

Є. В. Одинець, А. А. Бабарик, В. М. Баумер,  
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, О. В. Шишкін

### $K_3ZrTa_7O_{21}$ : новий представник сімейства $A_3Me_8O_{21}$

*Кристали нового цирконато-танталату калію  $K_3ZrTa_7O_{21}$  були вирощені методом розчин-розплавної кристалізації в розплаві  $K_2O-ZrO_2-Ta_2O_5-MoO_3$ . Вказана сполука належить до гексагональної сингонії, просторова група  $R\bar{6}_3/mst$  з параметрами елементарної комірки  $a = 0,91330(3)$  нм,  $c = 1,21921(6)$  нм,  $V = 0,88072(6)$  нм<sup>3</sup>,  $Z = 2$  і має шарувату структуру типу  $A_3Me_8O_{21}$ . Тривимірний решітка  $K_3ZrTa_7O_{21}$  нагадує будову бельковіта  $Ва_3(Nb, Ta)_7O_{12}(Si_2O_7)_2$ , мінералу сімейства філо-силікатів.*

Складні оксиди на основі перехідних металів, що належать до побічних підгруп IV й V груп періодичної системи, характеризуються значною варіативністю структурної організації. Однак на відміну від вершинного сполучення поліедрів  $MeO_6$  [1], притаманного більшості структур іонних сполук, зв'язування через спільні ребра [2] та грані [3] менш поширене, що пояснюється правилами Полінга [4]. Причина збереження структурної варіативності, всупереч згаданій вище забороні, пов'язана з ефектом Яна-Теллера другого порядку [5]. В результаті геометричне викривлення октаедрів  $[MeO_6]$  позитивно відбивається на оптичних [6, 7] або електричних [8] властивостях сполук.

У даному повідомленні описано синтез та особливості будови оксиду  $K_3ZrTa_7O_{21}$  — нової сполуки сімейства  $A_3Me_8O_{21}$ .

Монокристали  $K_3ZrTa_7O_{21}$  вирощували в системі  $K_2O-ZrO_2-MoO_3-Ta_2O_5$  методом розчин-розплавної кристалізації. Суміш компонентів з молярним співвідношенням 1 : 2 : 5 : 6 (K : Zr : Ta : Mo) поміщали в платиновий тигель (40 см<sup>3</sup>) та розплавляли при 1373(10) К у муфельній печі TermoLab СНОЛ-7,2/1100. Початковий розплав витримували в ізотермічних умовах впродовж 18 год з періодичним перемішуванням платиновою мішалкою. Отриманий гомогенний розчин-розплав ступінчасто охолоджували до 1173 К зі швидкістю 20 К/год. Внаслідок зниження температури на дні тигля формувалась тверда фаза цільового продукту. Основну частину рівноважної рідкої фази відділяли від кристалічного осаду декантацією, а тигель з кристалічною фазою залишали в печі охолоджуватись до кімнатної температури. Рештки скловидного розчину-розплаву видаляли багаторазовим промиванням кристалічної фази гарячою дистильованою водою. Отримані безбарвні кристали складного оксиду мали форму гексагональних стиснених уздовж напрямку [001] призм (до 0,5 мм).

Кількість К, Zr й Та у складному оксиді визначали за допомогою рентгеноспектрального флуоресцентного аналізу (РСФА) на РW 1400 з Rh-м анодом ( $U_{\text{трубки}} = 80$  кВ) безеталонним методом. Перетерті зразки наносили на  $H_3BO_3$  ("ч. д. а.") і пресували в таблетки під тиском 10 кбар. Отримані концентрації елементів, 3,10(5) : 1,09(2) : 6,93(1), близькі до очікуваного теоретичного співвідношення 3,0 : 1,0 : 7,0. Вміст Мо був зафіксований на рівні систематичної похибки експерименту.

Рентгеноструктурні дослідження монокристалічного зразка (розміри: 0,20 × 0,15 × 0,03 мм<sup>3</sup>) проводили на автоматичному дифрактометрі "XCalibur-3" (Oxford Diffraction Ltd., Ебінгтон, Оксфордшир, Англія) з використанням  $MoK_{\alpha}$ -випромінювання ( $\lambda =$

= 0,7107344 · 10<sup>-1</sup> нм, графітовий монохроматор), обладнаного двокоординатним CCD-детектором (“Sapphire-3”) методом  $\omega$ -сканування. Збір даних, введення поправок на поглинальний, лоренців і поляризаційний фактори, визначення параметрів елементарної комірки та просторової групи було здійснене з використанням програмного комплексу CrysAlisPro [9]. Абсорбційні інтенсивності остаточно корегували багаторазовим скануванням за допомогою розрахункового алгоритму SCALE3 ABSPACK [10]. Нижче наведено дані кристалографічних досліджень та уточнення структури K<sub>3</sub>ZrTa<sub>7</sub>O<sub>21</sub>:

Емпірична формула	K <sub>3</sub> ZrTa <sub>7</sub> O <sub>21</sub>
$M_r$	1808,50
$T$ , К	293(2) К
Сингонія	Гексагональна
Просторова група (№)	$R\bar{6}_3/mcm$ (195)
$a$ , нм	0,91330(3)
$c$ , нм	1,21921(6)
$V$ , нм <sup>3</sup>	0,88072(6)
$Z$	2
$D_c$ , г · см <sup>-3</sup>	6,820
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	44,409
$F(000)$	1548,7
$\theta$ -діапазон, град	4,22–32,47
Загальна кількість рефл.	4267
Унікальних рефл.	594
Зареєстрованих рефл.	440
$R_{int}/R_\sigma$	0,1446
Goof	1,009
$R1 [I > 2\sigma(I)]^*$	0,035
$wR2^{**}$ (усі дані)	0,092
Найбільший дифр. пік і дірка, $e \cdot \text{нм}^{-3}$	4,369 · 10 <sup>-3</sup> і -2,890 · 10 <sup>-3</sup>

$$*R1 = \sum ||F_o| - |F_c||/|F_o|. \quad **wR2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}.$$

Структуру розраховували прямими методами з використанням програми SHELX-97 [11]. Положення атомів оксигена й калію визначали з різницевого аналізу Фур'є. Уточнення структури (594 незалежних відбиття, 37 параметрів,  $R_{all} = 0,0486$ ,  $R_w = 0,0924$ ) здійснювали за допомогою програми SHELXL-97 [11]. Під час структурного уточнення позиції атомів та анізотропне розупорядкування параметрів для Zr і Ta прирівнювались. Заповнення позицій лінійно обмежувалось (інструкція SUMP, див. [11]) уточненням даних хімічного аналізу.

Порівняльний аналіз геометрії поліедрів (Zr, Ta)(1)O<sub>6</sub> (точкова симетрія 3.2) та (Zr, Ta)(2)O<sub>6</sub> (точкова симетрія  $\bar{6}m$ ) вказує 2 · 10<sup>4</sup>-кратну різницю параметра лінійного викривлення, визначеного як  $\frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 \frac{|d(Me-O)_n - \langle d(Me-O) \rangle|}{\langle d(Me-O) \rangle^2}$ . У поліедри (Zr, Ta)(2)O<sub>6</sub> кути між атомами оксигена і центральним атомом поділяються на дві групи: “згорнуті” O(3)<sup>vii</sup>-Ta(2)-O(3), O(3)<sup>vii</sup>-Ta(2)-O(3)<sup>viii</sup> (77,3° × 2) і O(3)-Ta(2)-O(3)<sup>viii</sup> (97,3°) та “відкриті” O(1)-Ta(2)-O(2), O(1)-Ta(2)-O(2)<sup>vi</sup> (98,1° × 2) і O(2)<sup>vi</sup>-Ta(2)-O(2) (88,4°).

Згідно з кристалічною будовою, наведеною в публікаціях [12, 13], шість октаедрів (Zr, Ta)O<sub>6</sub> (4d) зв'язуються через спільні кисневі вершини та ребра за схемою [3 + 3]

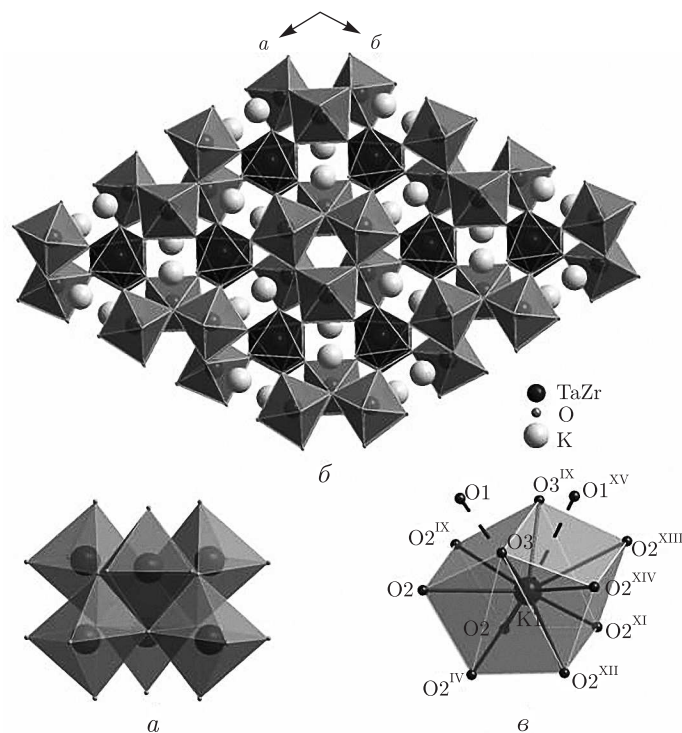


Рис. 1. Сполучення октаедрів  $[MeO_6]$  у фрагменті  $[Me_6O_{21}]^{21-}$  (а) та формування ними кристалічного каркасу  $[(Me_8O_{21})_\infty]^{3-}$  (октаедри з'єднані через спільні ребра, що зображені темним кольором, атоми лужного металу у вигляді світлих сфер) (б); координаційне кисневе оточення атомів калію (в)

(рис. 1, а) у блоки  $[Me_6O_{21}]^{12-}$ . Об'єднання блоків через окремі октаедри  $(Zr, Ta)O_6$  ( $12k$ ) призводить до утворення тривимірної решітки (див. рис. 1, б). Атоми калію  $K1$  ( $6g$ ) знаходяться в порожнинах, що існують між двома блоками  $[Me_6O_{21}]^{12-}$  та двома сусідніми октаедрами. Кисневе оточення калію описується схемою  $[10 + 2]$ : десять контактів  $K \cdots O$ , довжини зв'язків у межах  $2,891(10) - 3,208(7) \cdot 10^{-1}$  нм утворюють пентагональну призму з двома атомами оксигена з однаковою відстанню  $0,3231(4)$  нм (див. рис. 1, в).

У попередніх повідомленнях [13] особливу увагу приділяли подібності дифракційних картин оксидів сімейства  $A_3B_8O_{21}$  та мінералу сімейства *філо*-силікатів, *бельковіта*  $Ba_3(Nb, Ta)_7O_{12}(Si_2O_7)_2$ . Дійсно, структури цих сполук подібні. В результаті гіпотетичної заміни двох сполучених октаедрів  $[MeO_6]$ , розташованих уздовж напрямку  $c$ , на дисилікатний аніон  $[Si_2O_7]$  у титульній сполуці упізнається структура типу *бельковіту* (рис. 2, а і б).

Альтернативним способом дослідження взаємозв'язку цих сполук є метод графів. У структурі *бельковітного* типу можна виділити двовузлові призми, які поєднуються одна з одною через спільні ребра, паралельно площині  $ab$ , формують шари (рис. 3, а). Ці шари розміщені вздовж напрямку  $[001]$  з окремими зв'язками між вузлами графів, що відповідають тетраедрам  $[SiO_4]$ .

Граф складного оксиду подібний до того, що був запропонований для *бельковітного* типу. Однак у ньому шари з одновузлових пентагональних призм упаковані за принципом  $ABAB$ , де кожен наступний шар спрямований в протилежному напрямі відносно попереднього під кутом  $180^\circ$  у площині, паралельній до  $ab$ . Деякі вузли (див. рис. 3, б) під час поворотів не змінюють свого положення. Вони мають подвійні зв'язки з двома сусідами,

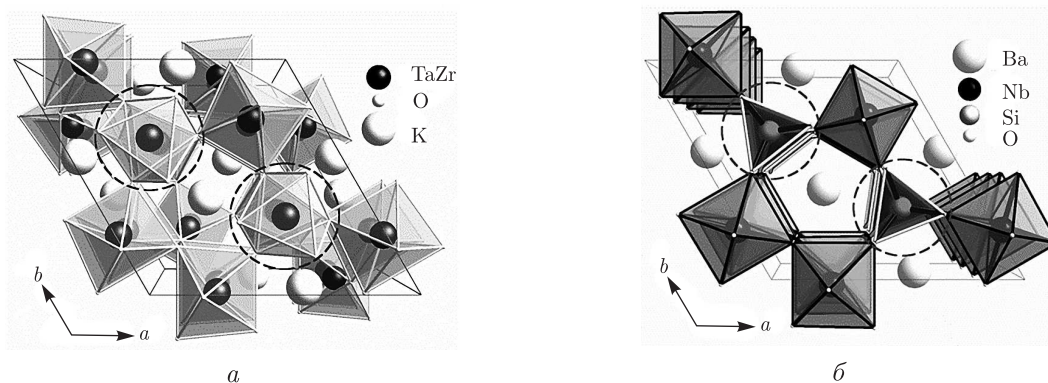


Рис. 2. Проекція структури  $K_3ZrTa_7O_{21}$  (а) та  $Ba_3(Nb, Ta)_7O_{12}(Si_2O_7)_2$  (б) у площині  $ab$  (змінні поліедричні фрагменти виділені пунктирною лінією)

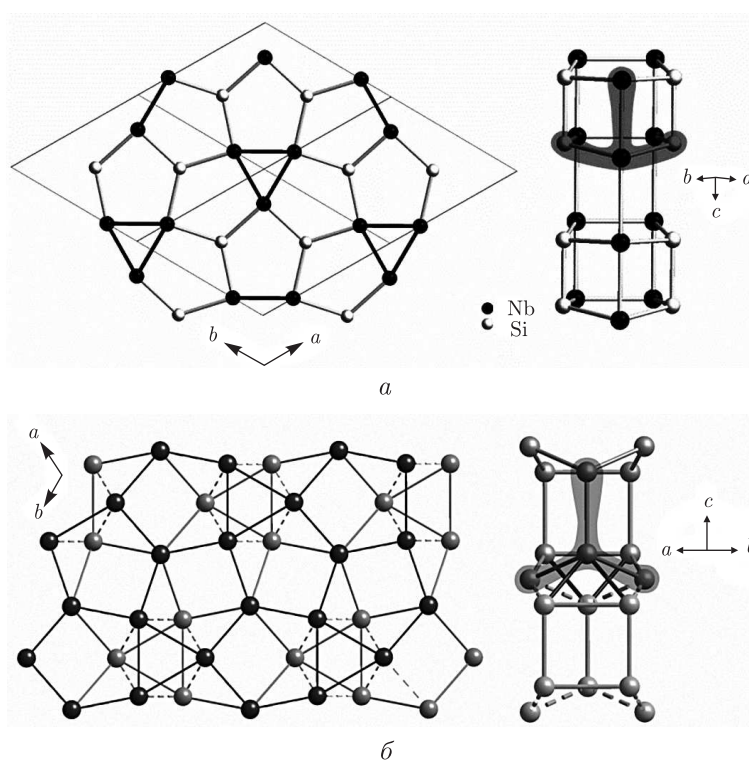


Рис. 3. Представлення структури  $Ba_3(Nb, Ta)_7O_{12}(Si_2O_7)_2$  (а) та  $K_3ZrTa_7O_{21}$  (б) за допомогою теорії графів

що відповідає зв'язуванню октаедрів  $MeO_6$  через спільні ребра. При розгляді контакту двох сусідніх призм в обох графах був зроблений висновок, що чотири тетраедричні або октаедричні вузли поєднуються за схемою  $[1 + 2]$  (один довгий і два коротких зв'язки). На відміну від сполук сімейства  $A_3B_8O_{21}$  у випадку бельковітного типу чотири вузли об'єднуються з вузлами того самого типу, в якому подібні вузли в графі, що двічі зв'язані з двома сусідніми вузлами, формують семиразове зв'язування.

Порівняння складної поліедричної решітки  $\{[(Nb, Ta)_7O_{12}(Si_2O_7)_2]_{\infty}\}^{6-}$  з виключно октаедричною  $[(B_8O_{21})_{\infty}]^{4(6-2n)-}$ , характерною для титульної сполуки в термінах теорії

графів, вказує на незмінні фрагменти в обох кристалічних каркасах. Цей факт можна розглядати як аргумент на користь ідеї про заміщення октаедричних елементів в оксидних бронзах на тетраедричні (наприклад, фосфатні, силікатні, арсенатні, ванадатні тощо).

1. Sciau P., Lu Z., Calvarin G. et al. Structural study of a tungsten bronze relaxor compound ( $\text{Pb}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ ) // Mat. Res. Bull. – 1993. – **28**. – P. 1233–1239.
2. Gasperin M. A New Alkali Metal Titanotantalate,  $\text{KTi}_2\text{Ta}_5\text{O}_{17}$  – A Compound That Exhibits the Chemically Twinned Rutile Structure // Acta Crystallogr. – 1982. – **B38**. – P. 2024–2026.
3. Ftini M. M., Ayed B., Haddad A.  $\text{K}_{2.6}\text{Nb}_{11.6}\text{O}_{30}$ : a novel tetragonal bronze structure // J. Chem. Cryst. – 2003. – **33**, No 2. – P. 123–127.
4. Pauling L. Octahedral hybrid orbital's // Chem. Phys. Lett. – 1970. – **4**, No 4. – P. 249.
5. Pearson R. G. The second-order Jahn-Teller effect // J. Mol. Struct. – 1983. – **103**. – P. 25–34.
6. Raveau B. Numerous structures of oxides can be built up from the  $\text{ReO}_3$ -type framework // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). – 1986. – **52**. – P. 67–101.
7. Korotkov A. S., Atuchin V. V. Distribution, structures and nonlinear properties of noncentrosymmetric niobates and tantalates // J. Solid State Chem. – 2006. – **179**. – P. 1177–1182.
8. Maso N., West A. R. A new family of ferroelectric materials:  $\text{Me}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  ( $\text{Me} = \text{Na}$  and  $\text{Ag}$ ) // J. Mater. Chem. – 2010. – **20**. – P. 2082–2084.
9. Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Version 1.171.33.52 (release 06–11–2009. – CrysAlis171.NET). – Abington: Oxford Diffraction, 2009.
10. Blessing R. H. An empirical correction for absorption anisotropy // Acta Crystallogr. – 1995. – **A51**. – P. 33–38.
11. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Ibid. – 2008. – **A64**. – P. 112–122.
12. Groult D., Chailleux J. M., Choisnet J., Raveau B. Sur une Nouvelle Famille d'oxydes Ternaires de Niobium,  $\text{A}_3\text{M}_8\text{O}_{21}$  a Structure en Cages // J. Solid State Chem. – 1976. – **19**. – P. 235–244.
13. Fallon G. D., Gatehouse B. M., Guddat L. Crystal Structures of Some Niobium and Tantalum Oxides. VII.  $\text{K}_{4+5x}\text{Ta}_{16-x}\text{O}_{42}$  ( $x = 0.3$ ) // Ibid. – 1979. – **29**. – P. 159–163.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків

Надійшло до редакції 27.09.2010

**I. V. Odynets, A. A. Babaryk, V. N. Baumer,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanyk, O. V. Shiskin**

### **$\text{K}_3\text{ZrTa}_7\text{O}_{21}$ : a novel representative of the $\text{A}_3\text{Me}_8\text{O}_{21}$ family**

*Crystals of a new complex oxide  $\text{K}_3\text{ZrTa}_7\text{O}_{21}$  are grown by the flux method from  $\text{K}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$  melt. The titled compound crystallizes in the hexagonal space group  $P6_3/mcm$  with cell parameters of  $a = 0.91330(3)$  nm,  $c = 1.21921(6)$  nm,  $V = 0.88072(6)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$  and has a layered structure of the  $\text{A}_3\text{Me}_8\text{O}_{21}$ -type. The three-dimensional framework of  $\text{K}_3\text{ZrTa}_7\text{O}_{21}$  is found to be closely related to belkovite mineral  $\text{Ba}_3(\text{Nb}, \text{Ta})_7\text{O}_{12}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$  of the family of phyllosilicates.*