

Ю. О. Тітов¹, член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник¹,
В. В. Чумак²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

²Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Сполуки $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$)

з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою

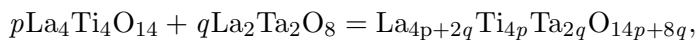
Досліджено фазові співвідношення в системах $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ та $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$. Встановлено утворення з шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів нових сполук $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою, до складу гетероблоку яких входять чотиришаровий блок $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ і двошаровий блок $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$. Показано неможливість кристалогімічної стабілізації двошарових блоків модифікацій високого тиску $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ та $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ в гетероблоках $\{(4)(2)\}$ Sr-вмісних сполук.

Ключові слова: шарувата перовськітоподібна структура, фазові співвідношення.

Можливість одержання гетероблочних шаруватих фаз, які складаються із структурних фрагментів різних шаруватих сполук, обумовлена тим, що в системах за участю шаруватих сполук розчинними елементами можуть виступати не атоми або іони, а двовимірні-макроскопічні шари або блоки шарів [1]. Зазначені фази можуть сполучати дуже різні функціональні властивості, які притаманні вихідним сполукам.

Вихідними об'єктами для синтезу гетероблочних фаз можуть бути, зокрема, сполуки типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La} - \text{Sm}, \text{Na}, \text{Cd}$; $B = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$; $n = 2 \div 6$) із моноблочною шаруватою перовськітоподібною структурою (ШПС), яка утворена однотипними перовськітоподібними блоками з n шарів октаедрів BO_6 [2].

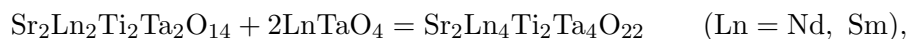
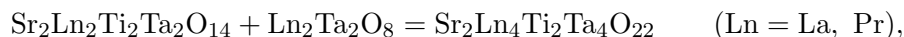
Зокрема, в системі $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$) + $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ ($A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 2$) встановлено існування гомологічного ряду полярних шаруватих сполук $\text{La}_{4p+2q}\text{Ti}_{4p}\text{Ta}_{2q}\text{O}_{14p+8q}$ ($p = 1, q = 1, 2, 3, 5$) із гетероблочними ШПС, складні гетероблоки яких містять дво- та чотиришарові блоки октаедрів BO_6 [3, 4]. Утворення сполук з гетероблочною ШПС в цій системі описується рівнянням



індекси p і q в правій частині якого відповідають числу чотиришарових (4) та двошарових (2) перовськітоподібних блоків у складному гетероблоці $\{p(4)q(2)\}$. Серед гетероблочних сполук $\text{La}_{4p+2q}\text{Ti}_{4p}\text{Ta}_{2q}\text{O}_{14p+8q}$ найбільш стабільними виявилися сполуки з найпростішими гетероблоками складу $\{(4)(2)\}$, а збільшення числа шарів у гетероблоці зменшує стабільність гетероблочної ШПС [3].

Мета даної роботи — дослідження можливості утворення нових гетероблочних шаруватих перовськітоподібних сполук загального складу $A_6B_6O_{22}$ з найпростішими гетероблоками типу $\{(4)(2)\}$ у системах $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ ($A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$) + $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ ($A_nB_nO_{3n+2}$

з $n=2$) ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$), а також (враховуючи існування модифікацій високого тиску $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ та $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ із двошаровою ШПС [5–8]) у системах $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) та $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ і $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$. Утворення очікуваних сполук можна відобразити схемами:



Синтез зразків очікуваних оксидних сполук проводили шляхом термообробки шихти сумісно осаджених гідроксикарбонатів (СОГК) (Sr -вмісні зразки) або сумісно осаджених гідроксидів (СОГ). Як вихідні речовини використовували водні розчини нітратів Sr , РЗЕ, TiCl_4 марок “хч”, метанольні розчини TaCl_5 і NbCl_5 марок “осч”, а сумісне осадження, залежно від складу проводили у водних розчинах аміаку та карбонату амонію ($\text{pH} \approx 8,5$) або аміаку ($\text{pH} \approx 9$). Рентгенографічні дослідження виконані на дифрактометрі ДРОН-3 (Cu K_α -випромінювання).

Рентгенографічне дослідження термооброблених при температурах нижче температури плавлення зразків валового складу $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) (табл. 1) показав

Таблиця 1. Фазовий склад та періоди кристалічних ґраток (нм) продуктів термообробки шихти СОГК із співвідношеннями $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Ti} : \text{Ta} = 2 : 4 : 2 : 4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$)

Умови термообробки	$\text{Ln} = \text{La}$
1720 К, 2 год	Фаза з гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС ($\sim 50\%$) ($a = 0,3932(7)$, $b = 2,0406(33)$, $c = 0,5604(6)$) + фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ($a = 0,7871(4)$, $b = 2,6208(7)$, $c = 0,5597(3)$)
Відпалений (1670 К) загартований розплав	Фаза з гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС ($\sim 70\%$) ($a = 0,3933(2)$, $b = 2,0420(7)$, $c = 0,5617(2)$) + фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ($a = 0,7867(7)$, $b = 2,6273(14)$, $c = 0,5609(4)$)
$\text{Ln} = \text{Pr}$	
1720 К, 2 год	Фаза з гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС ($\sim 50\%$) ($a = 0,3897(17)$, $b = 2,0572(36)$, $c = 0,5531(23)$) + фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ($a = 0,7790(9)$, $b = 2,6213(29)$, $c = 0,5564(9)$)
Відпалений (1670 К) загартований розплав	Фаза з гетероблочною $\{(4)(2)\}$ ШПС ($\sim 70\%$) ($a = 0,3897(2)$, $b = 2,0583(11)$, $c = 0,5549(4)$) + фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ($a = 0,7800(5)$, $b = 2,6298(17)$, $c = 0,5567(6)$)
$\text{Ln} = \text{Nd}$	
1720 К, 2 год	Фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ ($a = 0,7802(4)$, $b = 2,6189(12)$, $c = 0,5552(3)$) + фаза типу M-NdTaO_4 ($a = 0,5508(4)$, $b = 1,1228(6)$, $c = 0,5102(2)$, $\beta = 95,56(9)^\circ$)
Відпалений (1670 К) загартований розплав	Фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ (на основі $\text{Sr}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$) + + фаза типу M-NdTaO_4
$\text{Ln} = \text{Sm}$	
1720 К, 2 год	Фаза зі структурою типу пірохлору ($a = 1,0338(4)$) + фаза типу M-SmTaO_4 ($a = 0,5446(8)$, $b = 1,1102(2)$, $c = 0,5057(4)$, $\beta = 95,45(1)^\circ$)
Відпалений (1670 К) загартований розплав	Фаза зі структурою типу пірохлору (на основі SrSmTiTaO_7) + + фаза типу M-SmTaO_4

ло, що всі вони двофазні, а за характером утворених фаз поділяються на дві групи. У випадку $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ складовими двофазних зразків валового складу $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ є фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ із $n = 4$ та фаза, набір відбиттів якої та співвідношення їх інтенсивностей відрізняються від таких для відомої моноблочної сполуки типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ із $n = 3$ [9] і аналогічні таким для гетероблочної ($\{(4)(2)\}$) ШПС сполук $\text{Ln}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) [3, 4]. Переплавка в струмені газового пальника з наступним загартуванням краплин розплаву зразків валового складу $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) приводить до збільшення кількісного вмісту в них фази з гетероблочною ШПС, хоча значення періодів кристалічних ґраток обох фаз при цьому майже не змінюються (див. табл. 1). Вищенаведений характер зміни фазових співвідношень аналогічний такому при утворенні гетероблочних $\text{Ln}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) [4], механізм синтезу яких із шихти СОГ також включає стадію утворення початкової проміжної фази типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ з дефектною ($\text{A}_{4-x}\text{B}_{4-x}\text{O}_{14}$) моноблочною ШПС та її подальшу поступову перебудову в гетероблочну ШПС з гетероблоками типу $\{(4)(2)\}$. Передбачуване значення параметра b елементарної ромбічної комірки $\text{Sr}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$, яке розраховане за формулою $b_{\text{передбач.}} = (b^{\text{I}}/2 + b^{\text{II}}/2)$ (де b^{I} і b^{II} — періоди кристалічних ґраток $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ і ромбічної модифікації $\text{La}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$), становить 2,051 нм і дуже близьке до відповідного експериментального значення (2,0420(7) нм) (див. табл. 1). Вищенаведені результати дають підстави для висновку про утворення й існування сполук $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) із гетероблочною ШПС, в якій упорядковано чергуються гетероблоки типу $\{(4)(2)\}$, причому основою чотиришарової складової гетероблоку є перовськітоподібний блок сполуки $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$, а основою двошарової складової є перовськітоподібні блоки $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$.

Необхідність застосування більш високої ($> 1720 \text{ K}$), ніж для $\text{Ln}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) [4], температури для повної перебудови дефектної чотиришарової ШПС в гетероблочну ШПС $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) викликана, очевидно, збільшенням труднощів упорядкування різнотипних (Sr та La) атомів металів в А-позиціях довгоперіодної ($b > 2 \text{ нм}$) гетероблочної ШПС $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$.

Склад прожареної шихти СОГК із співвідношенням $\text{Sr} : \text{Ln} : \text{Ti} : \text{Ta} 2 : 4 : 2 : 4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) (див. табл. 1) не залежить від режиму термообробки і являє собою суміш фаз на основі $\text{Sr}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ (чотиришарова ШПС), SrSmTiTaO_7 (структура типу пірохлору) та LnTaO_4 із структурою типу М-фергюсоніту.

Як показано в [5–8], стабільні в умовах атмосферного тиску поліморфні модифікації NdTaO_4 та LaNbO_4 зі структурою моноклінного М-фергюсоніту під дією високого тиску і температури перетворюються в метастабільні в нормальних умовах модифікації високого тиску типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ із двошаровою ($n = 2$) ШПС за рахунок більш щільної упаковки атомів у ній. Величина відносної зміни рентгенографічної густини речовини ($\Delta d/d$) при перетворенні типу М-фергюсоніт \rightarrow ШПС для NdTaO_4 становить 1,1 %, а для LaNbO_4 — 2,4%. Відносно незначні величини $\Delta d/d$ давали підстави очікувати, що в умовах звичайного тиску в гетероблоці типу $\{(4)(2)\}$ буде можливе утворення і кристалохімічна стабілізація метастабільних двошарових перовськітоподібних блоків шаруватих модифікацій $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ та $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ чотиришаровими блоками відповідно $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ і $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$. Однак отримані нами дані показали, що навіть у разі таких незначних величин $\Delta d/d$ цей процес не відбувається. Вірогідною причиною цього може бути значна різниця в енергіях утворення фергюсонітної та шаруватої перовськітоподібної модифікацій NdTaO_4 та LaNbO_4 .

Відсутність $\text{Sm}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$ з гетероблочною ШПС обумовлена, очевидно, різкою відмінністю структур існуючих поліморфних модифікацій як SmTaO_4 (структура типу М-фергю-

соніту), так і SrSmTiTaO_7 (структура типу пірохлору) від ШПС, внаслідок чого утворення гетероблоків $\{(4)(2)\}$ неможливе.

Фазовий аналіз термообробленої (1670 К, 2 год) Nb-вмісної шихти СОК із співвідношеннями елементів, які відповідають можливим гетероблочним сполукам $\text{Sr}_2\text{La}_4\text{Ti}_2\text{Nb}_4\text{O}_{22}$ та $\text{La}_6\text{Ti}_4\text{Nb}_2\text{O}_{22}$, показав, що в усіх випадках одержуються двофазні продукти, які складаються 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 $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14}$ та $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ відповідно).

Слід відзначити, що при низьких (1170 К, τ до 50 год) температурах термообробки шихти СОГ із співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Nb} 6 : 4 : 2$ рентгенографічними методами фіксується лише фаза типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$ з дефектною ($\text{A}_{4-x}\text{B}_{4-x}\text{O}_{14}$) ШПС, проте підвищення температури термообробки приводить не до її перебудови в гетероблочну $\{(4)(2)\}$ ШПС, як це має місце у випадку $\text{Ln}_6\text{Ti}_4\text{Ta}_2\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), а до виділення фаз на основі LaNbO_4 та $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ з бездефектною ШПС.

Таким чином, у результаті досліджень фазових співвідношень у системах $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ та $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ встановлено існування двох перших Sr-вмісних гетероблочних шаруватих сполук складу $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), у структурі яких впорядковано чергуються чотиришаровий і двошаровий перовськітоподібні блоки октаєдрів $(\text{Ti}, \text{Ta})\text{O}_6$.

Цитована література

1. *Schaak R. E., Mallouk T. E.* Perovskites by design: a toolbox of solid state reactions // *Chem. Mater.* – 2002. – **14**, No 4. – P. 1455–471.
2. *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K.* Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $\text{A}^1\text{A}_{k-1}\text{B}_k\text{O}_{3k+1}$ and $\text{A}_m\text{B}_{m-1}\text{O}_{3m}$ // *Progr. Solid State Chem.* – 2008. – **36**, No 4. – P. 253–387.
3. *Titov Yu. A., Sych A. M., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P.* Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{LaTaO}_4$ system // *J. Alloys and Compounds.* – 2001. – **316**, No 1–2. – P. 309–315.
4. *Titov Yu. A., Sych A. M., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P.* Synthesis and properties of $\text{Ln}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{11}$ mixed-layer perovskite-like compounds // *Inorg. Mater.* – 2001. – **37**, No 3. – P. 294–297.
5. *Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P.* Polymorphism of NdTaO_4 // *Inorg. Mater.* – 1997. – **33**, No 1. – P. 60–63.
6. *Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Markiv V. Ya., Belyavina N. M.* Crystal structure of the high-pressure modification of NdTaO_4 // *J. Alloys and Compounds.* – 2000. – **311**, No 2. – P. 252–255.
7. *Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P.* High-pressure polymorph of LaNbO_4 // *Inorg. Mater.* – 2000. – **36**, No 6. – P. 625–628.
8. *Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A.* Crystal structure of the high-pressure modification of LaNbO_4 // *High-Pressure Res.* – 2001. – **21**. – P. 175–181.
9. *Titov Yu. A., Sych A. M., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P., Slobodyanik M. S.* Formation, condition of existence and peculiarities of $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$ slab perovskite-like structure // *J. Alloys and Compounds.* – 2002. – **337**, No 1–2. – P. 89–93.

References

1. *Schaak R. E., Mallouk T. E.* *Chem. Mater.*, 2002, **14**, No 4: 1455–1471.
2. *Lichtenberg F., Herrnberger A., Wiedenmann K.* *Progr. Solid State Chem.*, 2008, **36**, No 4: 253–387.
3. *Titov Yu. A., Sych A. M., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P.* *J. Alloys and Compounds*, 2001, **316**, No 1–2: 309–315.

4. Titov Yu. A., Sych A. M., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P. Inorg. Mater., 2001, **37**, No 3: 294–297.
5. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P. Inorg. Mater., 1997, **33**, No 1: 60–63.
6. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Markiv V. Ya., Belyavina N. M. J. Alloys and Compounds, 2000, **311**, No 2: 252–255.
7. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P. Inorg. Mater., 2000, **36**, No 6: 625–628.
8. Titov Yu. A., Sych A. M., Sokolov A. N., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A. High-Pressure Res., 2001, **21**: 175–181.
9. Titov Yu. A., Sych A. M., Markiv V. Ya., Belyavina N. M., Kapshuk A. A., Yaschuk V. P., Slobodyanik M. S. J. Alloys and Compounds, 2002, **337**, No 1–2: 89–93.

Надійшло до редакції 03.07.2015

Ю. А. Титов¹, член-корреспондент НАН України Н. С. Слободяник¹,
В. В. Чумак²

¹Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

²Житомирський державний університет ім. Івана Франка

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Соединения $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) с гетероблочной слоистой перовскитоподобной структурой

Исследованы фазовые соотношения в системах $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ и $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$. Установлено образование из шихты совместно осажденных гидроксокарбонатов новых соединений $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) с гетероблочной слоистой перовскитоподобной структурой, в состав гетероблока которых входят четырехслойный блок $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ и двухслойный блок $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$. Показана невозможность кристаллохимической стабилизации двухслойных блоков модификаций высокого давления $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ и $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ в гетероблоках $\{(4)(2)\}$ Sr-содержащих соединений.

Ключевые слова: слоистая перовскитоподобная структура, фазовые соотношения.

Yu. A. Titov¹, Corresponding Member of the NAS of Ukraine M. S. Slobodyanik¹,
V. V. Chumak²

¹Taras Shevchenko National University of Kiev

²Ivan Franko State University of Zhytomir

E-mail: tit@univ.kiev.ua

Compounds $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) with heteroblock slab perovskite-like structure

Phase ratios in systems $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + \text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14} + 2\text{LnTaO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$), $\text{Sr}_2\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$, and $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14} + 2\text{LaNbO}_4$ are investigated. The formation of new compounds $\text{Sr}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_2\text{Ta}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) with heteroblock layered perovskite-like structure from the charge of co-precipitated hydroxycarbonates, whose heteroblocks include four-layer block $\text{Sr}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{14}$ and two-layer block $\text{Ln}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$, is established. The impossibility of a crystallochemical stabilization of two-layer blocks of high pressure modification $\text{Nd}_2\text{Ta}_2\text{O}_8$ and $\text{La}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$ in $\{(4)(2)\}$ heteroblocks of Sr-containing compounds is shown.

Keywords: layered perovskite-like structure, phase relations.