

Ю. О. Тітов, Н. М. Білявина, В. Я. Марків,  
 член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник,  
 В. В. Полубінський

## Синтез та кристалічна структура ніобатостанату та танталостанату барію

*Термообробкою спільноосаджених гідроксикарбонатів синтезовано сполуки  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$ ), методом рентгенівської дифракції на порошках визначено їх кристалічні шаруваті перовськітоподібні структури (ШПС). Встановлено належність кристалічних структур сполук  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$ ) до структурного типу  $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$ . Параметри елементарних комірок  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$ , нм:  $a = 0,58021(3)$ ,  $c = 4,2553(3)$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}$ );  $a = 0,5798(1)$ ,  $c = 4,263(1)$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Ta}$ ); просторова група R-3m. Значення факторів недостовірності  $R_{\text{B}}$  дорівнюють 0,061 ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}$ ) й 0,067 ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Ta}$ ). Проаналізовано особливості ШПС сполук  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  та встановлено взаємозв'язки склад-будова ШПС.*

Підвищений інтерес до сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  ( $\text{A} - \text{Ba}, \text{Sr}, \text{La}, \text{Nd}; \text{B} - \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}, \text{Zr}; n = 6$ ) із шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС) зумовлений наявністю у керамік на їх основі комплексу діелектричних характеристик, які відповідають вимогам сучасної мікрохвильової техніки [1–5]. Розуміння природи електрофізичних властивостей сполук  $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$  неможливе без знання деталей їх кристалічної будови, проте незначна кількість таких сполук ускладнює розв'язання цієї задачі.

У даній роботі виконано дослідження можливості утворення та визначення кристалічної структури перших олововмісних сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  з  $n = 6$  складу  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$ ).

Полікристалічні зразки сполук  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$ ) синтезували термообробкою ( $T = 1570 \text{ K}$ ,  $\tau = 5$  год) шихти спільноосаджених гідроксикарбонатів зі співвідношенням  $\text{Ba} : \text{B}^{\text{V}} : \text{Sn} = 6 : 4 : 1$ . Як вихідні речовини використано водні розчини  $\text{BaCl}_2$  й  $\text{SnCl}_4$  марок “х. ч.” та метанольні розчини  $\text{NbCl}_5$  й  $\text{TaCl}_5$  марок “о. с. ч.”. Осаджувач — водний розчин аміаку і  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  з  $\text{pH} \approx 8,5$ . Рентгенівські дифракційні спектри сполук  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  записано на дифрактометрі ДРОН-3 у дискретному режимі (крок сканування  $0,03^\circ$ , експозиція в точці 5 с) на мідному фільтрованому випромінюванні. Управління процесом зйомки та збором інформації, початкова обробка дифрактограм, а також структурні розрахунки виконано з використанням апаратно-програмного комплексу [6].

Дифрактограми сполук  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$ ) виявилися подібними до дифрактограм відомих сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  з  $n = 6$ . Їх індексування показало належність структури  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$ ) до тригональної сингонії. Систематика погасань відбиттів, а також особливості будови ШПС сполук типу  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  з  $n = 6$  (чергування шарів  $\text{AO}_3$  за типом  $(gkkk)_3$  [5]) вказують на належність ШПС  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  до центросиметричної просторової групи R-3m.

Визначення ШПС сполук  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{V}} - \text{Nb}, \text{Ta}$ ) проведено методом порошку із початковими моделями структури з просторовою групою R-3m, для побудови яких використано структурні дані сполуки  $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$  [7]. Зівставлення експериментальних і розрахованих для таких моделей структури інтенсивностей показало їх задовільну збіжність.

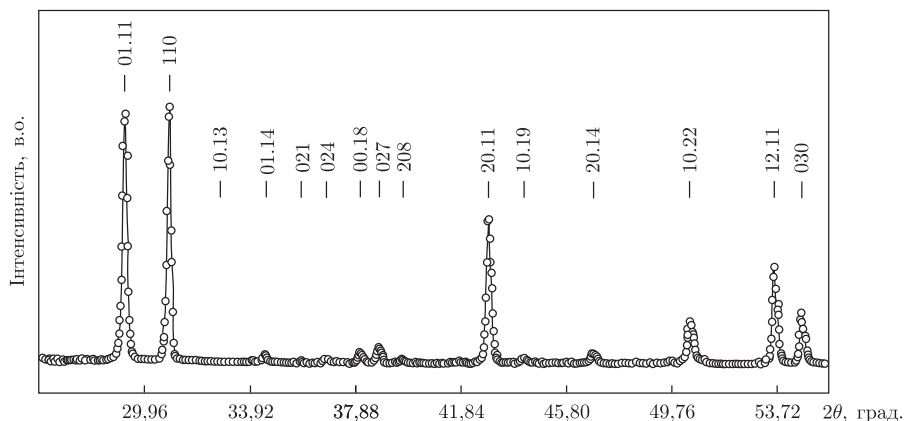


Рис. 1. Фрагмент дифракційного спектра порошків (крапки) та розрахунковий спектр (суцільна лінія) сполуки  $Ba_6Nb_4SnO_{18}$  ( $CuK\alpha_1$  випромінювання)

Результати уточнення моделей структури  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  ( $B^V$  — Nb, Ta), а також їх дифракційні дані демонструють рис. 1–3 і табл. 1, 2. Уточнені при розрахунку структури складу  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  у межах похибки визначення відповідали експериментально заданим.

ШПС сполук  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  ( $B^V$  — Nb, Ta) виявилися, як і очікувалося, близькими одна до одної. Побудовані ШПС з двовимірних (нескінченних у напрямках осей  $X$  й  $Y$ ) перовськітоподібних блоків завтовшки в п'ять шарів октаєдрів  $MeO_6$  (див. рис. 2). При цьому безпосередній зв'язок між зовнішньоблочними октаєдрами  $MeO_6$  сусідніх перовськітоподібних блоків у ШПС  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  ( $B^V$  — Nb, Ta) є відсутнім. Блоки розділені зовнішньоблочним шаром деформованих кубооктаєдрів  $Ba(2)O_{12}$  та утримуються разом за допомогою зв'язків

Таблиця 1. Кристалографічні дані сполук  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  ( $B^V$  — Nb, Ta)

Позиція	Атом	$Ba_6Nb_4SnO_{18}$				$Ba_6Ta_4SnO_{18}$			
		$X$	$Y$	$Z$	З. п.*	$X$	$Y$	$Z$	З. п.*
6c	Ba(1)	0	0	0,1384(4)	1	0	0	0,1360(5)	1
6c	Ba(2)	0	0	0,3136(3)	1	0	0	0,3168(4)	1
6c	Ba(3)	0	0	0,4137(3)	1	0	0	0,4127(5)	1
6c	$B^V(1)$	0	0	0,0500(4)	1	0	0	0,0529(3)	0,75(4)
6c	Sn(1)	—	—	—	—	0	0	0,0529(3)	0,25(4)
6c	$B^V(2)$	0	0	0,2243(5)	1	0	0	0,2235(4)	0,75(4)
6c	Sn(2)	—	—	—	—	0	0	0,2235(4)	0,25(4)
3b	Sn(3)	0	0	0,5	1	—	—	—	—
3b	Ta(3)	—	—	—	—	0	0	0,5	1
18h	O(1)	0,503(2)	$-x$	0,142(1)	1	0,487(1)	$-x$	0,136(2)	1
18h	O(2)	0,495(1)	$-x$	0,306(1)	1	0,491(1)	$-x$	0,302(1)	1
18h	O(3)	0,502(2)	$-x$	0,419(1)	1	0,502(2)	$-x$	0,419(2)	1
Пр. група		R-3m (no 166)				R-3m (no 166)			
Параметри ґратки, нм		$a = 0,58021(3)$ , $c = 4,2553(3)$ , $\alpha = 90^\circ$ , $\beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$				$a = 0,5798(1)$ , $c = 4,263(1)$ , $\alpha = 90^\circ$ , $\beta = 90^\circ$ , $\gamma = 120^\circ$			
Незалежні відбиття		256				234			
Загальний ізотропний В-фактор, нм <sup>2</sup>		$0,23(2) \cdot 10^{-2}$				$0,55(2) \cdot 10^{-2}$			
Фактор недостовірності		$R_B = 0,061$				$R_B = 0,067$			

\*Заповнення позиції.

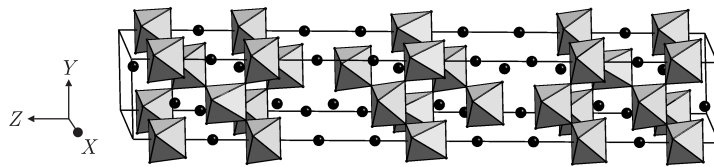


Рис. 2. Структура сполуки  $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$  у вигляді октаедрів  $(\text{Ta},\text{Sn})\text{O}_6$  та атомів Ва

—O—Ba(2)—O—. Із 12 атомів оксигену зовнішньоблочного поліедра  $\text{Ba}(2)\text{O}_{12}$  дев'ять (шість O(2) та три O(3)) належать до того самого блока, що й атоми Ва(2), а три атоми O(2) — до сусіднього (див. рис. 3). Координаційним поліедром внутрішньоблочних атомів Ва(1) і Ва(3) також є кубооктаедр.

Необхідність “зшивання” в ШПС  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^{\text{V}} — \text{Nb}, \text{Ta}$ ) перовськітоподібних блоків між собою через зв'язки —O—Ba(2)—O— обумовлює більшу деформацію зовнішньоблочних поліедрів  $\text{Ba}(2)\text{O}_{12}$  у порівнянні з внутрішньоблочними кубооктаедрами  $\text{Ba}(1)\text{O}_{12}$  й  $\text{Ba}(3)\text{O}_{12}$ .

Таблиця 2. Деякі міжатомні відстані та ступінь деформації ( $\Delta$ ) поліедрів  $\text{BaO}_{12}$ ,  $\text{NbO}_6$ ,  $\text{TaO}_6$ ,  $\text{SnO}_6$  та  $(\text{Ta},\text{Sn})\text{O}_6$  у кристалічній структурі сполук  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$

$\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$		$\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$	
атоми	$d$ , нм	атоми	$d$ , нм
Ba(1)—3O(3)	0,278(2)	Ba(1)—3O(3)	0,271(2)
3O(1)	0,279(2)	6O(1)	0,290(2)
6O(1)	0,291(3)	3O(1)	0,318(3)
Ba(1)—O <sub>сеп</sub>	0,285	Ba(1)—O <sub>сеп</sub>	0,292
$\Delta\text{Ba}(1)\text{O}_{12}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ba}(1)\text{O}_{12}$	$33 \cdot 10^{-4}$
Ba(2)—3O(2)*	0,258(1)	Ba(2)—3O(2)*	0,258(2)
6O(2)	0,292(2)	6O(2)	0,297(3)
3O(3)	0,328(3)	3O(3)	0,340(3)
Ba(2)—O <sub>сеп</sub>	0,2925	Ba(2)—O <sub>сеп</sub>	0,298
$\Delta\text{Ba}(2)\text{O}_{12}$	$72 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ba}(2)\text{O}_{12}$	$95 \cdot 10^{-4}$
Ba(3)—3O(2)	0,278(2)	Ba(3)—3O(2)	0,259(2)
6O(3)	0,291(3)	3O(1)	0,287(2)
3O(1)	0,313(3)	6O(3)	0,291(2)
Ba(3)—O <sub>сеп</sub>	0,293	Ba(3)—O <sub>сеп</sub>	0,282
$\Delta\text{Ba}(3)\text{O}_{12}$	$19 \cdot 10^{-4}$	$\Delta\text{Ba}(3)\text{O}_{12}$	$23 \cdot 10^{-4}$
Nb(1)—3O(2)	0,198(1)	(Ta, Sn)(1)—3O(2)	0,199(1)
3O(3)	0,225(2)	3O(3)	0,217(2)
Nb(1)—O <sub>сеп</sub>	0,2115	(Ta, Sn)(1)—O <sub>сеп</sub>	0,208
$\Delta\text{Nb}(1)\text{O}_6$	$41 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Ta},\text{Sn})(1)\text{O}_6$	$19 \cdot 10^{-4}$
Nb(2)—3O(3)	0,197(2)	(Ta, Sn)(2)—3O(3)	0,198(1)
3O(1)	0,216(2)	3O(1)	0,212(2)
Nb(2)—O <sub>сеп</sub>	0,2065	(Ta, Sn)(2)—O <sub>сеп</sub>	0,205
$\Delta\text{Nb}(2)\text{O}_6$	$21 \cdot 10^{-4}$	$\Delta(\text{Ta}, \text{Sn})(2)\text{O}_6$	$12 \cdot 10^{-4}$
Sn—6O(1)	0,200(3)	Ta—6O(1)	0,202(2)
Sn—O <sub>сеп</sub>	0,200	Ta(3)—O <sub>сеп</sub>	0,202
$\Delta\text{SnO}_6$	0	$\Delta\text{Ta}(3)\text{O}_6$	0

Примітка. Ступінь деформації поліедрів  $\text{MeO}_n$  у кристалічній структурі  $\text{Ba}_6\text{B}_4^{\text{V}}\text{SnO}_{18}$  розраховували за такою формулою:  $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ , де  $R_i$  — відстані  $\text{Me—O}$ ;  $\bar{R}$  — середня відстань  $\text{Me—O}$ ;  $n$  — координаційне число [8].

\*Міжблочна відстань (O2 — атом оксигену октаедра  $\text{Me}(1)\text{O}_6$  із сусіднього перовськітоподібного блока).

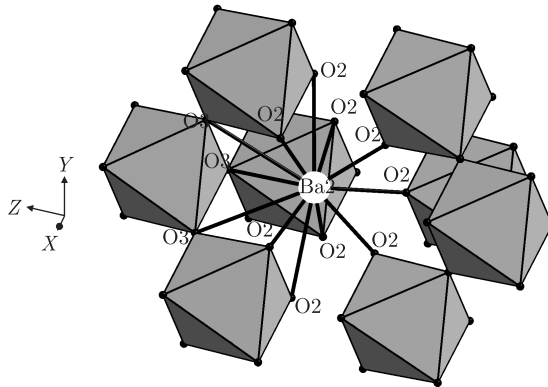


Рис. 3. Будова міжблочної границі в шаруватій перовськітоподібній структурі сполуки  $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$

Як показали результати уточнення структури, найбільш істотна відмінність між ШПС  $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$  й  $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$  полягає в характері розподілу атомів типу В у межах п'ятишарового перовськітоподібного блока. В ШПС  $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$  розподіл атомів Nb й Sn має повністю упорядкований характер з локалізацією атомів Sn лише в центральній частині п'ятишарового перовськітоподібного блока, а атомів ніобію тільки в зовнішньоблочному та проміжному шарах перовськітоподібного блока. Характер локалізації атомів Ta й Sn у ШПС  $\text{Ba}_6\text{Ta}_4\text{SnO}_{18}$  є частково упорядкованим із статистичним розподілом атомів Sn й Ta по (Ta,Sn)(1) і (Ta,Sn)(2) позиціях перовськітоподібного блока і розташуванням у центральній частині блока лише атомів Ta (див. табл. 1).

Тенденція до упорядкування в іонних кристалах визначається в основному різницею іонних зарядів  $\Delta q$  і радіусів  $\Delta R_B$  та електронною будовою катіонів. Оскільки розмір і заряд іона  $\text{Nb}^{5+}$  однакові з іоном  $\text{Ta}^{5+}$ , то це дає підстави стверджувати, що різний розподіл  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  й  $\text{Ta}^{5+}$  у ШПС  $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$  зв'язаний в основному з електронною будовою катіонів  $\text{Nb}^{5+}$  й  $\text{Ta}^{5+}$ . На користь цього висновку свідчить також схожість характеру локалізації атомів чотиривалентних елементів у ШПС  $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{SnO}_{18}$  й  $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$  [7]. Хоча в ШПС  $\text{Ba}_6\text{Nb}_4\text{TiO}_{18}$  розподіл атомів титану та ніобію має частково впорядкований характер, але основна частина атомів титану зосереджена в центральному та проміжному шарах перовськітоподібного блока, а частка атомів ніобію є найбільшою в зовнішньоблочному та проміжному шарах блока.

Зіставлення довжин зв'язків  $\text{Me}-\text{O}$  та ступенів деформації ( $\Delta$ ) октаедрів  $\text{MeO}_6$  у ШПС  $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^V - \text{Nb}, \text{Ta}$ ) показало, що центральні октаедри перовськітоподібних блоків  $\text{Sn}(3)\text{O}_6$  й  $\text{Ta}(3)\text{O}_6$  є практично ідеальними (їх  $\Delta = 0$ ), у той час як для октаедрів  $\text{Nb}(1)\text{O}_6$ ,  $\text{Nb}(2)\text{O}_6$ , (Ta,Sn)(1) $\text{O}_6$  та (Ta,Sn)(2) $\text{O}_6$  характерними є досить значні різниці в довжинах зв'язків  $\text{Me}-\text{O}$  (0,014–0,027 нм) та величина  $\Delta$  ( $(12-41)10^{-4}$ ) (див. табл. 2). Найдеформованішими є зовнішньоблочні октаедри  $\text{Nb}(1)\text{O}_6$  й (Ta,Sn)(1) $\text{O}_6$ .

Таким чином, нами встановлено можливість отримання перших оловомісних п'ятишарових представників сімейства шаруватих сполук  $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  складу  $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^V - \text{Nb}, \text{Ta}$ ) та визначено особливості будови їх ШПС. До їх числа насамперед слід віднести нестатистичний та значно відмінний характер локалізації атомів  $\text{B}^V$  й Sn у перовськітоподібних блоках ШПС сполук  $\text{Ba}_6\text{B}_4\text{SnO}_{18}$  ( $\text{B}^V - \text{Nb}, \text{Ta}$ ), який, безумовно, буде впливати на електрофізичні властивості цих сполук.

1. *Lichtenberg F., Herrnberge A., Wiedenmann K.* Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type  $A_nB_nO_{3n+2}$ ,  $A^IA_{k-1}B_kO_{3k+1}$  and  $A_mB_{m-1}O_{3m}$  // *Progr. Sol. State Chem.* – 2008. – **36**, No 4. – P. 253–387.
2. *Zhang H., Fang L., Dronskowski R. et al.* Some  $A_6B_5O_{18}$  cation-deficient perovskites in the  $BaO-La_2O_3-TiO_2-Nb_2O_5$  system // *Ibid.* – 2004. – **177**, No 11. – P. 4007–4012.
3. *Zhang H., Fang L., Su H.* Microwave dielectric properties of a new  $A_6B_5O_{18}$ -type cation deficient perovskites:  $Sr_3LaTi_2Nb_3O_{18}$  // *J. Mat. Sci.: Mater. Electron.* – 2009. – **20**, No 8. – P. 741–744.
4. *Fang L., Zhang H., Chen L. et al.* Preparation and characterization of new dielectric ceramics  $Ba_5LnTi_2Nb_3O_{18}$  ( $Ln = La, Nd$ ) // *Ibid.* – 2005. – **16**, No 1. – P. 43–46.
5. *Абакумов А. М., Антипов Е. В., Ковба Л. М. и др.* Сложные оксиды со структурами когерентного сращения // *Успехи химии.* – 1995. – **64**, № 8. – С. 769–780.
6. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // *Тез. доп. Другої міжнар. конф. “Конструкційні та функціональні матеріали”, 14–16 жовт., 1997.* – Львів: Вид-во наук. тов-ва ім. Т. Г. Шевченка, 1997. – С. 260–261.
7. *Duivenboden H. C., Zandbergen H. W., Ijdo D. J. W.* Hexabarium titanium (IV) tetranioabate (V); a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data // *Acta Crystallogr.* – 1986. – **C42**, No 3. – P. 266–268.
8. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and halogenides // *Acta Crystallogr.* – 1976. – **A32**, No 5. – P. 751–767.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшло до редакції 10.09.2012

**Ю. А. Титов, Н. Н. Белявина, В. Я. Марків,**  
член-корреспондент НАН України **Н. С. Слободяник, В. В. Полубинский**

### **Синтез и кристаллическая структура ниобатостанната и танталостанната бария**

*Термообработкой совместноосажденных гидроксокарбонатов синтезированы соединения  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  ( $B^V - Nb, Ta$ ), методом рентгеновской дифракции на порошках определены их кристаллические слоистые перовскитоподобные структуры (СПС). Установлена принадлежность кристаллических структур соединений  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  ( $B^V - Nb, Ta$ ) к структурному типу  $Ba_6Nb_4TiO_{18}$ . Параметры элементарных ячеек  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$ , нм:  $a = 0,58021(3)$ ,  $c = 4,2553(3)$  ( $B^V - Nb$ );  $a = 0,5798(1)$ ,  $c = 4,263(1)$  ( $B^V - Ta$ ), пространственная группа  $R-3m$ . Значения факторов недоверности  $R_B$  составляют 0,061 ( $B^V - Nb$ ) и 0,067 ( $B^V - Ta$ ). Проанализированы особенности СПС соединений  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  и установлены взаимосвязи состав – строение СПС.*

**Y. A. Titov, N. M. Belyavina, V. Ya. Markiv,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **M. S. Slobodyanik, V. V. Polybinskii**

### **Synthesis and crystal structure of barium niobatostannate and tantalostannate**

*$Ba_6B_4^V SnO_{18}$  ( $B^V - Nb, Ta$ ) have been synthesized by heat treatment of co-precipitated hydroxycarbonates, and their crystal layer perovskite-like structures (LPS) are determined by X-ray powder diffraction. It is found that the crystal structures of  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  ( $B^V - Nb, Ta$ ) belong to the  $Ba_6Nb_4TiO_{18}$ -type structure. The cell constants of  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  are, nm:  $a = 0.58021(3)$ ,  $c = 4.2553(3)$  ( $B^V - Nb$ ),  $a = 0.5798(1)$ ,  $c = 4.263(1)$  ( $B^V - Ta$ ), and the space group is  $R-3m$ . The final  $R_B$  value is equal to 0.061 ( $B^V - Nb$ ) and 0.067 ( $B^V - Ta$ ). The peculiarities of LPS of  $Ba_6B_4^V SnO_{18}$  are analyzed, and the composition–constitution correlations of LPS have been identified.*