

Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, М.С. Слободяник

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ П'ЯТИШАРОВИХ ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ СПОЛУК $A_5B_5O_{17}$ (A = Ca, Sr, La; B = Ti, Nb) ІЗ СИСТЕМ СУМІСНООСАДЖЕНИХ ГІДРОКСИКАРБОНАТІВ

Визначені особливості утворення шаруватих перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ (A = Ca, Sr, La; B = Ti, Nb; n=5) із систем сумісноосаджених гідроксикарбонатів. Встановлено, що процес формування п'ятишарових перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ відбувається лише за двостадійним механізмом з утворенням в якості проміжних кристалічних продуктів фази зі структурою дефектного перовскіту та чотиришарової сполуки типу $A_nB_nO_{3n+2}$.

Підвищений інтерес до представників сімейства сполук з шаруватою перовскітоподібною структурою (ШПС) загального складу $A_nB_nO_{3n+2}$ (A = Ca, Sr, La—Sm, Na, Cd, Pb; B = Ti, Nb, Ta, Al, Cr, Ga, Fe, Sc; n (число шарів октаедрів BO_6 в перовскітоподібному блоці) = 2—6) обумовлений наявністю у них комплексу сегнето-, п'єзоелектричних, електрооптичних та нелінійно-оптичних властивостей [1, 2].

Для одержання вказаних сполук та матеріалів на їх основі застосовується ряд різноманітних методик та технологій [2—5]. Одними із найбільш перспективних серед них є хімічні бездифузійні методи синтезу, які мають ряд переваг у порівнянні із традиційною керамічною технологією синтезу.

На відміну від детально досліджених процесів твердофазного синтезу сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з n=2 ($La_2Ta_2O_8$), n=4 ($Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La, Nd), $Sr_4Nb_4O_{14}$) і n=6 ($Sr_6Ti_2Nb_4O_{20}$) з ШПС [2—7], дані про особливості хімічного бездифузійного синтезу сполук цього типу дуже обмежені [8—13] і стосуються лише тонкоблочних представників вказаного сімейства з числом шарів октаедрів у перовскітоподібному блоці не більшим чотирьох — $A_2B_2O_8$ та $A_4B_4O_{14}$ (A = La, Pr, Nd, Sr; B = Ti, Nb, Ta).

Так, згідно з даними робіт [8, 9], утворення кристалічних $A_nB_nO_{3n+2}$ з ШПС при термооб-

робці сумісноосаджених гідроксидів (СОГ) може відбуватися за одностадійним механізмом з наступною їх "вибуховою" кристалізацією (двошаровий $La_2Ta_2O_8$, чотиришарові $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La—Nd)) або включати додаткову стадію твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів кристалізації СОГ з неперовскітним типом структури (двошаровий $Pr_2Ta_2O_8$).

Проміжна кристалічна фаза з перовскітним або перовскітоподібним типом структури утворюється у випадку реалізації двостадійного механізму синтезу чотиришарових представників сімейства перовскітоподібних сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$. Зокрема, як показано в роботах [12, 13], при одержанні чотиришарових $Sr_4Nb_4O_{14}$ та $Ln_4Ti_4O_{14}$ (Ln = La, Nd) термообробкою гелю алкоксидів відповідних металів відбувається утворення проміжних кристалічних дефектних перовскітних фаз складу $Sr_{0.82}NbO_3$ та $Ln_{1-x}TiO_3$, на основі яких при подальшому нагріванні поступово формується чотиришарова перовскітоподібна структура цих сполук. Основним проміжним кристалічним продуктом при синтезі чотиришарового $Sr_4Nb_4O_{14}$ із сумісноосаджених оксалатів стронцію і ніобію є сполука $Sr_5Nb_4O_{15}$ [10], яка є членом іншого сімейства сполук з ШПС загального складу $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Слід відзначити, що утворення проміжної сполуки $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ з структурою дефектного перовскіту має місце також і при одностадійному синтезі чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ із СОГ [9]. Але в цьому випадку проміжна сполука є рентгеноаморфною, вище 1070 К розкладається на $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і TiO_2 , а первинним кристалічним продуктом термообробки СОГ лантану й титану ($\text{La} : \text{Ti} = 1:1$) є $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$, який кристалізується по "вибуховому" механізму при 1100 К.

Метою даної роботи являлось дослідження особливостей утворення п'ятишарових ($n=5$) представників сімейства сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, зокрема титанату лантану, стронцію $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та ніобатотитанату кальцію $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, із систем сумісноосаджених компонентів.

В якості вихідних у роботі використані водні розчини $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, TiCl_4 марок х.ч. та метанольний розчин NbCl_5 марки ос.ч., а осаджувачем був водний буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ з $\text{pH} \approx 9$. Синтез сполук складу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n=5$ здійснювався шляхом сумісного осадження гідроксикарбонатів (СОГК) в амонійно-карбонатному буферному

розчині з наступною послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти. Рентгенографічне дослідження порошкоподібних зразків проведено на дифрактометрі ДРОН-3 (CuK_α -випромінювання, Ni фільтр).

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870—1670 К зразків шихти СОГК із співвідношенням $\text{Sr} : \text{La} : \text{Ti} = 1:4:5$ показали наявність при низьких (870—1070 К) температурах оксикарбонатів лантану. Первинними ж безкарбонатними продуктами прожарювання вказаної шихти СОГК є фаза із структурою типу кубічного перовскіту та La_2O_3 (табл. 1).

Аналіз результатів досліджень області існування дефектних перовскітних фаз у системах $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3\text{—A}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ [9, 14—17] (зокрема, характеру деформації перовскітової ґратки, величин періодів елементарних комірок та термостійкості дефектних перовскітних фаз) дозволив зробити висновок, що вищезгадана (табл. 1) фаза із структурою типу кубічного перовскіту являє собою твердий розчин зі складом, близьким до $\text{SrLa}_{2.66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ (80 % мол. $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ і 20 % мол. SrTiO_3) з вакансіями в позиції А ($\text{A}_{0.733}\text{Ti}_{0.266}\text{TiO}_3$). Більша (в порівнянні з $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$) термостійкість фази $\text{SrLa}_{2.66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ обумовлена зменшенням кількості вакансій у дефектній перовскітній структурі при входженні в неї атомів стронцію за схемою: $2/3\text{La} \rightarrow \text{Sr}$.

Термообробка двофазних ($\text{ПС} + \text{La}_2\text{O}_3$) зразків при 1270 К приводить до зникнення вільного оксиду лантану та появи фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою. Періоди елементарної комірки вказаної фази дуже близькі до таких для $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($a = 0.7785(4)$, $b = 2.567(1)$, $c = 0.5525(3)$ нм) і майже постійні в усьому температурному інтервалі її існування, хоча вміст цієї фази в багатофазних зразках поступово зменшується при зростанні температури їх термообробки вище 1370 К. Поява перших відбиттів п'ятишарової сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ зафіксована при 1470 К, подальше зростання температури тер-

Т а б л и ц я 1

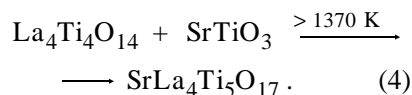
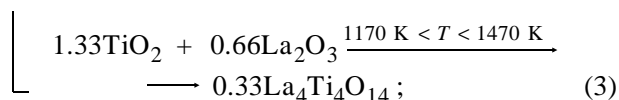
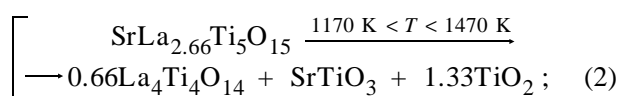
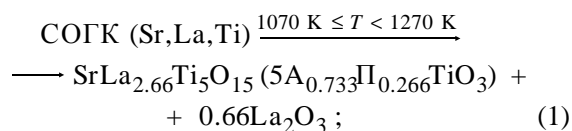
Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти СОГК з співвідношенням $\text{Sr} : \text{La} : \text{T} = 1:4:5$ та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися

Умови термообробки	Фазовий склад*	Періоди елементарної комірки, нм
1170 К, 2 год	ПС La_2O_3	$a = 0.39035(6)$
1270 К, 2 год	ПС $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.39047(7)$ $a = 0.7810(2)$, $b = 2.574(1)$, $c = 0.5541(4)$
1370 К, 2 год	ПС $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.38949(6)$ $a = 0.7805(4)$, $b = 2.575(2)$, $c = 0.5539(3)$
1470 К, 2 год	$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ПС	$a = 0.7807(3)$, $b = 2.573(3)$, $c = 0.5538(5)$ $a = 0.3906(5)$, $b = 3.135(2)$, $c = 0.5533(2)$ $a = 0.38931(6)$
1570 К, 2 год	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ПС	$a = 0.3909(3)$, $b = 3.133(1)$, $c = 0.5535(3)$ $a = 0.7811(5)$, $b = 2.573(2)$, $c = 0.5536(4)$ $a = 0.38935(5)$
1670 К, 2 год	$\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (домішка) ПС (домішка)	$a = 0.3911(2)$, $b = 3.134(1)$, $c = 0.5543(3)$

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

мообробки зразків збільшує її кількісний вміст понад 90 % при 1670 К.

Спираючись на аналіз наведених вище даних температурних залежностей якісного і кількісного складу та співставлення величин періодів елементарних комірок одержаних фаз (табл. 1), процес утворення $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із шихти СОГК можна виразити наступними рівняннями:



При $1170 \text{ К} < T < 1470 \text{ К}$ відбувається одночасне утворення чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ за двома реакціями — шляхом термічного розкладу фази $\text{SrLa}_{2.66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ із структурою дефектного перовскіту (реакція (2)) та шляхом взаємодії оксидів лантану й титану (3), які, у свою чергу, утворилися за реакціями (1) і (2). Утворення п'ятишарового $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ відбувається при $T > 1370 \text{ К}$ шляхом взаємодії (4) між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і SrTiO_3 .

Слід відзначити, що неповнота синтезу $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, навіть після двогодинного прожарювання при 1670 К продуктів послідовної термообробки шихти СОГК, викликана, очевидно, труднощами протікання гетерогенних дифузійних процесів взаємодії між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і SrTiO_3 і обумовлена специфікою саме послідовного режиму термообробки шихти СОГК. Застосування іншого режиму її термообробки,

при якому шихта СОГК після її зневоднення одразу термооброблюється при 1670 К на протязі двох годин, дозволяє синтезувати чисту індивідуальну п'ятишарову сполуку $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Періоди елементарної комірки її ШПС ($a = 0.39113(8)$, $b = 3.1338(8)$, $c = 0.5538(1)$ нм) практично (в межах похибки визначення) співпадають з відповідними значеннями в зразках, що одержані шляхом послідовної термообробки шихти СОГК (табл. 1).

Характер фазових перетворень при послідовній термообробці шихти СОГК із співвідношенням $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5:1:4$ виявився багато в чому схожим із таким для Sr , La , Ti -вмісної шихти СОГК. Первинними безкарбонатними продуктами прожарювання Ca , Ti , Nb -вмісної шихти СОГК, які фіксуються при 1070 К, є фаза із структурою типу кубічного перовскіту та Nb_2O_5 (табл. 2). Враховуючи одержані рентгенографічні дані, вихідне співвідношення елементів у шихті та кристалохімічні особливості структури типу перовскіту, можна зро-

Т а б л и ц я 2

Фазовий склад продуктів послідовної термообробки шихти СОГК з співвідношенням $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5:1:4$ та періоди елементарних комірок фаз, що утворилися

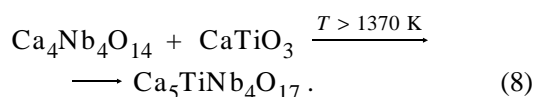
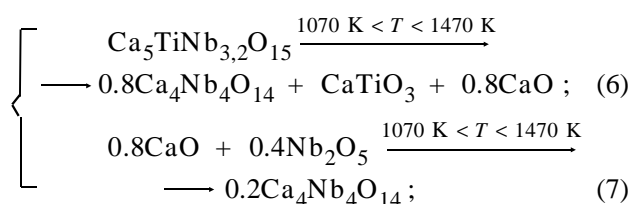
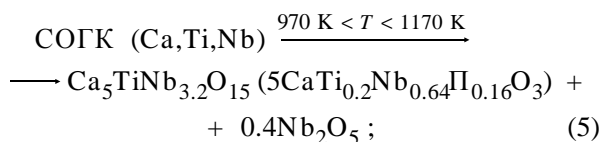
Умови термообробки	Фазовий склад*	Періоди елементарної комірки, нм
1070 К, 2 год	ПС Nb_2O_5	$a = 0.39637(2)$
1170 К, 2 год	ПС $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.3964(7)$ $a = 0.3840(2)$, $b = 2.633(3)$, $c = 0.5485(2)$
1270 К, 2 год	ПС $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.3967(1)$ $a = 0.3840(1)$, $b = 2.630(2)$, $c = 0.5484(2)$
1370 К, 2 год	ПС $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$	$a = 0.3973(3)$ $a = 0.3845(4)$, $b = 2.627(3)$, $c = 0.5496(5)$
1470 К, 2 год	ПС $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$	$a = 0.3970(2)$ $a = 0.3848(3)$, $b = 2.615(7)$, $c = 0.5493(2)$ $a = 0.3837(2)$, $b = 3.2012(8)$, $c = 0.5493(2)$
1570 К, 2 год	$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ПС	$a = 0.3837(3)$, $b = 3.2029(6)$, $c = 0.5484(6)$ $a = 0.3848(4)$, $b = 2.625(5)$, $c = 0.5491(3)$ $a = 0.3967(3)$
1670 К, 2 год	$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ домішка $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ домішка ПС	$a = 0.3839(4)$, $b = 3.2063(7)$, $c = 0.5495(5)$

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

бити обґрунтоване припущення, що вищезгадана фаза із структурою типу перовскіту являє собою твердий розчин приблизного складу $\text{Ca}_5\text{TiNb}_{3.2}\text{O}_{15}$ (80 % мол. $\text{CaNb}_{4/5}\text{O}_3$ і 20 % мол. CaTiO_3) з вакансіями у В-позиції ($\text{CaTi}_{0.2}\text{Nb}_{0.64}\text{P}_{0.16}\text{O}_3$).

Подальше підвищення температури термообробки двофазних (ПС+ Nb_2O_5) зразків до 1170 К приводить до появи відбиттів фази з чотиришаровою перовскітоподібною структурою, періоди елементарної комірки якої виявилися дуже близькими до таких для $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ ($a = 0.3840(2)$, $b = 2.642(3)$, $c = 0.5503(2)$ нм) і практично постійні при 1170—1570 К. При цьому вміст цієї фази в багатофазних зразках при температурах їх термообробки, більших 1370 К, зменшується в декілька разів. При 1470 К зафіксована поява найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарової сполуки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, подальше зростання температури термообробки до 1670 К збільшує її кількісний вміст у зразках понад 90 % (табл. 2).

Одержані результати дозволяють представити наступну послідовність процесу утворення $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ при термообробці шихти СОГК:



При $1070 \text{ K} < T < 1470 \text{ K}$ відбувається розклад первинної дефектної перовскітної фази $\text{Ca}_5\text{TiNb}_{3.2}\text{O}_{15}$, одним із продуктів якого є чотиришаровий $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ (реакція (6)). Одночасно ця сполука утворюється шляхом взаємодії оксидів кальцію й ніобію (7), які, у свою чергу, утворилися за реакціями (5) і (6). Безпосередній синтез п'ятишарового $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ від буваєється при $T > 1370 \text{ K}$ шляхом взаємодії (8) між $\text{Ca}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ та утвореним за реакцією (6) CaTiO_3 .

Як і у випадку синтезу сполуки $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, одержання бездомішкового $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($a =$

$= 0.38397(9)$, $b = 3.2050(5)$, $c = 0.54912(8)$ нм) можливе при використанні такого режиму термообробки, який виключає прожарювання шихти СОГК при "середніх" (1170—1570 К) температурах.

Таким чином, в результаті проведених досліджень вперше визначені умови одержання і встановлені основні особливості утворення із систем СОГК сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з числом шарів октаедрів VO_6 у перовскітоподібному блоці ШПС, більшим чотирьох. На відміну від тонкоблочної ШПС, процес формування кристалічної п'ятишарової перовскітоподібної структури сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ відбувається поступово, за двостадійним механізмом з утворенням в якості проміжних продуктів фази зі структурою дефектного перовскіту та шаруватої перовскітоподібної сполуки типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з меншим ($n=4$) числом шарів октаедрів VO_6 у перовскітоподібному блоці. Добудова п'ятого шару здійснюється шляхом "дорощування" числа шарів перовскітоподібного блоку сполуки $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$ перовскітом ABO_3 .

Можливою причиною складності механізму утворення п'ятишарових $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ є, очевидно, зростаючі (із ростом числа шарів в блоці) кінетичні труднощі утворення довгоперіодної високовпорядкованої ШПС із систем СОГК з початковим статистичним розподілом атомів металів.

РЕЗЮМЕ. Определены особенности образования слоистых перовскитоподобных соединений типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ($A = \text{Ca, Sr, La}$; $B = \text{Ti, Nb}$; $n=5$) из систем совместноосажденных гидроксокарбонатов. Установлено, что процесс формирования пятислойных перовскитоподобных соединений типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ происходит лишь по двухстадийному механизму с образованием в качестве промежуточных кристаллических продуктов фазы со структурой дефектного перовскита и четырехслойного соединения типа $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

SUMMARY. The peculiarities of formation of slab perovskite-like $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ -type compounds ($A = \text{Ca, Sr, La}$; $B = \text{Ti, Nb}$; $n=5$) from the systems of co-precipitated hydroxy-carbonates has been determined. It was found, that formation process of fiveslab perovskite-like $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ -type compounds is realized only by two-stage mechanism with appearance as intermediate crystal-like products phase with the structure of defect perovskite and fourslab $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ -type compounds.

1. Ковба Л.М., Лыкова Л.Н., Герман М., Антипов Е.В. // Журн. общ. химии. -1986. -56, № 5. -С. 1006—1014.
2. Стефанович С.Ю., Захаров Н.А., Веневцев Ю.Н. Сегнетоэлектрики $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ со слоистой перовски-

- топодобной структурой. -М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978.
3. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. -М.: Наука, 1985.
 4. *Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е.* // Успехи химии. -1979. -**48**, № 3. -С. 423—447.
 5. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. -М.: Металлургия, 1986.
 6. *Нейман А.Я., Подкорытов А.Л., Остроушко А.А. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. -1983. -**19**, № 4. - С. 648 - 652.
 7. *Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Жуковский В.М. и др.* // Неорганические материалы. -1996. -**32**, № 1. -С. 95—99.
 8. *Титов Ю.А.* // Доп. НАН України. -1999. -№ 11. -С. 140—144.
 9. *Сыч А.М., Новик Т.В.* // Журн. неорганической химии. -1977. -**22**, № 1. -С. 68—74.
 10. *Nam H.D., Park I.H., Song Y.J., Desu S.B.* // *Ferroelectrics*. -1996. -**186**, № 1-4. -P. 137—140.
 11. *Milanova M.M., Kakihana M., Arima M. et al.* // *J. Alloys and Compounds*. -1996. -**242**, № 1-2. -P. 6—10.
 12. *Prasadaro A.V., Selvara J-U., Komarneni S.* // *J. of Materials Research*. -1995. -**10**, № 3. -P. 704—707.
 13. *Prasadaro A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S.* // *J. of Materials Research*. -1992. -**7**, № 10. -P. 2859—2863.
 14. *Сыч А.М., Бильк Д.Н., Кленус В.Г., Новик Т.В.* // Журн. неорганической химии. -1976. -**21**, № 12. -С. 3220—3225.
 15. *Ненашева Е.А., Ротенберг В.А., Гиндин Е.И., Прохвятилов В.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. -1979. -**15**, № 10. -С. 1890—1892.
 16. *Пивоварова А.П., Страхов В.И., Салтыкова В.А.* // Неорганические материалы. -1999. -**35**, № 8. -С. 953—955.
 17. *Леонов А.И., Пирютко М.М., Келер Э.К.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1966. -№ 5. -С. 787—792.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.12.2003