	002	0.2784	9	0.16287	133	0.16282
100	0.2711	141	0.2711	9	0.16287	0.12.1	0.16276
6	0.2564	160	0.2567	19	0.16221	270	0.16238
17	0.2338	170	0.2338	19	0.16221	261	0.16215
17	0.2338	161	0.2331	28	0.15999	202	0.15997
6	0.2299	052	0.2301	28	0.15954	212	0.15949
25	0.2154	171	0.2156	28	0.15954	143	0.15931
25	0.2154	062	0.2155	9	0.15189	1.10.2	0.15176
25	0.2154	132	0.2152	9	0.15022	1.12.1	0.15026
19	0.2071	142	0.2073	9	0.15022	083	0.15014
6	0.19811	152	0.19828	9	0.14481	262	0.14478
46	0.19529	200	0.19545	6	0.13921	004	0.13922
17	0.18824	082	0.18817	9	0.13567	282	0.13556
17	0.18824	230	0.18786	12	0.13091	114	0.13088
				12	0.13091	2.11.1	0.13084

у структуру типу ПХ. Зіставлення експериментального (2.0423(6) нм) і очікуваного (2.039 нм) значень параметра b елементарної ромбічної комірки $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$, розрахованого з використанням періодів кристалічних ґраток модифікації високого тиску $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ та $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$, показало їх хороший збіг. Це, а також практична незалежність періодів кристалічних ґраток фаз із гетероблочною ШПС і зі структу-

рою типу ПХ від їх кількісного вмісту у двофазних зразках (табл. 1) дає підстави для ідентифікації даної фази з гетероблочною ШПС як індивідуальної гетероблочної сполуки складу $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$.

Термообробка (1670 К) шихти СОГК із співвідношеннями $\text{Ca} : \text{Ln} : \text{Ti} : \text{Ta} = 2.4 : 2.4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) приводить до утворення двофазних зразків (фаза зі структурою ПХ (на основі CaLnTiTaO_7) + фаза на основі моноклінної модифікації PrTaO_4 або фази зі структурою фергюсоніту на основі M-LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)).

Відсутність сполук $\text{Ca}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) з гетероблочною ШПС обумовлена, очевидно, суттєвою відмінністю будови структур як CaLnTiTaO_7 (пірохлорний тип структури при $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ [5]), так і стабільних модифікацій LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) (структура типу М-фергюсоніту [9]) від будови ШПС.

Фазовий аналіз термообробленої при 1670 К Nb-вмісної шихти СОГК із співвідношенням елементів, яке відповідає можливій гетероблочній сполуці $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{22}$ показав, що в цьому випадку одержуємо двофазний продукт, який складається з фази з структурою типу М-фергюсоніту на основі LaNbO_4 та з відповідної чотиришарової фази типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (на основі $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14}$).

Одержані дані свідчать про принципову можливість стабілізації перовськітоподібних блоків метастабільних МВТ у складі складного гетероблоку $\{(4)(2)\}$ сполук із гетероблочною ШПС. Проведений нами аналіз показав, що повнота такої стабілізації залежить від величини відносної різниці рентгенографічних густин МВТ та стабільної модифікації речовини ($\Delta d/d = (d_{\text{МВТ}} - d_{\text{стаб. модиф}}) / d_{\text{стаб. модиф}}$).

Зокрема, величина $\Delta d/d$ при перетворенні типу ПХ \rightarrow ШПС для CaLaTiTaO_7 дорівнює 0.2 % [7], а при перетворенні типу М-фергюсоніт \rightarrow ШПС $\Delta d/d$ для NdTaO_4 складає 1.1 і 2.4 % для LaNbO_4 [8, 10]. Відповідно, кількісний вміст гетероблочної сполуки в одержуваних в умовах звичайного тиску зразках найбільший для Ca_2 -

$\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ (>90%), дещо менший для $\text{Nd}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{11}$ (~70–80%) [4], а утворення $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{22}$ з гетероблочною ШПС не відбувається.

ВИСНОВКИ. Таким чином, у результаті досліджень фазових співвідношень у системах $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{—LnTaO}_4$, $\text{CaLnTiTaO}_7\text{—LnTaO}_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) та $\text{CaLaTiNbO}_7\text{—LaNbO}_4$ встановлена можливість утворення з аморфних систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів і визначені умови існування нової гетероблочної шаруватої сполуки $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$, у структурі якої впорядковано чергуються чотиришаровий блок $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ і двошаровий блок $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$. Показано, що в умовах звичайного тиску можливе утворення та існування в складі гетероблоків типу $\{(4)(2)\}$ метастабільних перовскітоподібних блоків МВТ $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ шляхом їх стабілізації іншими, термодинамічно стабільними перовскітоподібними блоками сполук цього сімейства.

РЕЗЮМЕ. Исследованы фазовые соотношения в системах $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{—LnTaO}_4$, $\text{CaLnTiTaO}_7\text{—LnTaO}_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) и $\text{CaLaTiNbO}_7\text{—LaNbO}_4$. Установлено образование из систем совместноосажденных гидроксикарбонатов нового соединения $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ с гетероблочной слоистой перовскитоподобной структурой, в состав гетероблока которой входят четырехслойный блок $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ и двухслойный блок $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$. Показано, что возможность кристаллохимической стабилизации метастабильных перовскитоподобных блоков модификаций высокого давления в гетероблоках $\{(4)(2)\}$ соединений $\text{A}_6\text{B}_6\text{O}_{22}$ определяется относительной разностью рентгенографических плотностей полиморфных модификаций.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

SUMMARY. Phase ratios in systems $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7\text{—LnTaO}_4$, $\text{CaLnTiTaO}_7\text{—LnTaO}_4$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) and $\text{CaLaTiNbO}_7\text{—LaNbO}_4$ are investigated. Formation from the systems of co-precipitated hydroxycarbonates new compound $\text{Ca}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ with heteroblock layered perovskite-like structure, which heteroblocks includes four-layer block $\text{Ca}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ and two-layer block $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ is established. It is shown that the possibility of crystallochemical stabilization of metastable perovskite-like blocks of high pressure modifications in heteroblocks $\{(4)(2)\}$ of compounds $\text{A}_6\text{B}_6\text{O}_{22}$ is determined by relative difference of roentgenographic density of polymorphous modifications.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K., Mannhart J. // *Progress in Solid State Chem.* -2001. -**29**, № 1. -P. 1—70.
2. Isupov V.A. // *Ferroelectrics.* -1999. -**220**. -P. 79—103.
3. Titov Y.A., Sych A.M., Markiv V.Ya et al. // *J. Alloys and Compounds.* -2001. -**316**, № 1–2. -P. 309—315.
4. Titov Y.A., Sych A.M., Kapshuk A.A., Yaschuk V.P. // *Inorg. Materials.* -2001. -**37**, № 3. -P. 294—297.
5. Сыч А.М., Титов Ю.А., Недилько С.А. // *Журн. неорган. химии.* -1980. -**25**, № 8. -С. 2056—2061.
6. Титов Ю.А., Сыч А.М., Мельник В.М., Бондаренко Т.Н. // Там же. -1985. -**30**, № 9. -С. 2433—2435.
7. Титов Ю.А., Сыч А.М., Мельник В.М., Бондаренко Т.Н. // Там же. -1987. -**32**, № 1. -С. 3—6.
8. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N. et al. // *High-pressure research.* -2001. -**21**. -P. 175—181.
9. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N. et al. // *J. Alloys and Compounds.* -2000. -**311**, № 2. -P. 252—255.
10. Titov Y.A., Sych A.M., Sokolov A.N. et al. // *Inorg. Materials.* -2000. -**36**, № 6. -P. 625—628.

Надійшла 26.09.2014