

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Житомирський державний університет імені Івана Франка

М.С. Слободяник, Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, К.В. Тереміленко та
Н. Ю. Струтинська

ІЗОМОРФНО-ЗАМІЩЕНІ ШАРУВАТІ СКЛАДНООКСИДНІ СПОЛУКИ

Монографія

КИЇВ
Видавництво Ліра-К
2024

УДК 535.37

С 48

Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 9 від 20.03.2024 р.)

Рекомендовано до друку вченою радою
Житомирського державного університету імені Івана Франка
(протокол № 4 від 20.03.2024 р.)

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Потаскалов В.А. – в.о.завідувача кафедри загальної та неорганічної хімії
Національного технічного університету України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського, кандидат хімічних наук, доцент

Павленко В.О. – професор кафедри неорганічної хімії хімічного факультету
Київського національного університету імені Тараса Шевченка, доктор хімічних
наук.

Ізоморфно-заміщені шаруваті складнооксидні сполуки. Монографія/ М.С.
Слободяник, Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, Тереміленко К.В., Н.Ю. Струтинська. –
Київ, Видавництво Ліра-К, 2024, 273с.

ISBN

У монографії наведено загальну характеристику основних сімейств оксидних сполук з шаруватою структурою та показано перспективні області застосування їх представників. Наведено особливості одержання, умови заміщень атомів, особливості будови та властивості п'ятишарових сполук та ізоморфно заміщених фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$. Для студентів та аспірантів закладів вищої освіти і науковців, які спеціалізуються в галузях неорганічної хімії, кристалохімії, хімії і фізики твердого тіла.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ПЕРЕДМОВА | 7 |
| РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СІМЕЙСТВ ОКСИДНИХ СПЛУК З ШАРУВАТОЮ ПЕРОВСЬКІТНОЮ СТРУКТУРОЮ..... | 10 |
| 1.1 Сімейство шаруватих перовськітів Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ | 12 |
| 1.2 Сімейство шаруватих перовськітів Рудлесдена-Попера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ | 15 |
| 1.3 Сімейство шаруватих перовськітів $A_nB_nO_{3n+2}$ | 22 |
| 1.3.1 Двошарові перовськіти $A_2B_2O_8$ (ABO_4) | 24 |
| 1.3.2 Тришарові перовськіти $A_3B_3O_{11}$ | 26 |
| 1.3.3 Чотиришарові перовськіти $A_4B_4O_{14}$ ($A_2B_2O_7$) | 27 |
| 1.3.4 П'ятишарові перовськіти $A_5B_5O_{17}$ | 32 |
| 1.3.5 Шести та семишарові перовськіти $A_6B_6O_{20}$ та $A_7B_7O_{23}$ | 35 |
| 1.4 Сімейство гексагональних шаруватих перовськітів $A_nB_{n-1}O_{3n}$... | 37 |
| 1.5 Література до Розділу 1 | 44 |
| РОЗДІЛ 2. ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ, БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ П'ЯТИШАРОВИХ СПЛУК ТА ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНИХ ФАЗ $A_5B_5O_{17}$ | 71 |
| 2.1 Особливості механізмів синтезу п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених компонентів | 72 |
| 2.1.1 Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксокарбонатів | 73 |
| 2.1.2 Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксооксалатів | 80 |
| 2.1.3 Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових | |

| | |
|---|-----|
| перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксидів | 85 |
| 2.1.4 Особливості утворення твердих розчинів у системах за участю п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ | 88 |
| 2.1.4.1 Система $Ca_5TiNb_4O_{17} - Sr_5TiNb_4O_{17}$ | 89 |
| 2.1.4.2 Системи $A^{II}La_4Ti_5O_{17} - La_5Ti_4FeO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) | 92 |
| 2.2 Ізоморфне заміщення атомів у п'ятишаровій структурі перовськітів $A_5B_5O_{17}$ | 98 |
| 2.2.1. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у п'ятишаровому перовськіті $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) | 99 |
| 2.2.2 Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у п'ятишаровому перовськіті $SrLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) | 102 |
| 2.2.3 Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у п'ятишаровому перовськіті $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ по типу $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) | 105 |
| 2.2.4 Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів у п'ятишарових перовськітах $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ по типу $Ca_{1-x}Sr_xLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) | 108 |
| 2.2.5 Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів у п'ятишарових перовськітах $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ по типу $A^{II}_{1-x}Ba_xLn_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$) | 109 |
| 2.2.6 Умови ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів у п'ятишарових перовськітах $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) ... | 111 |
| 2.2.7 Умови подвійного заміщення лужноземельного металу та атомів титану у п'ятишарових перовськітах $A^{II}Ln_5Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$) по типу $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ | 113 |
| 2.2.8 Поліморфні перетворення в умовах високого тиску | 115 |
| 2.2.9 Загальні особливості ізоморфізму в п'ятишарових перовськітах $A_5B_5O_{17}$ | 116 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.10 Кристалохімічні критерії існування п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$, взаємозв'язок між деформацією їх структури та межею існування п'ятишарової структури | 118 |
| 2.3 Кристалічна структура і взаємозв'язки склад – особливості будови п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ | 127 |
| 2.3.1 Кристалічна структура $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$) | 128 |
| 2.3.2 Кристалічна структура $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Ln^I = Gd, Dy$) | 134 |
| 2.3.3 Кристалічна структура $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$) | 140 |
| 2.3.4 Кристалічна структура $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ ($x = 0 - 4$) | 146 |
| 2.3.5 Особливості локалізації катіонів у В-позиціях п'ятишарових сполук | 149 |
| 2.4 Властивості п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ | 152 |
| 2.4.1 Електретний ефект у оксидній кераміці п'ятишарового перовськіту $Ca_5TiNb_4O_{17}$ | 152 |
| 2.4.2 Фотокаталітичні властивості п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ | 157 |
| 2.5 Література до Розділу 2 | 163 |
| РОЗДІЛ 3. ШАРУВАТІ СКЛАДНООКСИДНІ СПОЛУКИ ЯК ОСНОВА ДЛЯ НОВІТНІХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ... | 170 |
| 3.1. Шаруваті складнооксидні фосфато-молібдати на основі рідкісноземельних катіонів та Бісмуту..... | 171 |
| 3.2. Кристалохімія подвійних шаруватих фосфатів зі структурою арканіту..... | 183 |
| 3.3. Унікальні кристалохімічні та функціональні властивості сполук Бісмуту(III)..... | 193 |
| 3.4. Шаруваті оксидні сполуки зі структурою перовськіт як люмінесцентні матеріали..... | 201 |

| | |
|--|-----|
| 3.5. Змішаноаніонні сполуки з двома тетраедричними аніонами.. | 204 |
| 3.6. Література до Розділу 3..... | 212 |
| РОЗДІЛ 4. ВИКОРИСТАННЯ СКЛАДНООКСИДНИХ | |
| ШАРУВАТИХ МАТЕРІАЛІВ РІЗНОГО СКЛАДУ У РОЗРОБКАХ | |
| ТВЕРДОТІЛЬНИХ Li/Na-ЙОННИХ БАТАРЕЙ..... | |
| 4.1. Твердофазні електроліти | 229 |
| 4.1.1. Електроліти типу перовськіт | 229 |
| 4.1.2 Електроліти структурного типу NASICON | 235 |
| 4.2. Катодні матеріали | 241 |
| 4.2.1. Шаруваті оксидні матеріали Na_xMO_2 | 242 |
| 4.2.2. Шаруваті оксиди перехідних металів натрію O-типу | 243 |
| 4.2.3. Шаруваті оксиди перехідних металів натрію P-типу..... | 244 |
| 4.2.4. Оксиди з тунельним типом структури | 246 |
| 4.2.5. Складнооксидні фосфати | 247 |
| 4.3. Література до Розділу 4 | 256 |

Передмова

Одним із найважливіших наукових пріоритетів є розробка нових та вдосконалення існуючих функціональних та конструкційних матеріалів. Спроби фундаментального підходу до хімічного дизайну матеріалів сформували ряд принципів, які є основою ефективного впровадження теорії магнітних діелектриків, напівпровідників, йонних провідників та люмінофорів. Серед них підхід керованого заміщення структурних фрагментів за ізо- та гетероваленим принципом є таким, що демонструє найважливіші важелі керованої функціоналізації ряду відомих оксидних матеріалів і був успішно реалізований для структур родини перовськіт.

За останні два десятиліття завдяки сучасним методам встановлення структури різних за своєю складністю архітектур відкрилася можливість до систематичного пошуку нових матеріалів та зазирнути у глибини процесів легування, дефектоутворення, визначення впливу та концентрації домішок, роль яких довгий час лишалися поза увагою. Прорив у цій сфері відбувся в першу чергу завдяки розвитку методів прогнозування кристалічної структури та передбаченню властивостей на основі кристалохімічного аналізу. В цьому аспекті шлях прокладається завдяки взаємодоповнюючим напрямкам: аналізу та систематизації баз даних відомих кристалічних структур та розробці алгоритмів прогнозування структури та властивостей невідомих сполук на основі ізоморфного заміщення відомих функціональних матеріалів.

Потреба у контрольованому складі та властивостях матеріалів для сучасної техніки постійно зростає. Тому встановлення надійного взаємозв'язку між будовою речовин та їх поведінкою в різних умовах стає не тільки проблемою пізнавального характеру, а радше фундаментальною і першочерговою для практичного застосування. Наразі основою багатьох промислових функціональних матеріалів є сполуки і тверді розчини із структурою типу перовськіту, такі як титанат барію, цирконат-титанат свинцю та їм подібні. Механізми виникнення і реалізації фізико-хімічних властивостей у цих матеріалах інтенсивно досліджувались протягом десятиліть, завдяки

чому максимально розкрито сферу їх застосування. Подальший науково-технічний прогрес у більшості галузей сучасної науки й техніки потребує створення нових термостійких оксидних поліфункціональних матеріалів із характеристиками, що відповідають викликам сьогодення.

Все більш важливе значення у сучасній техніці набувають матеріали на основі оксидних сполук та ізоморфно заміщених фаз із шаруватою перовськітною структурою. Широкий та всебічний інтерес до цього класу сполук обумовлений тим, що його представники володіють широким комплексом різноманітних електрофізичних, оптичних та каталітичних властивостей, відмінними мікрохвильовими характеристиками, що дозволяє віднести їх до одних із найбільш перспективних поліфункціональних матеріалів сучасної техніки.

Серед гомологічних рядів шаруватих перовськітів виділяється сімейство сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, досліджені представники якого характеризуються рекордними на сьогодні значеннями температур Кюрі, високими величинами п'єзомодулів при відносно невеликій діелектричній проникності, відмінною стабільністю потенціалу зовнішнього поля в умовах підвищених температур та вологості оточуючого середовища. Це відкриває нові перспективи створення на основі шаруватих сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ поліфункціональних пристроїв різного призначення.

Поміж представників сімейства шаруватих сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ найбільш досліджено будову та властивості чотиришарових ($n = 4$) сполук $A_2B_2O_7$ ($A = Ca, Sr, Ln, B = Ni, Nb, Ta$). Створення нових функціональних матеріалів на основі шаруватих товстоблокових ($n > 4$) сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ускладнено труднощами їх синтезу, обмеженістю даних про їх будову та потребує проведення нових досліджень.

У монографії розглянуто можливості ізо- та гетероваленого заміщення як ключа до функціоналізації ряду практично важливих матеріалів, які об'єднуються в групу оксидних шаруватих каркасів: перовськіту, арканіту, NASICON та ін. Такий тип архітектури обрано не випадково: адже саме в таких

матеріалах вбачається найбільший науковий потенціал, який розпочався з відкриття графену, а зараз поступово розширився до об'єктів хімії та фізики твердого тіла – максенів. Якщо на основі структурних закономірностей передбачати властивості, функції та застосування матеріалів, то стає можливим і зворотне завдання: виходячи із певних властивостей, які необхідно отримати, перейти до контрольованого синтезу речовин з певною архітектурою, що забезпечує ці властивості. В першу чергу це відноситься до однофазних матеріалів, характеристики яких напряму пов'язані з їх каркасом. У зв'язку з цим в монографії висвітлено далеко не всі можливі аспекти сучасної хімії твердого тіла шаруватих оксидних сполук. Для більш глибокого знайомства з тематикою в списку використаних джерел після кожного розділу наведено ряд корисних робіт і сучасних оглядів, які допоможуть повноцінно орієнтуватися в сучасних тенденціях, передових технологіях та потребах матеріалознавства, які успішно вирішуються завдяки застосуванню взаємозв'язку «синтез – будова – властивості – функції» в хімії функціональних матеріалів.

Автори висловлюють подяку колегам, в співпраці з якими було отримані наведені тут результати - кандидатам фізико-математичних наук Білявиній Н.М. та Ящуку В.П.

Автори будуть вдячні читачам за слухні зауваження та побажання.

РОЗДІЛ 1.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА СІМЕЙСТВ ОКСИДНИХ СПОЛУК З ШАРУВАТОЮ ПЕРОВСЬКІТНОЮ СТРУКТУРОЮ

Стрімкий розвиток новітніх технологій потребує створення нових поліфункціональних термостійких, хімічно інертних матеріалів, які б володіли комплексом практично важливих властивостей, мали низьку собівартість та просту енергозберігаючу технологію отримання. Вищенаведеним вимогам серед множини неорганічних сполук відповідає група оксигенооктаедричних сполук загального складу ABO_3 зі структурою мінералу перовськіту.

Кристалічна структура перовськіту ABO_3 утворена з'єднаними вершинами октаедрами BO_6 (рис.1.1), а атоми типу A розташовані в кубооктаедричних пустотах тривимірного каркасу з октаедрів BO_6 . Реалізація структури перовськіту можлива лише при суворому дотриманні відповідних співвідношень між йонними радіусами атомів A - і B -позицій [1].

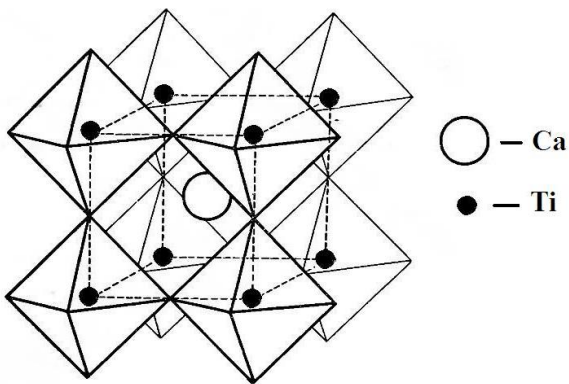


Рис. 1.1. Ідеалізована структура кубічного перовськіту $CaTiO_3$ (пр. гр. $Pm-3m$) у вигляді октаедрів TiO_6 та атому Ca.

Сполуки зі структурою перовськіту володіють широким спектром функціональних властивостей, а саме: сегнето-, п'єзоелектричними, фотокаталітичними, діелектричними, магнітними, електретними люмінесцентними властивостями, йонною провідністю та комбінаціями цих властивостей, що сприяє їх широкому застосуванню в сучасній техніці [1].

Корисні властивості перовськітів найчастіше властиві таким сполукам ABO_3 , кубічна структура яких тим чи іншим способом деформована (полярні і антиполярні зміщення A - або B - катіонів з їх положення в центрах

кубооктаєдрів та октаєдрів, повороти октаєдрів BO_6 , тощо) та містить різнотипні атоми.

На даний час сполуки зі структурою стехіометричного перовськіту ABO_3 досліджені дуже детально. Створення нових функціональних матеріалів потребує модифікації структури перовськіту, яка може бути здійснена зокрема формуванням в ній катіонних або аніонних вакансій з наступним їх упорядкуванням і утворенням шаруватих структур [1-4]. Шаруваті перовськіти представляють собою зростання структури перовськіта та інших структур і складаються з двовимірних блоків структури перовськіту, які чергуються з катіонами або катіонними структурними групами.

Гомологічні ряди (сімейства) шаруватих оксидних перовськітів досить різноманітні: $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$, $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $A_nB_nO_{3n+2}$, $A_nB_{n-1}O_{3n}$, $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$, $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ [1-5] (n – число шарів октаєдрів BO_6 у перовськітному блоці), але основною структурною одиницею в усіх випадках є двовимірний перовськітний блок. В залежності від складу та стехіометрії A - і B -позицій катіонів шаруваті перовськіти володіють рядом практично важливих фізико-хімічних властивостей, включаючи фотокаталіз, фотолюмінесценцію, йонну провідність, електрохімічну стабільність, магнітні властивості, діелектричні, електретні, сегнето- та п'єзoeлектричні властивості та є перспективними катодними матеріалами для твердотільних паливних елементів [3-19]

Кристалографічний генезис шаруватих перовськітів можна представити як розсікання (рис.1.2) тривимірної перовськітної решітки по площинах (100) (сімейства Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ та Радлєсдена-Попера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$), (110) (сімейство $A_nB_nO_{3n+2}$), (111) (гексагональне сімейство $A_nB_{n-1}O_{3n}$) на двовимірні перовськітні блоки товщиною в n шарів октаєдрів BO_6 , зсув сусідніх блоків вздовж осі X на півребра перовськітового кубу з введенням між ними додаткових атомів кисню [3,4,20]. Фази Аурівіліуса $A_{n-1}Bi_2B_nO_{3n+3}$ також відносяться до шаруватих перовськітів, однак їх структура описується як результат регулярного укладання шарів $[Bi_2O_2]^{2+}$ та перовськітних блоків $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]^{2-}$ [3-5].

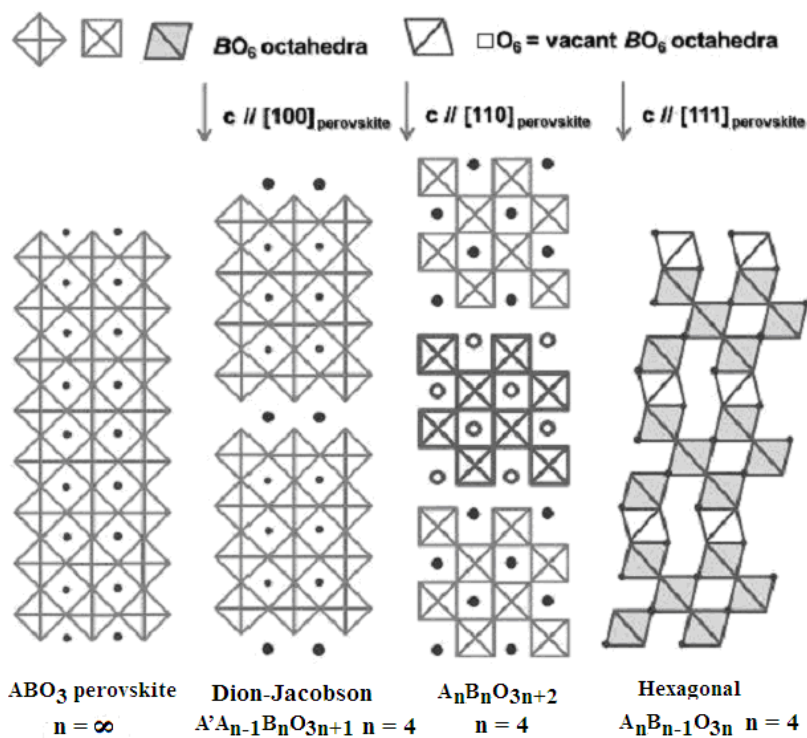


Рис. 1.2. Ідеалізована структура представників сімейств шаруватих перовськітів [3,4,20].

1.1 Сімейство шаруватих перовськітів Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$.

Перші сполуки складу $ACa_2Nb_3O_{10}$ ($A = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl, n = 3$) були синтезовані М. Діоном у 1981 році [21]. Подальша підвищена увага до них була викликана роботами А. Якобсона [22,23], в яких була встановлена здатність сполук $KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$ з $3 \leq n \leq 7$ до інтеркаляції йонів, органічних чи неорганічних молекул, (наприклад води) у міжблоковий простір та наявність у них йоннообмінних властивостей.

Сімейство шаруватих перовськітів Діона-Якобсона характеризується загальною формулою $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ($A' = H^+, NH_4^+$, лужні метали, Tl; $A = Ca, Sr, Ba, Ln$; $B = Ti, Nb, Ta$, n – число шарів з'єднаних вершинами октаедрів BO_6 у перовськітному блоці) [4].

У складі переважної більшості сполук Діона-Якобсона атомами типу A' є атоми лужних металів, а атомами типу A – атоми лужноземельних металів та РЗЕ. У B -позиції шаруваті структури сполук $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ розташовані, як правило, атоми титану, ніобію, танталу, або принаймні мінімальний вміст атомів Ti, Nb, Ta у B -позиції становить $\geq 67\%$ [4].

Структури сполук $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ можуть бути представлені як чергування двовимірних перовськітних блоків товщиною в n шарів з'єднаних вершинами октаедрів BO_6 , відносно розташування яких залежить від розміру міжблокового катіону типу A' (рис. 1.2 - 1.4). Всі сполуки $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ сімейства Діона-Якобсона характеризуються упорядкуванням A' - і A -катіонів, де одновалентний A' -катіон займає позиції в шарі між перовськітними блоками, а двовалентний чи тривалентний катіон типу A розташований у внутрішньоблокових порожнинах каркасу октаедрів BO_6 . Координаційне число катіонів типу A' залежить від їх розмірів і становить 4 для Li^+ , 5 для Na^+ , 6 для K^+ та до 8 для Rb^+ та Cs^+ . Координація катіону типу A становить - 12 (кубооктаедр), катіону типу B - 6 (октаедр) і при зміні катіонного складу залишаються постійними. Відповідно, саме розмір A' -катіону визначає відносне розташування перовськітних блоків один відносно іншого [4].

Існує три структурних підтипи сполук Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$, які в основному відрізняються співвідношенням розмірів катіонів та типом зміщення суміжних блоків (рис. 1.3, 1.4) [4,].

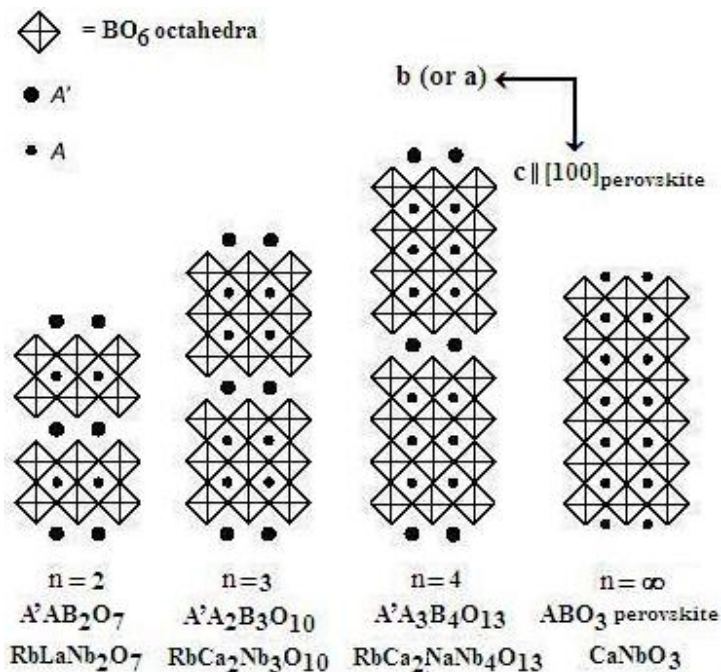


Рис.1.3. Проекції ідеалізованої кристалічної структури (підтип I) сполук Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 2, 3, 4$) та перовськіту ABO_3 ($n = \infty$) на площину $Y(X)Z$. У напрямку перпендикулярно до площини рисунку атоми типу A зміщені відносно октаедрів BO_6 на $\sim 0,2$ нм [4].

Якщо A' є великим катіоном, як Cs^+ (0,188 нм) та Rb^+ (0,172 нм), сполуки $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ мають структуру підтипу I (рис. 1.3). Якщо A' є меншим катіоном, таким як K^+ (0,164 нм), вони мають структуру підтипу II (рис. 1.4), у якій блоки

перовськіту зміщені на половину елементарної комірки вздовж осі a або b . Коли A' є невеликим катіоном, таким як Li^+ (0,092 нм) або Na^+ (0,139 нм), вони мають структуру підтипу III, у якій зміщення суміжних блоків перовськіту відповідає такому в сполуках $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ сімейства Рудлесдена-Попера.

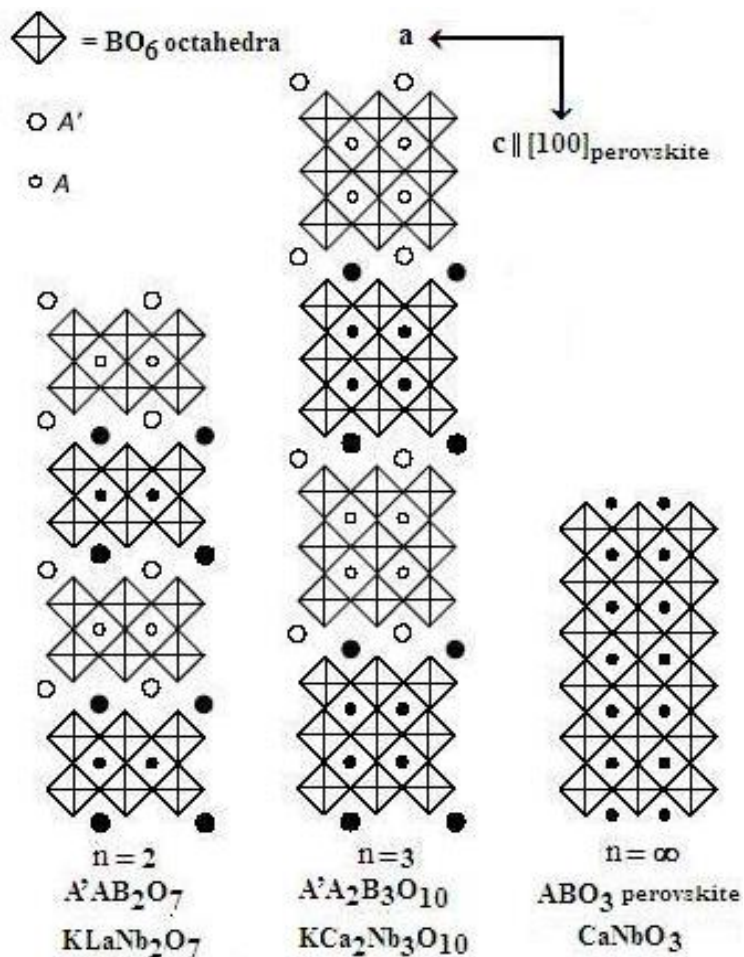


Рис. 1.4. Проекції ідеалізованої кристалічної структури (підтип II) сполук Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 2, 3$) та перовськіту ($n = \infty$) на площину XZ (товстою лінією позначені октаедри BO_6 із $x = 0,5$, тонкою – октаедри BO_6 із $x = 0$, ● - атоми типу A з $x = 0,5$, о - атоми типу A з $x = 0$). [4].

В літературі є дані про одержання ряду сполук Діона-Якобсона, до складу яких входить лужний метал A^I : двошарових $A^I\text{LnNb}_2\text{O}_7$, тришарових $A^IA^II_2B^V_3\text{O}_{10}$ ($A^II = \text{Ca, Sr, Ba}$, $B^V = \text{Nb, Ta}$), $A^I\text{La}_2\text{Ti}_2\text{TaO}_{10}$, $\text{CsLn}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$), чотиришарових $A^I_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ [24-30].

Кількість відомих безлужних сполук $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ обмежена і включає зокрема двошарові $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ і $\text{BaSrTa}_2\text{O}_7$ та тришарові $A^I\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($A^II = \text{Pb, Ba, Sr, Co, Cu, Zn}$) і $\text{BaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ [4, 31-38].

В роботі [39] проведено детальне дослідження умов ізоморфного заміщення атомів в тришаровому титанаті Діона-Якобсона $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ по типах $\text{BaLn}_{2-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$, $\text{Ln}^I = \text{Gd, Dy, Er, Lu}$), $\text{Ba}_{1-x}A^II_x\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($A^II = \text{Ca, Sr}$), $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}B^IV_x\text{O}_{10}$ ($B^IV = \text{Zr, Sn}$) та $\text{BaLa}_2\text{Ti}_{3-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{10}$. На підставі

одержаних даних визначені необхідні умови існування (геометричний критерій і відносна йонність зв'язку I_{AO}) ізоморфно заміщених тришарових титанатів $BaLn_2Ti_3O_{10}$.

У представників сімейства шаруватих перовськітів Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ встановлено наявність ряду практично важливих функціональних властивостей, зокрема каталітична активність, висока йонна провідність, йоннообмінні властивості [2,22,23,40], діелектричні мікрохвильові властивості [41,42] та люмінесцентні властивості [43].

Більшість сполук сімейства Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ має центросиметричну структуру. Проте $RbBiNb_2O_7$ і $CsBiNb_2O_7$ мають нецентросиметричну орторомбічну структуру $P2_1am$ [44], а проведені в роботах [45-47] дослідження дали підставу для висновку про наявність у них спонтанно поляризованого стану.

1.2 Сімейство шаруватих перовськітів Рудлесдена-Попера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Стехіометричні сполуки загального складу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ з шаруватою перовськітною структурою прийнято називати на честь їх перших дослідників сполуками сімейства Рудлесдена-Попера [48].

Аналогічно сполукам сімейства Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$, утворення сполук сімейства Рудлесдена-Попера можна уявити як розсікання структури тривимірного перовськіту по площинах (100) на безмежні в площині XU двовимірні блоки товщиною в n шарів з'єднаних вершинами октаєдрів BO_6 . Їх зсув один відносно іншого на півребра перовськітового кубу в напрямку діагоналі площині XU призводить до утворення між суміжними перовськітними блоками двох шарів полієдрів AO_9 (рис. 1.5) [4]. Безпосередній зв'язок між октаєдрами сусідніх блоків відсутній, а з'єднання блоків здійснюється за допомогою атомів типу А через зв'язки $-O-A-O-$

Сполуки Руддлесдена-Попера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є найближчими структурними аналогами сполук Діона-Якобсона $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$. Спорідненість їх шаруватих

структур найяскравіше виражається у подібності будови перовськітного блоку, способі та характері деформації октаєдрів BO_6 . Основна структурна відмінність між шаруватими структурами сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ та $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ полягає у будові міжблокового шару, який у шаруватій структурі сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ містить удвічі більше зв'язуючих атомів типу A , ніж відповідний шар у сполуках $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ (рис. 1.2 - 1.5) [2, 4].

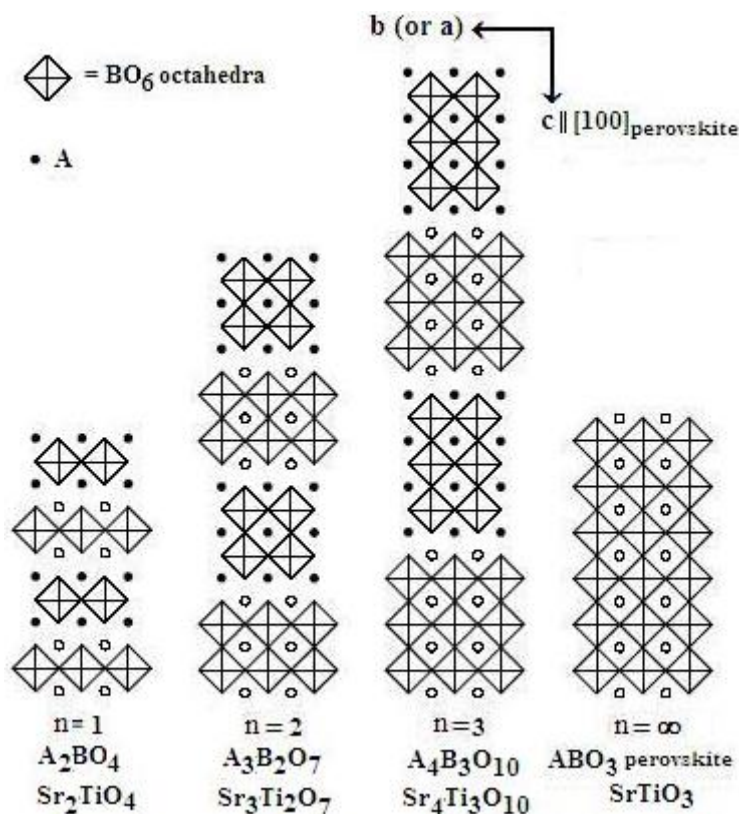


Рис. 1.5. Ідеалізована кристалічна структура сполук Рудлесдена-Попера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$) та перовськіту ABO_3 ($n = \infty$) Товсті та тонкі лінії позначень октаєдрів BO_6 , а також зафарбовані та відкриті кружечки позначень атомів типу A показують різницю у висоті їх розташування перпендикулярно площині рисунка, яка складає $\sim 0,2$ нм [4].

Серед представників сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ відомо близько двох десятків сполук з $n = 1$ загальної формули A_2BO_4 . До їх складу входять катіони лужноземельних елементів в A -позиції та чотиривалентні елементи у B -позиції ($A = Ca, Sr, Ba$; $B = Sn, Ti, Zr, Hf, Pb, Mn, W, Cr, Fe, Ru$) [1-4,16,17,19].

Більш чисельнішими є одношарові представники сполук $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ складу $AA^I B^III O_4$, що містять в A -позиції різнотипні атоми, зокрема атоми лужноземельних металів та атоми РЗЕ, а в B -позиції розташовані тривалентні атоми ($B^III = Al, Ga, Cr, Fe, Co, Ni, Mn, V, Sc, In$) [1-4,16, 17, 19,

49-55]. Представниками одношарових сполуки сімейства $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, що містять катіони лужних металів, є $A^I\text{LnTiO}_4$ ($A^I = \text{Na, K, Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) [56,57].

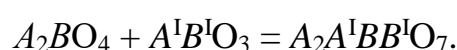
Двошаровими представниками сімейства сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ є титанати $A^{\text{II}}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca, Sr, Eu}$), цирконати $A_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Sr, Ba}$), гафнати $\text{Sr}_3\text{Hf}_2\text{O}_7$, станати $A_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Sr, Ba}$), плюмбати $\text{Ba}_3\text{Pb}_2\text{O}_7$, ванадити - $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ та $A_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Ca, Sr}$), $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$ [1-4,48].

Одержані двошарові представники сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, в складі яких в *A*-позиції знаходяться одночасно різнотипні катіони: алюмінати $\text{SrLn}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Ho}$), скандати $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Tb}$), $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Gd}$), індати $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$). ферити $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$), $\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$), $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{SrSm}_2\text{Co}_2\text{O}_7$ та $\text{SrGd}_2\text{Co}_2\text{O}_7$ [1-4,58-66]. Синтезовані також двошарові перовськіти з різнотипними катіонами у *B*-позиції: $\text{Sr}_3\text{FeMoO}_7$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{FeTaO}_7$, $\text{Ba}_3\text{PbBiO}_7$ [67,68]

Тришарові представники сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ переважно містять в *B*-позиції атоми елементів IV групи: $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_4B^{\text{IV}}_3\text{O}_{10}$ ($B^{\text{IV}} = \text{Ti, Zr, Hf}$), $\text{Ba}_4\text{Pb}_3\text{O}_{10}$, а також включають $A_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ($A = \text{Ca, Sr}$), $\text{Sr}_4\text{V}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$ [1-4,69-73]. Крім того, синтезовані також тришарові представники сполук типу $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, які містять в *A*-позиції різнотипні катіони (катіони лужних металів та РЗЕ) загального складу $A^{\text{I}}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$: $\text{Na}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd}$), $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Dy}$), $\text{LiLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [1-4,74-76].

В літературі є дані про одержання чотиришарового $\text{Sr}_5\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ та п'ятишарового $\text{Sr}_6\text{Ti}_5\text{O}_{16}$, чотири- та п'ятишарових $\text{Sr}_{n+1}\text{Ru}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 4, 5$) та чотиришарового. $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ [77,78].

З кристалохімічної точки зору утворення нових двошарових перовськітів $A_3B_2O_7$ можна представити як “дорощування” другого шару октаедрів $B^{\text{I}}\text{O}_6$ у одношаровому перовськітному блоці A_2BO_4 перовськітом $A^{\text{I}}B^{\text{I}}\text{O}_3$ за схемою:



Використовуючи такий підхід в роботах [79 - 81] шляхом термообробки еквімолярних сумішей $\text{Sr}_2B^{\text{IV}}\text{O}_4$ ($B^{\text{IV}} = \text{Ti, Sn}$) і $\text{Ln}B^{\text{III}}\text{O}_3$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc, In}$), а також $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ і $\text{Sr}_3B^{\text{IV}}_2\text{O}_7$ ($B^{\text{IV}} = \text{Ti, Sn}$) синтезовано ряд двошарових перовськітів,

які містять одночасно різнотипні атоми у *A*- та *B*-позиції складу $\text{Sr}_2\text{LnScTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$), $\text{Sr}_2\text{LnScSnO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$), $\text{Sr}_2\text{LnInTiO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) та $\text{Sr}_2\text{LnInSnO}_7$ та показано, що $\text{Sr}_2\text{LnTiInO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) та $\text{Sr}_2\text{LnSnInO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr}$) є індивідуальними сполуками, а не твердими розчинами [82].

Проведений в [83] аналіз особливостей будови двошарової структури перовськітів $A^{\text{II}}\text{Ln}_2B^{\text{III}}_2\text{O}_7$ ($A^{\text{II}} = \text{Sr, Ba, Ln}$, $B^{\text{III}} = \text{Al, Fe, Sc, In}$) показав, що характер структурних змін (ступеня деформації міжблокових поліедрів $(A^{\text{II}}, \text{Ln})\text{O}_9$, міжблокової відстані $(A^{\text{II}}, \text{Ln}) - \text{O}$, розподілу атомів типів A^{II} та Ln) в двошаровій структурі для всіх рядів цих сполук залежить від розміру атомів РЗЕ.

Зокрема, в рядах сполук $\text{SrLn}_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ та $\text{BaLn}_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ при наближенні їх складу до межі морфотропного переходу шаруватої структури відбувається поступове зменшення довжини міжблокової відстані $(A^{\text{II}}, \text{Ln}) - \text{O}$ та послідовне збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів $(A^{\text{II}}, \text{Ln})\text{O}_9$.

Співставлення заповнюваності атомами A^{II} , і Ln міжблокової (поліедр AO_9) та внутрішньоблокової (поліедр AO_{12}) позицій в двошаровій структурі $\text{SrLn}_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ ($B^{\text{III}} = \text{Al, Sc}$) показало, що зі зменшенням розміру атомів РЗЕ відбувається поступова зміна характеру розподілу атомів Sr та РЗЕ: від частково упорядкованого ($\text{Ln} = \text{La}$) із переважною локалізацією атомів Sr у внутрішньоблокових поліедрах AO_{12} до повністю упорядкованого ($\text{Ln} = \text{Eu, Gd, Tb}$, $B^{\text{III}} = \text{Sc}$) або майже повністю упорядкованого ($\text{Ln} = \text{Ho}$, $B^{\text{III}} = \text{Al}$) з локалізацією атомів Sr лише у поліедрах AO_{12} , а менших за розмірами атомів РЗЕ лише у зовнішньоблокових поліедрах LnO_9 .

У випадку атомів Ba і РЗЕ вищезазначені чинники обумовлюють неможливість входження великих атомів Ba в поліедри AO_9 та, відповідно їх повністю упорядковане розміщення лише у внутрішньоблокових поліедрах AO_{12} двошарової структури $\text{BaLn}_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ ($B^{\text{III}} = \text{Sc, In}$).

Дослідженню умов ізоморфного заміщення атомів *A*- і *B*-позицій шаруватої структури одно- і двошарових представників сімейства сполук

$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ та визначенню будови одержаних ізоморфно заміщених твердих розчинів присвячено цикл робіт [84-108]. Зокрема, досліджені системи $Sr_2Sn_{1-x}Ti_xO_4$ [84], $A^{II}_{1-x}Ca_xLaB^{III}O_4$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^{III} = Sc, In$) [85-87], $SrLa_{1-x}Ln^I_xInO_4$ ($Ln^I = Nd, Sm$) [88,89], $SrLa_{1-x}Ln^I_xScO_4$ ($Ln^I = Gd, Dy, Yb$) [87,90], $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ [91], $SrNdSc_{1-x}In_xO_4$ [92], $Sr_{2-x}Ln_xB^{IV}_{1-x}B^{III}_xO_4$ ($Ln = La - Tb, B^{IV} = Sn, Ti, B^{III} = Sc, In$) [93-95], $Sr_3Sn_{2-x}Ti_xO_7$ [84], $Sr_{3-x}Ln_xB^{IV}_{2-x}B^{III}_xO_7$ ($Ln = La - Tb, B^{IV} = Sn, Ti, B^{III} = Sc, In$) [82], $Sr_{1-x}Ca_xLa_2Sc_2O_7$ [87, 96], $SrLn_{2-x}Ln^I_xSc_2O_7$ ($Ln = La, Eu, Ln^I = Er, Dy, Lu$) [87], $SrLa_2Sc_{2-x}In_xO_7$ [97], $Ba_{1-x}Sr_xLn_2In_2O_7$ ($Ln = La, Pr, Nd$) [87, 98-100], $Ba_{1-x}Ca_xLa_2B^{III}_2O_7$ ($B^{III} = Sc, In$) [87], $A^{II}La_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr$) [101-103], $BaLn_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ ($Ln = La, Nd$) [104,105], $BaLn_2Sc_{2-x}In_xO_7$ [106,107], $BaGd_2Sc_{2-x}In_xO_7$ [108].

Проведений в роботі [109], аналіз даних про особливості будови шаруватої структури ізовалентно заміщених двошарових фаз типу $A^{II}_{1-x}A^{II*}_xLn_2B^{III}_2O_7$ та $A^{II}Ln_{2-x}Ln^*_xB^{III}_2O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr, A^{II*} = Sr, Ca, Ln = La, Nd, Ln^* = Sm, Dy, B^{III} = In, Sc$) виявив низку загальних взаємозв'язків між складом і особливостями будови їх шаруватої структури (типом сингонії, ступенями деформації поліедрів AO_9, AO_{12} і довжинами міжблокового зв'язку $A - O$) та дав можливість узагальнити особливості впливу ізовалентного заміщення атомів A^{II} та Ln в двошаровій структурі перовськітів $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$ на її будову. Зокрема, встановлено:

- збільшення ступеня заміщення як атомів Ln у поліедрах AO_9 , так і атомів A^{II} у поліедрах AO_{12} шаруватої структури $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B^{III}_2O_7$ на менші за розміром атоми типу A^{II*} і Ln^* підвищує ступінь деформації (Δ) міжблокових поліедрів AO_9 незалежно від типу сингонії шаруватої структури ізовалентно заміщених твердих розчинів;
- величина ступеня деформації міжблокових поліедрів ΔAO_9 у твердих розчинах $(A^{II}, A^{II*})(Ln, Ln^*)_2B^{III}_2O_7$ з тетрагональною шаруватою структурою (пр. гр. $P4_2/mnm$) значно (в рази) перевищує значення ΔAO_9 у твердих

розчинах з менш високосиметричною ромбічною шаруватою структурою (пр. гр. *Fmmm*). Слід відзначити, що величина ступеня деформації Δ міжблокових поліедрів $(\text{Nd,Sm})\text{O}_9$ в шаруватій структурі фази $\text{BaNd}_{0,2}\text{Sm}_{1,8}\text{In}_2\text{O}_7$ з максимальним ступенем заміщення атомів Nd ($338 \cdot 10^{-4}$) близька до максимального відомих значень ΔAO_9 для сполук $A_{n+1}B_n\text{O}_{3n+1}$ сімейства Рудлесдена-Попера;

- збільшення ступеня заміщення атомів типу A^{II} та Ln як у поліедрах AO_9 , так і AO_{12} шаруватої структури $(A^{\text{II}}, A^{\text{II}*})(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ на менші за розміром атоми замісників $A^{\text{II}*}$ і Ln^* зменшує відстань між суміжними перовськітними блоками (довжину міжблокового зв'язку $A - \text{O}$) незалежно від типу сингонії шаруватої структури ізовалентно заміщених твердих розчинів;

- величина ΔAO_{12} у твердих розчинах $(A^{\text{II}}, A^{\text{II}*})(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ з ромбічною шаруватою структурою (пр. гр. *Fmmm*) набагато (як правило, в рази) менша за значення ΔAO_{12} у твердих розчинах з більш високосиметричною тетрагональною (пр. гр. *P4₂/mnm*) шаруватою структурою;

- аналіз результатів про розподіл атомів лужноземельних елементів та атомів РЗЕ в поліедрах шаруватої структури твердих розчинів $(A^{\text{II}}, A^{\text{II}*})(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ виявив певні закономірності в характері їх локалізації по кристалографічних позиціях. Зокрема, ступінь заповнюваності атомами лужноземельних елементів і атомами РЗЕ міжблокової (поліедр AO_9) та внутрішньблокової (поліедр AO_{12}) позицій у шаруватій структурі $(A^{\text{II}}, A^{\text{II}*})(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_2B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ визначається величиною різниці їх розмірів. Великі атоми Ba в шаруватій структурі $A^{\text{II}}\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}_x^*B_2^{\text{III}}\text{O}_7$ розташовуються лише у внутрішньблокових поліедрах AO_{12} , у випадку більш близьких за розмірами атомів Sr і La має місце їх одночасне розміщення в поліедрах AO_9 та AO_{12} (системи $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ та $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$, $x = 0 - 1$) із переважною локалізацією атомів стронцію у внутрішньблокових поліедрах. А збільшення вмісту меншого за розміром атома РЗЕ (збільшення різниці в

розмірах атомів Sr і РЗЕ) в системі $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ ($x = 1,5$) призводить до повного витіснення атома Sr в поліедр AO_{12} (система $\text{SrLa}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Sc}_2\text{O}_7$ з $x = 1,5$). Встановлені закономірності розподілу атомів лужноземельних металів та атомів РЗЕ обумовлені, очевидно, як неможливістю входження великих атомів Ba у невеликі поліедри AO_9 , так і послідовним зменшенням міжблокової відстані в рядах фаз $(\text{A}^{\text{II}}, \text{A}^{\text{II}*})(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ що зумовлює поступове витіснення атомів Sr із міжблокового простору (поліедрів AO_9) у кубооктаедричні пустоти перовскітного блока (поліедри AO_{12});

- збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_9 зі збільшенням ступеня заміщення атомів типу A^{II} і Ln обумовлює зростання напруженості в міжблоковому просторі шаруватої структури твердих розчинів $\text{A}_{1-x}^{\text{II}}\text{A}_x^{\text{II}*}\text{Ln}_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}_x^*\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$, а зменшення відстані між двовимірними перовскітними блоками в цих ізовалентно заміщених твердих розчинах наближує будову двовимірної шаруватої структури $(\text{A}^{\text{II}}, \text{A}^{\text{II}*})(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ до будови термодинамічно значно стабільнішої тривимірної структури перовскіту. Одночасна сумарна дія цих обох факторів поступово дестабілізує шарувату структуру і обмежує область її існування в рядах твердих розчинів $(\text{A}^{\text{II}}, \text{A}^{\text{II}*})(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$. Підтвердженням такого механізму руйнації шаруватої структури твердих розчинів $(\text{A}^{\text{II}}, \text{A}^{\text{II}*})(\text{Ln}, \text{Ln}^*)_2\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_7$ є поява фази з тривимірною структурою типу перовскіту при перевищенні межі ізовалентного заміщення атомів A^{II} та Ln.

В залежності від складу, стехіометрії A- і B-позицій та деформованості шаруватої перовскітної структури представники сімейства сполук Рудлесдена-Попера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ володіють рядом практично важливих фізико-хімічних властивостей, що включає, зокрема, колосальний магнітоопір, надпровідність, діелектричні та резистивні властивості, йонну провідність, йоннообмінні та люмінесцентні властивості, фотокаталітичну активність та ряд

інших і дозволяє віднести їх та ізоморфно заміщені фази на їх основі до одних із найбільш перспективних поліфункціональних матеріалів сучасної техніки [1-4,16-19,52,100,104,110-113].

1.3 Сімейство шаруватих перовськітів $A_nB_nO_{3n+2}$.

Кристалографічний генезис сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ можна представити як розсікання (рис.1.2) тривимірної перовськітної решітки площинами (110) на двовимірні перовськітні блоки $[(A_nB_nO_{3n}^{4+})]_{\infty}$ товщиною в n шарів октаедрів BO_6 , зсув сусідніх блоків вздовж осі X на половину ребра перовськітового куба з введенням між ними додаткового шару з атомів кисню $[(O_2)^{4-}]_{\infty}$ [1-4,20].

Відповідно, шарувата структура сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A = Ca, Sr, La - Eu, B = Ga, Fe, Cr, Al, Ti, Nb, Ta$ [1-4,114] утворена двовимірними, нескінченними у двох напрямках блоками структури перовськіту товщиною в n шарів з'єднаних вершинами деформованих октаедрів BO_6 (рис.1.6). З'єднання блоків здійснюється за допомогою зміщених до країв блоку атомів типу A через зв'язки $-O-A-O-$. Координаційне число цих атомів за даними різних авторів може становити від 7 до 11, в той час як решта атомів типу A , які розташовані у кубооктаедричних пустотах усередині блоку, має координаційне число 12 [1-4,20,114,115].

Параметри ідеалізованої ромбічної шаруватої кристалічної структури сполук $A_nB_nO_{3n+2}$ зв'язані з параметром a_{nc} кубічного перовськіту наступними співвідношеннями: $a = a_{nc}, b = \sqrt{2}a_{nc}, c \approx (\sqrt{2}na_{nc} + 2K), c = \sqrt{2}a_{nc}$, де параметр $K \approx 0,25$ нм характеризує відстань між суміжними перовськітними блоками і відповідає приблизно половині діагоналі перовськітної комірки $a_{nc} / \sqrt{2}$ [3]. Перовськітні блоки зсунуті один відносно іншого на вектор $\sim (\sqrt{3}/2)a_{nc}$.

На сьогодні відомі представники сімейства шаруватих сполук $A_nB_nO_{3n+2}$ в структурі яких впорядковано чергуються однотипні однотовщинні перовськітні блоки з цілочисельним значенням n (числа шарів октаедрів BO_6 в блоці), яке знаходиться в інтервалі $2 \leq n \leq 7$ [1-4,7,20,114]. Кількість синтезованих сполук

зменшується зі збільшенням товщини перовськітового блоку. Слід відзначити існування гетероблокових шаруватих сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з нецілочисельними значеннями n , в структурі яких послідовно чергуються перовськітні блоки з різним числом шарів октаедрів BO_6 (рис. 1.6) [1-4,12, 116-120].

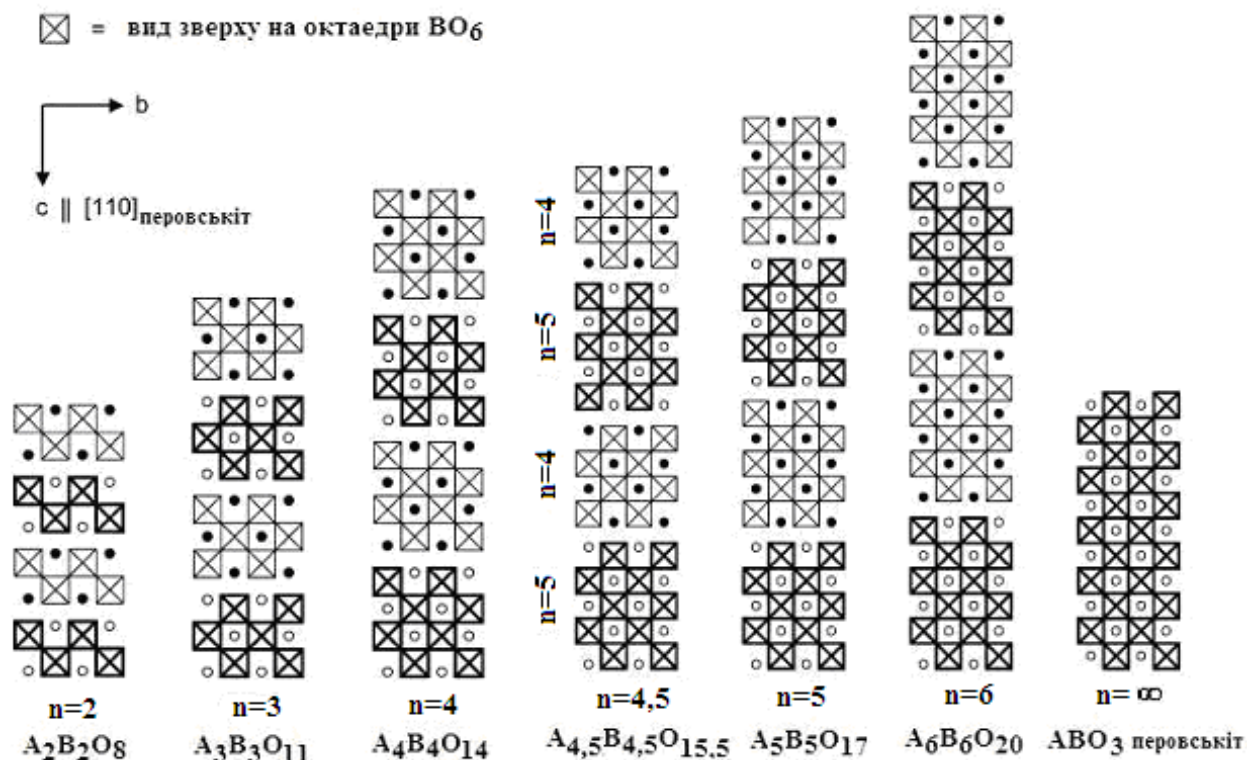


Рис. 1.6. Проекція ідеалізованої шаруватої структури сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ на площину YZ [3] (n - число шарів октаедрів BO_6 в перовськітному блоці; товстою лінією позначені октаедри BO_6 з $x = 0,5$, тонкою – октаедри BO_6 із $x = 0$; ● - атоми типу A з $x = 0,5$, о - атоми типу A з $x = 0$).

При збільшенні числа шарів (n) октаедрів BO_6 в перовськітному блоці сполук $A_nB_nO_{3n+2}$ величини параметрів a і c їх елементарних комірок практично не змінюються, зростає лише величина періоду b . Аналіз співвідношень між величиною параметру елементарної комірки вихідного кубічного перовськіту a_{nc} та величинами періодів b різновтовщинних представників сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ показав, що останні відрізняються між собою на величину $\Delta n a_{nc} \sqrt{2}$ (Δn – різниця числа шарів перовськітних блоків) [114]. Оскільки в

ідеальній шаруватій структурі $a = a_{nc}$, а $c = a_{nc}\sqrt{2}$, то індекси площин типу hkl у різнотовщинних шаруватих структурах сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ зв'язані між собою слідуючими матрицями перетворення індексів:

$$\left| \begin{array}{cc} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \Delta n & 0 & 1 & -\Delta n \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{(при збільшенні числа шарів)} \\ \text{(при зменшенні числа шарів)} \end{array}$$

1.3.1 Двошарові перовськіти $A_2B_2O_8$ (ABO_4).

З кристалохімічної точки зору правильним виглядає запис хімічної формули двошарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ як $A_2B_2O_8$, проте в літературі, як правило, використовується спрощена форма запису: ABO_4 .

Основною структурною відмінністю двошарових перовськітів $A_2B_2O_8$ від інших представників сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ є відсутність внутрішнього шару октаедрів BO_6 , внаслідок чого всі, без винятку, октаедри мають лише чотири спільних вершини (рис.1.7), а всі атоми типу A мають координаційне число менше 12. Одержувані в умовах звичайного тиску двошарові перовськіти включають нецентросиметричну (пр. гр. $Cmc2_1$) ромбічну модифікацію $LaTaO_4$ (структурний тип $BaMnF_4$) [1-4,12,116,121,122], центросиметричні (пр. гр. $P2_1/c$) моноклінні модифікації $LnTaO_4$ ($Ln = La - Pr$) (власний структурний тип)[1-4, 122-125].

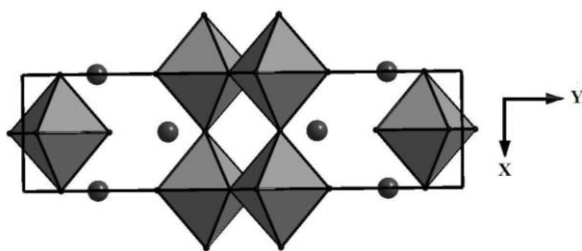


Рис. 1.7. Проекція кристалічної структури ромбічної модифікації $LaTaO_4$ на площину XY у вигляді октаедрів TaO_6 та атомів лантану (кружечки) [121].

Одержувана термообробкою шихти спільноосаджених гідроксидів низькотемпературна ромбічна модифікація $LaTaO_4$ вище 1570 К переходить в високотемпературну моноклінну модифікацію. Зворотній перехід моноклінної модифікації в ромбічну відбувається при довготривалому відпалюванні при $T > 423$ К [121].

Проведений в [126] аналіз залежностей об'ємів елементарних комірок двошарових сполук LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Pr}$) та сполук LnTaO_4 ($\text{Ln} = \text{Nd}-\text{Lu}$) зі структурою типу M -фергюсоніту від розміру радіусу атомів РЗЕ показав, що об'єм елементарної комірки гіпотетичної модифікації NdTaO_4 з шаруватою структурою буде менший, ніж у стабільної модифікації зі структурою M -фергюсоніту (рис. 1.8). Це давало підстави очікувати перетворення структури типу M -фергюсоніту в шарувату перовськітну структуру в умовах високого тиску. Дійсно обробка M -фергюсонітної модифікації при $8 \cdot 10^9$ Па та температурі 1770 К з наступним її загартуванням призвела до одержання метастабільної за звичайних умов моноклінної (пр. гр. $P2_1/c$) двошарової модифікації високого тиску NdTaO_4 [126].

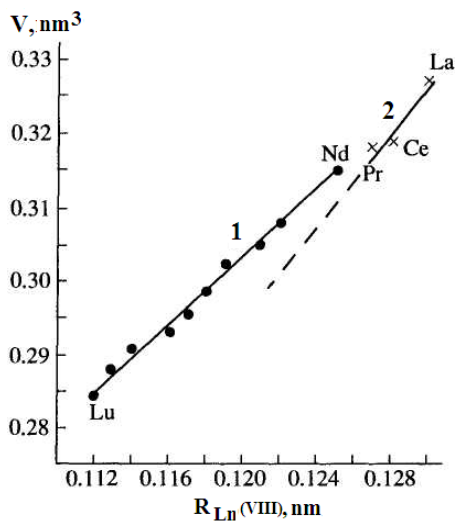


Рис. 1.8. Залежності $V_{\text{ел.ком.}} = f(R_{\text{Ln VIII}})$ для модифікацій LnTaO_4 :
 1 – M - фергюсоніт ($\text{Ln} = \text{Nd} - \text{Lu}$);
 2 - структура типу ММ LaTaO_4 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Pr}$) [126].

Аналогічна термобарична ($8 \cdot 10^9$ Па, 1570 К) обробка модифікації LaNbO_4 зі структурою M -фергюсоніту з її наступним загартуванням призвела до одержання метастабільної за звичайних умов ромбічної (пр. гр. $\text{Smc}2_1$) двошарової модифікації високого тиску LaNbO_4 [127]. Вона є єдиним Nb –вмісним представником сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з двома ($n = 2$) шарами октаедрів BO_6 в перовськітних блоках.

Модифікації високого тиску NdTaO_4 та LaNbO_4 метастабільні за умов атмосферного тиску і низьких температур, але при підвищенні температури (> 1270 К для NdTaO_4 і > 870 К для LaNbO_4) відбувається їх зворотній перехід у

модифікацію зі структурою *M*-фергюсоніту, природа якого близька до переходів другого роду [126,127].

Рідкісноземельні танталати LnTaO_4 становлять особливий інтерес для застосування в техніці та енергетиці, зокрема, як люмінофори для твердотілого освітлення, фотокаталізатори для знешкодження забруднювачів, та для розкладу води на H_2 і O_2 , йонні провідники для літєвих батарей або твердотілих паливних елементів [128,129].

1.3.2 Тришарові перовськіти $A_3B_3O_{11}$.

Єдиним представником тришарових перовськітів $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 3$ є танталат стронцію-лантану складу $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$, який одержаний авторами роботи [130] шляхом термообробки шихти спільно осаджених гідроксокарбонатів Sr, La та Ta ($\text{Sr} : \text{La} : \text{Ta} = 2 : 1 : 3$) при 1670 К, переплавою одержаного продукту (суміші фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 3$ ($\sim 40 - 60\%$) та $n = 4$) та загартуванням розплаву. Згідно структурних розрахунків моделей будови $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$ його центросиметрична (пр. гр. *Immm*) структура побудована з блоків товщиною в три шари з'єднаних вершинами октаєдрів TaO_6 , які „зшиті” між собою за допомогою зв'язків $-\text{O}-\text{Sr}-\text{O}-$. Атоми La розташовані в кубооктаєдричних пустотах усередині блоків. Одержаний загартуванням розплаву тришаровий $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$ незмінний при кімнатній температурі, проте відпал його при 1670 К призводить до появи фази з чотиришаровою структурою. В роботі [114] представлені дані, які свідчать про існування тришарових $\text{Sr}_2\text{LnTa}_3\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$), проте одержання однофазних зразків яких поки ще не вдалося.

Формульний склад шаруватих перовськітів $\text{Ln}_3\text{Ti}_2\text{TaO}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), $\text{SrLn}_2\text{TiTa}_2\text{O}_{11}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) формально відповідає загальній формулі тришарових сполук $A_3B_3O_{11}$, проте, як показано в [116,117,119,120], у їх шаруватій структурі послідовно чергуються чотири- та двошаровий перовськітні блоки.

1.3.3 Чотиришарові перовськіти $A_4B_4O_{14}$ ($A_2B_2O_7$).

Аналогічно двошаровим представникам сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, для чотиришарових представників цього сімейства замість кристалохімічної формули $A_4B_4O_{14}$ доволі частіше використовується більш спрощена формула $A_2B_2O_7$.

Чотиришарові сполуки $A_2B_2O_7$ на даний час є найбільш дослідженими представниками сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ завдяки своїм відмінним сегнетоелектричним, п'єзоелектричним, нелінійно-оптичним та ряду інших властивостей [3].

До числа індивідуальних чотиришарових перовськітів входять стабільні за звичайних умов $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = La - Nd$), $A^{II}_2Nb_2O_7$ ($A^{II} = Ca, Sr$) та $Sr_2Ta_2O_7$ [1-4], метастабільні поліморфні модифікації високого тиску (МВТ) $Sm_2Ti_2O_7$, [131] і $Eu_2Ti_2O_7$ [114], які були одержані шляхом обробки в умовах високого тиску і температури ($5,4 \cdot 10^9$ Па, 1660 К та $8 \cdot 10^9$ Па, 2020 К) відповідних стабільних пірохлорних модифікацій $Ln_2Ti_2O_7$ з наступним загартуванням одержаного продукту та низькотемпературна модифікація (НМ) $Ca_2Ta_2O_7$ [132].

Дані стосовно типу сингонії та просторових груп чотиришарових сполук $A_2B_2O_7$ наведені в таблиці 1.1. Для частини цих сполук можливі як ромбічна так і моноклінна установки кристалів, які є взаємозамінними [1-4]. Згідно [133,134] це пояснюється тим, що вони мають як моноклінну, так і ромбічну модифікації, поліморфний перехід між якими супроводжується утворенням фази з неспіврозмірною структурою.

Нецентросиметричний характер структури чотиришарових перовськітів $A_2B_2O_7$ обумовив унікальність сегнето-, п'єзоелектричних характеристик цієї групи представників сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$. Усі, без винятку, відомі індивідуальні сполуки $A_4B_4O_{14}$ ($A_2B_2O_7$) мають сегнетоелектричні властивості, причому п'ять із шести стабільних сполук мають температури Кюрі, які перевищують 1600 К (табл. 1.1) і є одними з найвищих на даний момент часу температурами Кюрі серед оксидних сегнетоелектриків [3].

Основні особливості та характер будови чотиришарових представників сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ наведені у розділі 1.3 та проілюстровані на рис. 1.9.

Аналіз деталей будови індивідуальних чотиришарових сполук $A_2B_2O_7$ ($A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$) [1,4,114] показав, що в межах кожного перовськітного блоку мають місце такі відхилення від ідеальної структури перовськіту:

- аніони кисню зміщені таким чином, що має місце деяке зморщування сітки майже правильних октаедрів;
- у двох внутрішніх шарах октаедри BO_6 значно менш деформовані ніж аналогічні октаедри в шарах на границях блоків;
- катіони A усередині шарів дещо зміщені по нормалі до шару;
- катіони B у октаедрах займають нецентросиметричне положення.

Таблиця 1.1.

Деякі структурні та сегнето- і п'єзоелектричні параметри чотиришарових сполук типу $A_2B_2O_7$ ($A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$) [1-4,114,131,132,135-138].

| Сполука | Пр. гр. | Сингонія (293 К) | T_c , К | P_s , мкКл/см ² | $E_{\text{коерц.}}$, кВ/см | d_{33} , 10 ¹² Кл/Н | K_{33} |
|---------------|---------------|-------------------------|-----------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------|
| $Sr_2Nb_2O_7$ | $Cmc2_1$ | ромбічна | 1615 | 9 | 6 | | 0,26 |
| $Sr_2Ta_2O_7$ | $Cmcm$ | ромбічна | 166 | 1,9 | 0,4 | | |
| $Ca_2Nb_2O_7$ | $P2_1/Pbn2_1$ | моноклинна/ ромбічна | ~ 2070 | ~ 7 | 65 | | 0,30 |
| $La_2Ti_2O_7$ | $P2_1/Pbn2_1$ | моноклинна/ ромбічна | ~ 1770 | 5 | 45 | 16 | 0,29 |
| $Pr_2Ti_2O_7$ | $P2_1$ | моноклинна | >1800 | | | 0,5 | |
| $Nd_2Ti_2O_7$ | $P2_1$ | моноклинна | > 1770 | ~ 9 | ~ 200 | 6,5 | 0,15 |
| $Sm_2Ti_2O_7$ | $P2_1$ | моноклинна (МВТ) | >1170 | | | | |
| $Eu_2Ti_2O_7$ | $P2_1$ | моноклинна (МВТ) | >1270 | | | | |
| $Ca_2Ta_2O_7$ | | ромбічна (НМ) | >1370 | | | | |

На думку авторів роботи [139] саме некомпенсований в межах елементарної комірки зсув атомів типу B із центрів оксигенних октаедрів обумовлює виникнення спонтанно-поляризованого стану в чотиришаровій структурі сегнетоелектриків типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ (рис. 1.10).

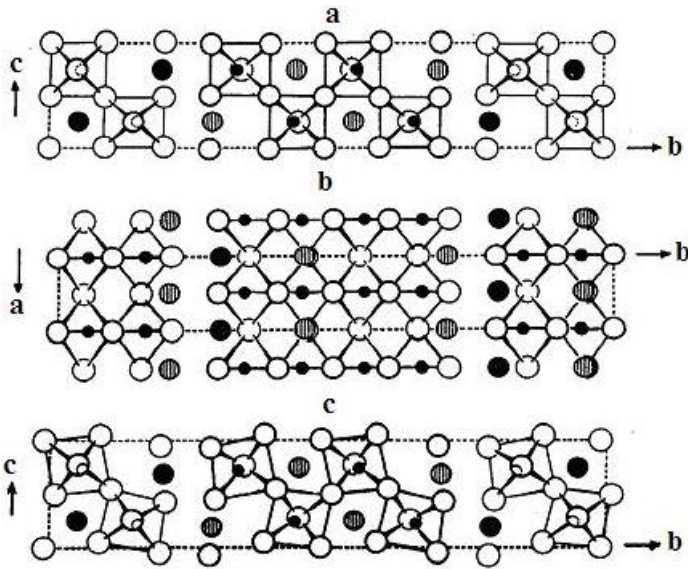


Рис. 1.9 Проекція структури $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ (293 К) на площини YZ (а), XY (б) і структури $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ на площину YZ (с) у вигляді поліедрів $\text{Nb}(\text{Ta})\text{O}_6$ та атомів Sr . Атоми, які позначені товстими кружечками в (а) і (с) знаходяться на рівні $x = 0$, інші на рівні $x = 0,5$ [139].

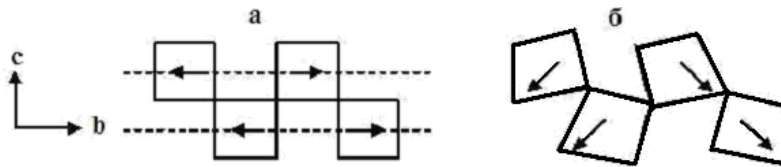


Рис. 1.10. Напрямки зсуву при 293 К атомів Ta (а) і атомів Nb (б) із центрів октаедрів перовськітних блоків центросиметричного (при 293 К) $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ і нецентросиметричного $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [139].

Одним із шляхів створення нових функціональних матеріалів на основі оксидних сполук та регулювання їх характеристик є ізоморфні заміщення атомів в їх кристалічній структурі. Такий цикл робіт стосовно чотиришарових перовськітів $A_2B_2O_7$ ($A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$) був проведений в дослідженнях [114,132].

Зокрема були визначені умови існування і природа фаз з чотиришаровою структурою в системах $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - A^{\text{II}}_2B^{\text{V}}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$, $A^{\text{II}} = \text{Ca}$, Sr , $B^{\text{V}} = \text{Nb}$, Ta). Встановлено утворення неперервного ряду чотиришарових твердих розчинів в системах $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr), $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7 - \text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) та обмеженої області фаз з чотиришаровою структурою в решті систем.

Досліджена можливість і умови ізовалентного заміщення атомів A -позиції чотиришарових $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ по типу $\text{Ln}_{2-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Pr , Nd , $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm} - \text{Lu}$)

та гетеровалентного заміщення атомів B -позиції в чотиришарових $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ по типам $\text{Ln}_4\text{Ti}_{4-x}\text{B}^{\text{III}}_{x/2}\text{B}^{\text{V}}_{x/2}\text{O}_{14}$, $\text{Ln}_4\text{Ti}_{4-x}\text{B}^{\text{II}}_{x/3}\text{B}^{\text{V}}_{2x/3}\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$, $\text{B}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Zn}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$, $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Показано, що протяжність області чотиришарових ізо- та гетеро валентно заміщених твердих розчинів залежить як від розміру атомів замісників, так і від типу хімічного зв'язку (величини електронегативності).

Проведене в [114] визначення кристалічної структури гетеровалентно заміщених фаз типу $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{B}^{\text{III}}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc}, \text{Ga}, \text{Fe}$) показало, що характер розподілу гетероатомів в шарах перовськітних блоків не є сталим, залежить від особливостей атомів B^{III} та ступеня заміщення атомів титану.

Для синтезованих ізоморфнозаміщених чотиришарових фаз по даним методу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання проведена оцінка величини спонтанної поляризації (P_s), характеру її температурної залежності і значень T_c . Дослідження взаємозв'язку інтенсивність сигналу генерації другої гармоніки ($I_{2\omega}$) (величина P_s) – склад чотиришарових фаз показало, що він залежить як від типу гетероатомів $\text{B}^{\text{II}}, \text{B}^{\text{III}}, \text{B}^{\text{V}}$ так і від ступеня заміщення атомів титану в чотиришаровому сегнетоелектрику (табл. 1.2). Значення спонтанної поляризації вказаних фаз можуть перевищувати значення P_s сегнетоелектриків $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ у декілька разів, а значення їх T_c складають не менше 1340 К.

Таблиця 1.2.

Відносні величини $I_{2\omega}$, розраховані величини P_s (мкКл/см²) та значення температури Кюрі для шаруватих сполук і фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($n = 4$) [114].

| Склад | $I_{2\omega}$, від.од | P_s | T_c , К | Склад | $I_{2\omega}$, від.од. | P_s | T_c , К |
|---|------------------------|-------|-----------|---|-------------------------|-------|-----------|
| $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [3] | 100 | 5,0 | 1770 | $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ | 4 | 1 | |
| $\text{La}_4\text{Ti}_{3,5}\text{Sc}_{0,25}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{14}$ | 140 | 10,0 | | $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{FeNbO}_{14}$ | 0,6 | - | |
| $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ | 190 | 15,5 | | SrLaTiTaO_7 | 60 | 8,7 | 1370 |
| $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{ScNbO}_{14}$ | 66 | 8,7 | | SrPrTiTaO_7 | 90 | 10,7 | 1370 |
| $\text{La}_4\text{Ti}_{1,5}\text{Sc}_{1,25}\text{Nb}_{1,25}\text{O}_{14}$ | 25 | 5,6 | 1340 | SrNdTiTaO_7 | 24 | 5,5 | 1390 |
| $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Sc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ | 124 | 12,5 | | CaLaTiNbO_7 | 72 | 9,5 | |
| $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{ScTaO}_{14}$ | 54 | 8,3 | | SrLaTiNbO_7 | 70 | 9,4 | |
| $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Ga}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ | 80 | 4 | | MBT $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 24 | 5,5 | 1350 |
| $\text{La}_4\text{Ti}_2\text{GaNbO}_{14}$ | 54 | 3,5 | | MBT $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 27 | 2,7 | ~1520 |

Фазові переходи в $A^{II}LnTiNb(Ta)O_7$ відповідають переходам першого роду, а для МВТ $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Sm, Eu$) близькі до переходів другого роду.

Аналіз особливостей будови чотиришарових фаз типу $La_4Ti_{4-x}B^{III}_{x/2}Nb_{x/2}O_{14}$ ($B^{III} = Sc, Ga, Fe$) та величин їх спонтанної поляризації показав, що характер розподілу гетероатомів в шарах перовськітних блоків є одним з основних факторів, що визначають величину їх спонтанної поляризації [114]. Зокрема, збільшення вмісту гетероатомів B^{III} у внутрішніх шарах блоку обумовлює зменшення значень P_s фаз типу $La_4Ti_{4-x}B^{III}_{x/2}Nb_{x/2}O_{14}$, а упорядкована локалізація великих гетероатомів B^{III} лише у зовнішніх шарах перовськітних блоків суттєво збільшує величину спонтанної поляризації цих фаз.

В роботі [114] спрогнозовано і експериментально підтверджено можливість створення у представників сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ стійкої залишкової поляризації. Аналіз одержаних даних показав, що одним з основних факторів, які обумовлюють підвищену здатність до електретування шаруватих фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є наявність у них специфічних додаткових центрів захвату носіїв заряду на міжблокових границях, які є їх джерелом аналогічно міжфазним границям в композитних матеріалах.

Розроблені в [10,11] керамічні електретні матеріали на основі чотиришарових фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ по стабільності потенціалу зовнішнього електричного поля в умовах підвищених температури (рис. 1.11) та вологості оточуючого середовища (табл. 1.3) значно перевищують відповідні показники як для відомих електретів, так і для промислового керамічного електретного матеріалу на основі $CaTiO_3$, а по величині потенціалу зовнішнього поля (V_{So} до 1500 В) не уступають їм.

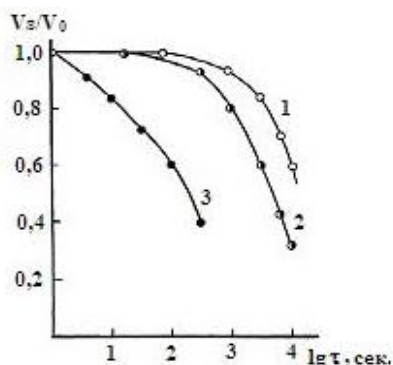


Рис. 1.11. Відносна ізотермічна релаксація потенціалів зовнішнього поля електретів $La_4Ti_3Sc_{0,5}Nb_{0,5}O_{14}$ (1), $La_4Ti_2ScNbO_{14}$ (2) і $CaTiO_3$ (3) при 473 К.

Таблиця 1.3.

Значення величин і стійкості потенціалу зовнішнього електричного поля V_S деяких керамічних електретних матеріалів в умовах 100% відносної вологості.

| Матеріал | V_S , В через 10 діб після поляризації | Час витримки в 100% відносній вологості | | | |
|---|--|---|---------------|-----------|---------------|
| | | 10 хвилин | | 1 доба | |
| | | V_S , В | % спаду V_S | V_S , В | % спаду V_S |
| Матеріали на основі фаз $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ | 830 - 1050 | 610 - 1000 | 5-30 | 495 - 925 | 12-43 |
| Відомий керамічний матеріал [114] | 246 - 297 | 134 - 204 | 31-46 | - | - |
| CaTiO_3 | 90 | 20 | 78 | 0 | 100 |

Слід відзначити, що ізоморфно заміщені чотиришарові представники сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ виявляють не лише сегнетоелектричні властивості, а є одночасно поліфункціональними матеріалами з широкими областями застосування. Зокрема, фази типу $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}B^{\text{III}}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ ($B^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Sc}$) є перспективними терморезистивними матеріалами високотемпературних (870–1270 К) термодатчиків лінійного типу [114].

В роботах [140-142] показано, що леговані чотиришарові перовськіти $A_4B_4O_{14}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}, B = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti}$) є ефективними фотокаталізаторами розщеплення води (квантовий вихід досягає 23 %), токсичних сполук та відновлення сильно отруйного Cr(VI) до Cr(III). Можливість введення в A -позицію шаруватої структури $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ йонів рідкісноземельних металів обумовлює реалізацію різноманітних люмінофорів на їх основі [143-145].

1.3.4 П'ятишарові перовськіти $A_5B_5O_{17}$.

Перші представники сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з товщиною перовськітних блоків в 5 шарів октаедрів BO_6 ($\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$) були синтезовані в 1973 році [146, 147]. Пізніше були синтезовані інші п'ятишарові представники сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ складу: $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ [148-150]; $A^{\text{II}} = \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ [3,4]), $A^{\text{II}}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [3,4, 149-152], $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, B^{\text{III}} = \text{Ga}, \text{Fe}$) [114]. Окремо слід відзначити одержання п'ятишарових сполук $A_5B_5O_{17}$ у B -позиції яких

одночасно знаходяться однотипні різновалентні катіони: $\text{Ln}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [3,153] та $\text{A}^{\text{II}}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [3,154].

Кристалічна структура п'ятишарових сполук $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ центросиметрична, належить до моноклінної сингонії (пр. гр. $P2_1/c$) за винятком ромбічних $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ (пр. гр. $Pnmm$) та $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ (пр. гр. $Pnmm$) [3,4].

Слід відзначити, значно меншу (порівняно із $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 4$) кількість досліджень будови п'ятишарових представників цього сімейства, що очевидно пов'язано з труднощами обрахунку та уточнення довгоперіодних ($b > 3,2$ нм) структурних моделей. Зокрема встановлена будова $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ [155], $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ [151], $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [156,157], $\text{Nd}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [153] та $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ [158].

Кристалічна структура сполук $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 5$ ($\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$) складається із п'ятишарових перовськітних блоків деформованих октаедрів BO_6 , які з'єднані вершинами. Сусідні блоки зсунуті один відносно одного на половину ребра перовськітового куба. Деформація ідеальної перовськітової ґратки виражається в зміщенні як аніонів оксигену, так і катіонів типу B . У п'ятишаровій структурі сполук $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ є три типи катіонів A , два з яких знаходяться в кубооктаедричних порожнинах між октаедрами в середині і в проміжній частині перовськітного блоку, третій – майже на границі блоків, саме вони і „зшивають” сусідні блоки між собою за допомогою зв'язків $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ (рис. 1.12).

Незважаючи на здавалось „неперспективний” центросиметричний характер структури п'ятишарових сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, ряд їх представників володіють практично значимими властивостями.

Так, ідея авторів роботи [159] стосовно можливості підвищеної фотокаталітичної активності шаруватих перовськітів внаслідок наявності у їх структурі міжблокових границь знайшла своє підтвердження в ряді робіт [160,161]. Так, застосування в якості фотокаталізаторів допованих Ni чотири- та п'ятишарових представників сімейства $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{La}$, $\text{B} = \text{Nb}, \text{Ti}$) [161-163] показало високі показники квантового виходу реакції розкладу води ($> 20\%$). Висока активність цих матеріалів пояснюється ефективним

використанням міжблокового простору як місця протікання фотокаталітичної реакції. Особливу увагу автори [161] звертають на відсутність процесів деактивації фотокаталізаторів впродовж 20 годин їхньої безперервної роботи.

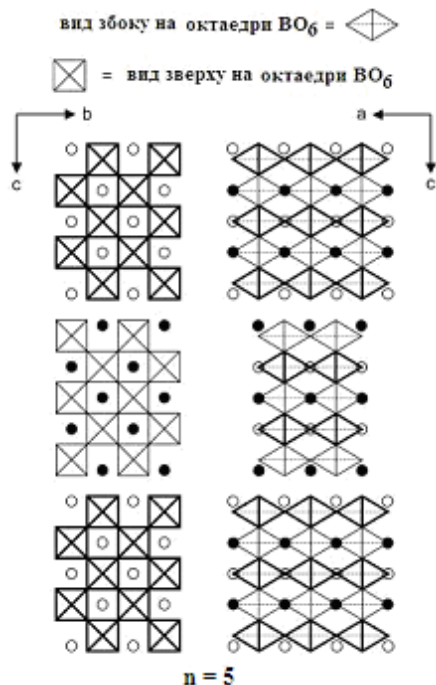


Рис. 1.12. Проекції ідеалізованої кристалічної структури п'ятишарових сполук $A_5B_5O_{17}$ на площини YZ та XZ . Кола представляють катіони A . Товсті та тонкі лінії позначень октаедрів BO_6 , а також чорні і незафарбовані кола вказують на різницю висот, перпендикулярну до площини малюнка. [3].

Швидке зростання бездротового зв'язку за останні кілька десятиліть стало можливим завдяки розробці діелектричних компонентів на основі кераміки. Важливими характеристиками, необхідними для мікрохвильової техніки є висока діелектрична проникність ($20 < \epsilon_r < 100$) для мініатюризації, висока добротність ($Q > 10000$ ГГц для селективності та майже нульовий температурний коефіцієнт резонансної частоти ($\tau_f \sim \pm 2 \text{ppm}/^\circ\text{C}$) для термічної стабільності компонентів. Цим вимогам задовольняють ряд п'ятишарових сполук $A_5B_5O_{17}$ та твердих розчинів на їх основі, зокрема $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [164,165], $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ [166-168], $\text{La}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{4+x}\text{Al}_{1-x}\text{O}_{17}$ [169], $\text{SrLa}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{17}$ та $\text{Sr}_{5-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ [170]. Це обумовлює можливість їх застосування в діелектричних резонаторах та генераторах і фільтрах в мікрохвильових пристроях зв'язку.

Слід відзначити відсутність, на відміну від детально досліджених чотиришарових сполук $A_4B_4O_{14}$, будь-яких літературних даних щодо механізмів

утворення п'ятишарових сполук $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A_5B_5O_{17}$) із систем спільно осаджених компонентів, обмеженість даних щодо умов ізоморфного заміщення атомів як в A -, так і в B -позиціях шаруватої структури сполук типу $A_5B_5O_{17}$. а також даних про їх будову. Більш детальне висвітлення цих питань наведено у наступному розділі 2 на підставі результатів досліджень авторів монографії.

1.3.5 Шести та семишарові перовськіти $A_6B_6O_{20}$ та $A_7B_7O_{23}$.

Зі збільшенням числа шарів з'єднаних вершинами октаєдрів BO_6 в перовськітних блоках сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ суттєво зростають труднощі упорядкування та формування дальнього структурного порядку і зростає кількість дефектів будови, тому кількість шести- та семишарових сполук $A_nB_nO_{3n+2}$ менша, ніж чотирьох- та п'ятишарових представників сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$.

Більша частина шестишарових сполук була синтезована в 70 роках минулого сторіччя: $Ca_2Ln_4Ti_6O_{20}$ ($Ln = La - Nd$), $Ca_6Nb_4Ti_2O_{20}$, $Na_2Ca_4Nb_6O_{20}$ [146-149,171]. Слід відзначити, практично повну відсутність в ранніх публікаціях даних про будову сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n \geq 6$, що, очевидно, викликано труднощами розрахунку довгоперіодних решіток. Єдина сполука цього типу, для якої проведено визначення структури - $Ca_2Nd_4Ti_6O_{20}$ [171], а її шестишарова структура відноситься до полярної просторової групи $Pbn2_1$.

Дослідження фазових рівноваг в системі $CaO-TiO_2-Nb_2O_5$ (розріз $Ca_2Nb_2O_7 - CaTiO_3$) [172] підтвердили дані про утворення шестишарового $Ca_6Nb_4Ti_2O_{20}$. В роботах [115,168,173,174] синтезовані Sr-вмісні шестишарові перовськіти $Sr_6Nb_4Ti_2O_{20}$ та $La_4Sr_2Ti_6O_{20}$. Автори [174] відзначили, що якщо п'ятишаровий $La_4SrTi_5O_{17}$ може бути отриманий з використанням відносно короткого часу реакції, як це має місце і при синтезі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$, тоді як одержання шестишарового $La_4Sr_2Ti_6O_{20}$ потребує надзвичайно тривалого часу відпалу, для отримання основної фази. Це вказує на збільшення труднощів у досягненні однорідних зразків при впорядкуванні поступово

довших блоків перовськіту. Термообробка шихти при 1770 К на протязі 4 діб призводить до утворення слідових кількостей $\text{La}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$. Лише після дуже довготривалої термообробки при 1870 К на протязі 9 діб шестишаровий $\text{La}_4\text{Sr}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ став основною фазою двофазного зразку, проте містив домішку фази зі структурою перовськіту.

Відомості про існування шестишарового $\text{Nd}_6\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ ($n = 6$) [153] не є достатньо достовірними, оскільки ця сполука не була виділена в індивідуальному стані.

В літературі є суперечливі дані щодо можливості одержання та існування семи- та восьмишарових сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$, що обумовлено труднощами одержання монофазних зразків. Зокрема, стверджується про одержання семишарових $\text{Sr}_7\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{23}$ [115,168,173] та $\text{Na}_3\text{Ca}_4\text{Nb}_7\text{O}_{23}$ [148]. В той же час автори роботи [152] відзначають, що існування семишарових сполук $\text{Sr}_n(\text{Ti,Nb})_n\text{O}_{3n+2}$ вимагає перевірки, оскільки спроби їх синтезувати призвели до утворення неодноразових зразків. Аналіз порошкових рентгенівських дифракційних картин зразків фаз $\text{Ca}_n(\text{Ti,Nb})_n\text{O}_{3n+2}$ з $n = 7$ і 8 показав утворення орторомбічних фаз з параметрами елементарних комірок $a \approx 0,383$ нм, $c \approx 0,545$ нм, і $b \approx 4,266$ нм ($n = 7$) та $4,813$ нм ($n = 8$) [172], проте індивідуальність сполук $\text{Ca}_7\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{23}$ $\text{Ca}_8\text{Ti}_4\text{Nb}_4\text{O}_{26}$ не підтверджена авторами цієї роботи.

На відміну від чотири- та п'ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, електрофізичні властивості сполук $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n > 5$ малодосліджені, хоча наявність сегнетоелектричних властивостей у деяких їх представників встановлена досить давно. Зокрема, орторомбічний $\text{Sr}_6\text{Nb}_4\text{Ti}_2\text{O}_{20}$ є сегнетоелектриком з температурою Кюрі 903 К ($\epsilon_{293\text{K}} = 60$, $\epsilon_{903\text{K}} = 300$, петля сегнетоелектричного гістерезису зафіксована при 293 К та 77 К) [4]. Висновок про наявність сегнетоелектричних властивостей у $\text{Nd}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ зроблений на підставі досліджень генерації сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання [20,175]. В групі шестишарових представників сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ є ще ряд сполук, які є потенційними сегнетоелектриками внаслідок

нецентросиметричності їх структури: $\text{Ca}_6\text{Nb}_4\text{Ti}_2\text{O}_{20}$ (пр. гр. $P2_1$), $\text{Ca}_2\text{Ln}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ (пр. гр. $P2_1$) [3,4].

В цілому, на підставі аналізу взаємозв'язків особливостей будови шаруватих перовськітів типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з різнотовщинними перовськітними блоками ($n = 2 - 6$) та їх властивостей авторами [3,4] встановлено що, як правило, нецентросиметричні та сегнетоелектричні сполуки мають структуру з парними значеннями числа шарів в перовськітних блоках ($n = 2, 4$ та 6), а сполуки з непарними значеннями n ($n = 3$ та 5) центросиметричні та деколи являються антисегнетоелектриками.

1.4 Сімейство гексагональних шаруватих перовськітів $A_nB_{n-1}O_{3n}$.

Як відзначено в передмові розділу 1, утворення гексагональних представників сімейства сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ можна розглядати як результат розсікання перовськітної решітки по площинах (111), з наступним перегруповуванням вакансій(\square), й утворенням між блоками шарів з вакантних октаедрів $\square O_6$, що означає, що вони мають складнішу структуру, ніж структури сполук Діона-Якобсона та сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$. [4].

Будова шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з гексагональною упаковкою відрізняється від будови сполук з ідеальною кубічною упаковкою типу перовськіту ABO_3 тим, що в них змішана кубічно-гексагональна послідовність укладання шарів AO_3 (рис. 1.13, табл. 1.4). Їх можна описати, використовуючи нотацію Ягодзинського [176,177], де кожен шар AO_3 в послідовності позначається належним до гексагональної, або кубічної щільної упаковки (“ g ” або “ k ”), в залежності від того, чи сусідній з ним шар подібний до нього, чи відмінний від нього. Вакантні дефектні місця B -позицій часто зіштовхуються і у випадку типу послідовностей $ggk\dots k$, зазвичай локалізовані між gg шарами, в результаті утворюючи шар вакантних октаедрів $\square O_6$ [178].

Шарувата сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, містить двовимірні, нескінченні у двох напрямках блоки структури типу перовськіту ABO_3 . Блоки складаються з $n - 1$

шарів з'єднаних вершинами деформованих октаедрів BO_6 та шару вакантних октаедрів $\square O_6$, який їх розділяє (рис. 1.13). Координаційним поліедром усіх атомів типу A є кубооктаедр AO_{12} . Зв'язки типу $B - O - B$ між зовнішньоблоковими октаедрами сусідніх блоків в шаруватій структурі $A_n B_{n-1} O_{3n}$ відсутні. „Зшивка” блоків здійснюється за допомогою зміщених до країв блоку атомів типу A через зв'язки $B - O - A - O - B$. [4,176].

В табл.1.4 наведено послідовність укладання шарів AO_3 в структурах типу $A_n B_{n-1} O_{3n}$ з $n = 4, 5, 6, 7$ вздовж осі c [1,176, 179-182]. Послідовність з $n = \infty$ відповідає тривимірній структурі типу перовськіту ABO_3 .

На сьогодні встановлено існування шаруватих сполук типу $A_n B_{n-1} O_{3n}$ з числом (n) шарів октаедрів BO_6 у перовськітних блоках від 2 до 7 [4], проте переважну більшість сполук цього сімейства складають три-, чотири- та п'ятишарові сполуки ($n = 4, 5, 6$ відповідно) [4].

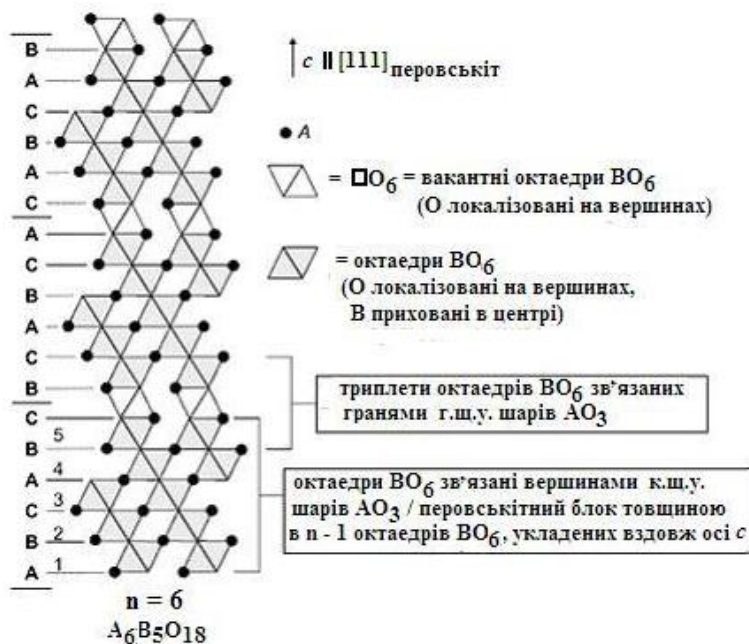


Рисунок 1.13. Проекція ідеалізованої структури сполук типу $A_n B_{n-1} O_{3n}$ ($n = 6$) на вісь a [4]. Літерами A, B і C позначено послідовність укладання шарів AO_3 вздовж осі c , а абревіатурами к. щ. у. та г. щ. у. позначено кубічну, або гексагональну щільну упаковку. Наведено 3 різних послідовності укладання вздовж вісі c , які розділені горизонтальними полосами.

Таблиця 1.4.

Послідовність укладання кубічної найщільнішої упаковки шарів AO_3 в структурах типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ вздовж осі c . Число r , яке відповідає числу базових одиниць, визначає мінімальну довжину елементарної комірки вздовж осі c .

| n | Послідовність укладання к. щ. у. шарів AO_3 вздовж осі c | r |
|----------|--|-----|
| 4 | ABCA CABC BCAB | 3 |
| 5 | ABCAB | 1 |
| 6 | ABCABC BCABCA CABCA | 3 |
| 7 | ABCABCA CABCA BCABCA | 3 |
| ∞ | ABC | 1 |

Зокрема, синтезовано ряд сполук $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n = 4$, загального складу $A^{II}_3LnNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba, Ln = La - Nd$) [4,183,184], $A^{II}_3LnTa_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba, Ln = La - Nd$) [4], $A^{II}_{4-x}La_xB^V_{4-x}Ti_{x-1}O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^V = Nb, Ta, x = 2, 3$) [185-188], $Ba_4Nb_2WO_{12}$ [4], $Ba_2La_2B^{II}W_2O_{12}$ ($B^{II} = Mn, Zn, Mg, Ni, Co$) [189, 190], $Ba_3LaB^{II}ReWO_{12}$ ($B^{II} = Cu, Zn, Mg, Ni, Co$) [191], $Ba_3LaB^{III}W_2O_{12}$ ($B^{III} = Sc, In, Lu, Yb$) [192], $Ba_4ScReWO_{12}$ [193], $Ba_4B^{II}Re_2O_{12}$ ($B^{II} = Mg, Cd$) [194]. Аналіз вищенаведених даних показує, що в A - та B -позиціях більшості сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n = 4$ одночасно знаходяться різнотипні атоми. Дані про можливість синтезу сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n = 4$ та однаковими атомами в A - та B -позиціях шаруватої структури обмежуються лише сполукою $La_4Ti_3O_{12}$ [4].

В гомологічному ряді сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$, які містять однотипні атоми в A - та B -позиціях шаруватої структури, найбільша кількість сполук загального складу $A_5B_4O_{15}$ з $n = 5$. Їх представниками є сполуки з катіонами лужноземельних елементів в A -позиції та катіонами d -елементів п'ятої групи періодичної системи у B -позиції шаруватої структури: $Ba_5Nb_4O_{15}$ [176], $Sr_5Nb_4O_{15}$ [195], $Ba_5Ta_4O_{15}$ [196], $Sr_5Ta_4O_{15}$ [197]. Встановлено також існування сполуки $La_5Ti_4O_{15}$ [4], яка містить у B -позиції шаруватої структури різновалентні атоми титану (три атоми Ti^{IV} та один атом Ti^{III}). Синтезовані також сполуки типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n = 5$, які містять різнотипні атоми в A - або

B-позиціях шаруватої структури, загального складу $ALa_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) [164], $La_5B^{III}Ti_3O_{15}$ ($B^{III} = Al, Ga, Cr, Fe, Sc, In$) [4, 198-200], $La_5B^{II}_{0,5}Ti_{3,5}O_{15}$ ($B^{II} = Zn, Mg$) [198]. Окрім того, синтезовано сполуки, в яких одночасно в *A*- та *B*-позиціях містяться по два різнотипні атоми: $Ba_4LaTiNb_3O_{15}$ [201], $Ba_{3,5}La_{1,5}Ti_{1,5}Nb_{2,5}O_{15}$ [202], $Ba_3La_2Ti_2Nb_2O_{15}$, $Ba_2La_3Ti_3NbO_{15}$ [203], $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$, $Ba_3Nd_2Ti_2Nb_2O_{15}$ [204], $Ba_4LaTiTa_3O_{15}$ [205], $Ba_3La_2Ti_2Ta_2O_{15}$ [206], $Ba_2La_3Ti_3TaO_{15}$ [193], $Ba_4LaTiNb_2TaO_{15}$ [205], $Ba_4LaTiNbTa_2O_{15}$ [205]. В [201] показано можливість синтезу сполуки типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з шаруватою структурою з $n = 5$ складу $Ba_4LaSnNb_3O_{15}$, в якій в *B*-позиції атоми титану заміщені ізовалентними атомами олова. Також було отримано нестехіометричні фази загального складу $Ba_5Nb_4O_{15-y}$ ($0 \leq y \leq 0,56$) [4].

Для представників сімейства сполук $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n = 6$, на сьогодні відомо дві сполуки, які містять в *A*- та *B*-позиціях атоми одного елемента складу $Sr_6Nb_5O_{18,07}$ та $La_6Ti_5O_{18}$ [4]. Причому, в *B*-позиції цих сполук одночасно знаходяться атоми різної валентності. Переважна більшість синтезованих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з шаруватою структурою з $n = 6$ містить в своєму складі дво- і тривалентні атоми в *A*-позиції та чотири- і п'ятивалентні атоми в *B*-позиції: $A^{II}_6B^V_4TiO_{18}$ ($A^{II} = Sr, Ba, B^V = Nb, Ta$) [176, 208, 209], $Ba_6Nb_4ZrO_{18}$ [4, 209], $Ba_6B^VSnO_{18}$ ($B^V = Nb, Ta$) [210,211], $Ba_5KNb_5O_{18}$ [210, 212], $Ba_5SrTa_4ZrO_{18}$, $Ba_5SrTa_4TiO_{18}$ [209], $Sr_6Nb_4B^{IV}O_{18}$ ($B^{IV} = Sn, Zr$) [210,212,213], $A^{II}_2La_4Ti_5O_{18}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ba$) [164, 214], $Ba_5LaTi_2Nb_3O_{18}$ [215], $Ba_4La_2Ti_3Nb_2O_{18}$ [216], $Ba_3La_3Ti_4NbO_{18}$ [217], $Ba_5NdTi_2Nb_3O_{18}$ [4], $Sr_5LaTi_2Nb_3O_{18}$ [209]. Крім того, одержано сполуки з дво- та тривалентними атомами в *B*-позиції: $La_6Ti_4B^{II}O_{18}$ ($B^{II} = Zn, Mg$) [4], $Ba_6Nb_{4,5}B^{III}_{0,5}O_{18}$ ($B^{III} = Sc, In, Lu, Yb, Tm$) [4, 209], $La_6Ti_3Fe_2O_{18}$ [4], $La_6Ti_{4,04}Mg_{0,913}O_{18}$ [209]. В роботі [218] синтезована вольфрамвмісна сполука типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n = 5$ складу $Ba_3La_3Mn_2W_3O_{18}$.

На сьогодні достовірно встановлено існування лише кількох представників ряду сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n = 7$: $Ba_7Nb_4Ti_2O_{21}$, $Ba_6LaNb_3Ti_3O_{21}$, $Ba_5Sr_2Ta_4Zr_2O_{21}$, $Ba_7Nb_{4,5}B^{III}_{0,5}TiO_{21}$ ($B^{III} = Sc, In, Lu, Yb, Tm$) [4, 209].

Відомості про можливість синтезу представників гомологічного ряду $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n = 7$, які містять в A - та B -позиціях атоми одного елемента, обмежуються лише однією сполукою складу $Sr_7Nb_6O_{21}$ [4], в B -позиції якої знаходяться атоми ніобію різної валентності.

Найменш чисельними представниками сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з шаруватою структурою є сполуки з $n = 2$ і $n = 7$. На сьогодні встановлено існування сполук складу $A_3Re_2O_9$ ($A = Sr, Ba$) [4] та сполук складу $Ba_8Nb_4Ti_3O_{24}$ [219], $Ba_8Nb_{4,5}Lu_{0,5}Ti_2O_{24}$ [4] та $Ba_8Nb_{4,5}Y_{0,5}Ti_2O_{24}$ [4]. Відомості про існування шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ з $n > 8$ відсутні.

В роботах [210,220,221] проведено систематичне дослідження можливості одержання нових чотири- та п'ятишарових сполук загального складу $(A_4A^I)(B_3B^I)O_{15}$ та $(A_5A^I)(B_4B^I)O_{18}$ ($A = Ba, Sr, La, A^I = Na, K, Ba, Sr, La, B = Ti, Nb, Ta, B^I = Ga, Fe, Sc, In, Ti, Sn, Zr, Nb, Ta$) шляхом «дорощування» перовськітами $A^IB^IO_3$ додаткового шару октаєдрів BO_6 у перовскітному блоці сполук $A_nB_{n-1}O_{3n}$ та на підставі одержаних результатів визначні необхідні геометричні критерії (інтервали сорозмірності перовскітних блоків) їх утворення.

Аналіз кристалографічних параметрів шаруватої структури сполук і фаз типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ виявив певні особливості її будови.

Більшість шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ мають центросиметричну структуру. Є дані, що структура сполук $Sr_6Nb_4TiO_{18}$ і $La_6Ti_{4.04}Mg_{0.913}O_{18}$ нецентросиметрична і для них можлива наявність спонтанно поляризованого стану [4, 222, 223].

Співставлення заселеності кристалографічних позицій катіонами A - та B -типу показало, що в шаруватій структурі сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ йони з вищою валентністю найбільше локалізовані в позиціях біля межі блоку і найменше в позиціях у центрі блоку [4,198-200,211-214,222,224,225]. Причина такого впорядкування полягає в тому, що порівняно зі структурою перовскіту ABO_3 , кількість йонів кисню O^{2-} на межі блоків відносно більша. Це приводить до істотного накопичення негативного заряду на межі блоків і для його

компенсації позитивно заряджені йони A або B з вищою валентністю прагнуть до накопичення на межі блоків.

Однак, для йонів A - і B -типу можливі виключення, причиною яких є стеричні фактори: більші по розміру катіони займають позицію на межі перовськітних блоків, а менші – всередині блоків. Такий характер заселення виявлений у сполуках $BaLa_4Ti_4O_{15}$, $Ba_2La_4Ti_5O_{18}$ [214], $Ba_2La_2MnW_2O_{12}$ [189] з великою різницею у радіусах катіонів A -типу, а також у сполуці $La_5Ti_3ScO_{15}$ [199,200] в якій великий розмір йону Sc^{3+} (найбільший серед атомів типу B у сполуках $A_nB_{n-1}O_{3n}$) виключає його локалізацію поряд з практично недеформованими октаедрами TiO_6 центральної частини перовськітного блока.

Найбільш деформованою частиною шаруватої структури сполук $A_nB_{n-1}O_{3n}$ є міжблокова границя, зокрема, як правило, найбільш деформованими є поліедри AO_{12} та BO_6 , які розташовані на межах блоків, а найменш деформовані поліедри AO_{12} та BO_6 , які розташовані в центрі блоків, де відхилення від структури перовськіту мінімальне. В межах кожного перовськітного блоку мають місце такі відхилення від ідеальної структури перовськіту: катіони B у октаедрах займають нецентросиметричне положення, а катіони A усередині шарів дещо зміщені по нормалі до шару [4].

Проведений в роботі [226], аналіз особливостей будови міжблокової границі в шаруватій структурі сполук $A_nB_{n-1}O_{3n}$ показав що одним із основних факторів які обмежують як протяжність рядів представників цього сімейства сполук, так і товщину їх перовськітних блоків є зростання напруженості в міжблоковому просторі внаслідок збільшення ступеня деформації міжблокових поліедрів AO_k та зміни довжини міжблокового зв'язку $-O-A-O-$,

Однією з найбільш перспективних галузей застосування сполук сімейства $A_nB_{n-1}O_{3n}$ є їх використання у якості компонентів матеріалів НВЧ техніки. Основними характеристиками, якими повинен володіти керамічний матеріал, що використовується в приладах НВЧ діапазону є: високе і стабільне значення діелектричної проникності ϵ , висока добротність Q , низьке значення

температурного коефіцієнта резонансної частоти τ_f , висока теплопровідність, термостійкість, електрична міцність [227].

Наявність відмінних мікрохвильових характеристик матеріалів на основі шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($n = 4 - 8$) обумовила значну кількість робіт присвячених їх дослідженню, зокрема [165,167,185,227-230]. Встановлено, що кераміка на основі представників сімейства шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($Sr_3LaNb_3O_{12}$, $Ba_3LaTa_3O_{12}$ ($n = 4$), $Ba_5Nb_4O_{15}$, $Sr_5Ta_4O_{15}$, $Ba_4NdTiNb_3O_{15}$, $BaLa_4Ti_4O_{15}$ ($n = 5$), $Ba_2La_4Ti_5O_{18}$, $Ba_6Nb_4TiO_{18}$, $Ba_6Nb_4ZrO_{18}$ ($n = 6$), $Ba_3La_4Ti_6O_{21}$ ($n = 7$) та $Ba_8Nb_4Ti_3O_{24}$, $Ba_8Ni(Zn)Ta_6(Nb_6)O_{24}$ ($n = 8$)) володіє відмінними мікрохвильовими діелектричними характеристиками: $\epsilon_r \sim 27 - 53$, $Q \sim 20000 - 52100$ ГГц та $\tau_f \sim -1 - 60$ ppm/ $^{\circ}C$ [229] і повністю відповідає вимогам, які ставляться перед матеріалами НВЧ техніки [227], Тому практичне значення даних сполук та матеріалів на їх основі не викликає жодних сумнівів.

В роботах [231,232] показано, що тришарові сполуки $M_3LaNb_3O_{12}$ ($M = Ba, Sr$) характеризуються широкими спектрами люмінесценції і можуть бути корисними як матричний компонент для розробки склокерамічних люмінесцентних перетворювачів світла, спрямованих на підвищення ефективності світлодіодних ламп та сонячних батарей.

Дослідження фотокаталітичних властивостей легованих NiO шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ ($A_5Nb_4O_{15}$ ($A = Sr, Ba$), $Ba_3LaNb_3O_{12}$, $ALa_4Ti_4O_{15}$ ($A = Ca, Sr, Ba$) та $La_4Ti_3O_{12}$) показало, що вони є перспективними фотокаталізаторами реакції розкладу води на H_2 та O_2 при дії ультрафіолетового випромінювання (квантовий вихід до 20% при 270 нм) [233].

Авторами роботи [234] методом імпедансної спектроскопії досліджені резистивні та діелектричні властивості кераміки тришарових $A^{II}_3LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) та показана можливість її застосування у високочутливих та стійких до агресивних умов експлуатації термісторах з нелінійною характеристикою та широким (щонайменше до 700 K) інтервалом робочої температури.

1.5 Література до Розділу 1.

1. Mitchel R.H. Perovskites. Modern and ancient / R.H. Mitchel. – Ontario, Canada: Almaz Press, 2002. – 318 p.
2. Schaak R.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // Chem. Mater. – 2002. – Vol. 14, № 4. – P. 1455-1471.
3. Lichtenberg F. Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties / F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart // Prog. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 29, No 1-2. – P. 1-70.
4. Lichtenberg F. 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 $A_mB_{m-1}O_{3m}$ / F. Lichtenberg, A. Herrnberge, K. Wiedenmann // Prog. Solid State Chem. – 2008. – Vol. 36, № 4. – P. 253-387.
5. Subbarao E.C. A family of ferroelectric compounds / E.C. Subbarao // J. Phys. Chem. Solids. – 1962. – Vol. 23. – P. 665-676.
6. Zhang S. Piezoelectric Materials for High Temperature Sensors / S. Zhang, F. Yu // J. Amer. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 94. – P. 3153-3170.
7. Nyman M. Unique LaTaO₄ polymorph for multiple energy applications / M. Nyman, M.A. Rodriguez, L.E.S. Rohwer, J.E. Martin, M. Waller, F.E. Osterloh // Chem. of Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 4731-4737.
8. Cahill, D.G. Low thermal conductivity of CsBiNb₂O₇ epitaxial layers / D.G. Cahill, A. Melville, D.G. Schlom, M.A. Zurbuchen // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96, № 12. – P. 121903.
9. Ukita T. Magnetic and dielectric properties of layered perovskite Gd₂Ti₂O₇ thin film epitaxially stabilized on a perovskite single crystal / T. Ukita, Y. Hirose, S. Ohno, K. Hatabayashi, T. Fukumura, T. Hasegawa // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 07D909.
10. Пат. 9058 Україна, МПК H01g 7/02. Керамічний матеріал для виготовлення електретів / Сич А.М., Нестеренко П.С., Тітов Ю.О., Євсеева Р.Я.

11. Пат. 18310 Україна, МПК H01g 7/02. Керамічний матеріал / Сич А.М., Нестеренко П.С., Тітов Ю.О.
12. Sych A.M. Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{LaTaO}_4$ system / A.M. Sych, V.Ya. Markiv, N.N. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yashuk // *J. Alloys Compd.* – 2001– Vol. 316, № 1-2. – P. 309-315.
13. Chukova O. Luminescence processes in $\text{A}^{\text{II}}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}$) layered perovskites / O. Chukova, O. Gomenyuk, S. Nedilko, V. Polubinskii, V. Scherbatsky, V. Sheludko, Y. Titov // *Optical Materials* – 2014. – Vol. 36. – P. 1709-1714.
14. Titov Y.O. Electret properties of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ with five-layered perovskite-like structure / Y.O. Titov, M.S. Slobodyanik, N.M. Belyavina, O.I. Nakonechna, V.V. Chumak, R.M. Kuzmin // *Functional Materials* – 2017. – Vol. 24, № 4. – P. 559-562.
15. Chukova O. Crystallographic features and nature of luminescence centres of the niobate and tantalate compounds with layered perovskite-like structure / O. Chukova, S. Nedilko, Y. Titov, V. Sheludko // *The Open Materials Science Journal* – 2018. – Vol. 12. – P. 2-13.
16. Nirala G. Ruddlesden-Popper phase A_2BO_4 oxides: Recent studies on structure, electrical, dielectric and optical properties / G. Nirala, D. Yadav, S.J. Upadhyay // *Advanced Ceramics* – 2020. – Vol. 9, № 2. – P. 129-148.
17. Ding P. Review on Ruddlesden–Popper perovskites as cathode for solid oxide fuel cells / P. Ding, W. Li, H. Zhao, C. Wu, L. Zhao, B. Dong, S. Wang // *J. Physics: Materials* – 2021. – Vol. 4, № 2. – P. 022002.
18. Svensson G. Crystal structure and coordination of B-cations in the Ruddlesden–Popper phases $\text{Sr}_{3-x}\text{Pr}_x(\text{Fe}_{1.25}\text{Ni}_{0.75})\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) / G. Svensson, L. Samain, J.J. Biendicho, A. Mahmoud, R.P. Hermann, S.Y. Iatomin, J. Grins // *Inorganics* – 2018. – Vol. 6, № 3. – P. 89.
19. Xiao H. Ruddlesden–Popper Perovskite Oxides for Photocatalysis-Based Water Splitting and Wastewater Treatment. / H. Xiao, P. Liu, W. Wang, R. Ran,

- W. Zhou, Z. Shao // *Energy & Fuels* – 2020. Vol. 34, № 8. – P. 9208-9221(Review).
20. Levin I. Symmetry classification of the layered perovskite-derived $A_nB_nX_{3n+2}$ structures / I. Levin, L.A. Bendersky // *Acta Crystallogr. Sect. B.* – 1999. – Vol. 55. – P. 853-866.
21. Dion M. Nouvelles familles de phases $M^I M^{II}_2 Nb_3 O_{10}$ a feuillets “perovskites” / M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux // *Mat. Res. Bull.* – 1981. – Vol. 16, № 1. – P. 1429-1435.
22. Jacobson A.J. Ion exchange of the layered perovskite $KCa_2 Nb_3 O_{10}$ by protons / A.J. Jacobson, J.T. Lewandowski, J.W. Johnson // *J. Less-Common Metals.* – 1986. – Vol. 116, № 1. – P. 137-145.
23. Jacobson A.J. Interlayer chemistry between thin transition-metal oxide layers: synthesis and intercalation reactions of $K[Ca_2 Na_{n-3} Nb_n O_{3n+1}]$ / A.J. Jacobson, J.W. Johnson, J.T. Lewandowski // *Inorgan. Chem.* – 1985. – Vol. 24, № 23. – P. 3727-3729.
24. Gopalakrishnan J. $A^I La Nb_2 O_7$: A new series of layered perovskites exhibiting ion exchange and intercalation behaviour / J. Gopalakrishnan, V. Bhat, B. Raveau // *Mat. Res. Bull.* – 1987. – Vol. 22, № 3. – P. 413-417.
25. Hase I. Electronic structure of the superconducting layered perovskite niobate / I. Hase, Y. Nishihara // *Physical Review B.* – 1998. – Vol. 58. – P. 1707.
26. Han Y.S. Exfoliation of layered perovskite, $KCa_2 Nb_3 O_{10}$, into colloidal nanosheets by a novel chemical process / Y.S. Han, I. Park, J.H. Choy // *J. Materials Chemistry* – 2001. – Vol. 11. – P. 1277-1282.
27. Thangadurai V. Synthesis, structure, and electrical conductivity of $A^I [A_2 B_3 O_{10}]$ ($A^I = Rb, Cs$; $A = Sr, Ba$; $B = Nb, Ta$): new members of Dion-Jacobson-type layered perovskites / V. Thangadurai, P. Schmid-Beurmann, W. Weppner // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol. 158, № 2. – P. 279-289.
28. Hong Y.S. Structural characterization of new layered perovskites $M La_2 Ti_2 Ta O_{10}$ ($M = Cs, Rb$) and $Na La_2 Ti_2 Ta O_{10} \cdot x H_2 O$ ($x = 2, 0.9, 0$) / Y.S. Hong, C.H. Han, K. Kim // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol. 158, № 2. – P. 290-298.

29. Hong Y.S. B-site cation arrangement and crystal structure of layered perovskite compounds $\text{CsLn}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm}$) and $\text{CsCaLaTiNb}_2\text{O}_{10}$ / Y.S. Hong, S.J. Kim, S.J. Kim, J.H. Choy // *J. Mater. Chem.* – 2000. – Vol. 10. – P. 1209-1214.
30. Sato M. Structural Characterization and Ion Conductivity of $\text{MCa}_2\text{NaNb}_4\text{O}_{13}$ ($\text{M}=\text{Rb, Na}$) with Four Units of Perovskite Layer / M. Sato, Y. Kono, T. Jin // *J. Ceram. Soc. Jap., International ed.* – 1993. – Vol. 101, № 1177 – P. 980-984.
31. Le Berre F. Cationic ordering in the new layered perovskite $\text{BaSrTa}_2\text{O}_7$ / F. Le Berre, M. P. Crosnier-Lopez, J. L. Fourquet // *Solid State Sciences.* – 2004. – Vol. 6. – P. 53-59.
32. Kuang X. A power X-ray diffraction refinement of the $\text{BaNd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ structure / X. Kuang, F. Liao, S. Tian, X. Jing // *Mat. Res. Bull.* – 2002. – Vol. 37, № 10. – P. 1755-1761.
33. Тітов Ю.О. Кристалічна $\text{BaLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // *Доп. НАН України* – 2008. – № 6. – С. 143-148.
34. Тітов Ю.О. Кристалічна структура $\text{BaPr}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська // *Доп. НАН України* – 2008. – № 2. – С. 150-156.
35. Тітов Ю.О. Кристалічна структура $\text{BaLn}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // *Доп. НАН України* – 2010. – № 5. – С. 142-149.
36. Gopalakrishnan J. Transformations of Ruddlesden-Popper oxides to new layered perovskite oxides by metathesis reactions / J. Gopalakrishnan, T. Sivakumar, K. Ramesha, V. Thangadurai, G.N. Subbanna // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122, № 26. – P. 6237-6241.
37. Hyeon K.A. Synthesis and structure of new layered oxides, $(\text{MLa}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})$ ($\text{M} = \text{Co, Cu, and Zn}$) / K.A. Hyeon, S.H. Byeon // *Chem. Mater.* – 1999. – Vol. 11, № 2. – P. 352-357.

38. Titov Yu. A. Synthesis of three-layered titanates $BaLn_2Ti_3O_{10}$ in systems with coprecipitated hydroxocarbonates / Yu.A. Titov, N.S. Slobodyanik, Ya.A. Kraevskaya, N.N. Belyavina, V.Ya. Markiv // Theoretical and Experimental Chemistry – 2007. – Vol. 43, № 6. – P. 380-384.
39. Тітов Ю.О. Ізоморфне заміщення атомів в шаруватій структурі титанатів Діона-Якобсона $BaLn_2Ti_3O_{10}$ / Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська // Укр. хім. жур. – 2011. – Т. 77, № 3. – С. 10-13.
40. Thangadurai V. Synthesis, structure and electrical conductivity of $A^I[A_2B_3O_{10}]$ ($A^I = Rb, Cs, A = Sr, Ba, B = Nb, Ta$): new members of Dion-Jacobson type layered perovskites / V. Thangadurai, P. Schmid-Beurmann, W. Weppner // J. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 158, № 2. – P. 279-289.
41. Wakino K. Microwave characteristics of $(Zr,Sn)TiO_4$ and $BaO - PbO - Nd_2O_3 - TiO_2$ dielectric resonators / K. Wakino, K. Minai, H. Tamura // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – Vol. 67, N №. – P. 278-281.
42. Nishigaki S. Microwave dielectric properties of $(Ba,Sr)O - Sm_2O_3 - TiO_2$ ceramics / S. Nishigaki, H. Kato, S. Yano, R. Kamimura // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1987. – Vol. 66, N 9. – P. 1405-1410.
43. Krayevska Ya. $BaLa_2Ti_3O_{10}$ compounds doped with Eu^{3+} : luminescence and excitation properties / Ya. Krayevska, I. Nedyelko, S. Nedilko, V. Scherbatskii, Yu. Titov, S. Virko, V. Boyko, V. Sheludko // Photon Science, HASYLAB Annual Report – 2009. – P. 390-391.
44. Subramanian M.A. New layered perovskites: $ABiNb_2O_7$ and $APb_2Nb_3O_{10}$ ($A = Rb$ or Cs) / M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan, A.W. Sleight // Mat. Res. Bull. – 1988. – Vol. 23. – 837-842.
45. Snedden A. Structural distortions in the layered perovskites $CsANb_2O_7$ ($A=Nd, Bi$) / A. Snedden, K.S. Knight, P. Lightfoot // J. Solid State Chem. – 2003. – Vol. 173, № 2. – 309-313.
46. Fennie C.J. Ferroelectricity in the Dion-Jacobson $CsBiNb_2O_7$ from first principles, / C.J. Fennie, K.M. Rabe // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 262902.

47. Li B.W. RbBiNb₂O₇: A new lead free high - T_c ferroelectric / B.W. Li, M. Osada, T. C, Ozawa, T. Sasaki // Chem. Mater. – 2012. – Vol. 24. – 3111-3113.
48. Ruddlesden S.N. New compounds of the K₂NiF₄ type / S.N. Ruddlesden, P. Popper // Acta Crystallogr. – 1957. – Vol. 10, № 8. – P. 538-539.
49. Patel R. LnSrScO₄ (Ln = La, Ce, Pr, Nd and Sm) systems and structure correlations for A₂BO₄ (K₂NiF₄) structure types / R. Patel, C. Simon, M. T. Weller // J. Solid State Chem. – 2007. – Vol. 180. – P. 349-359.
50. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура SrEuScO₄ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // Доп. НАН України – 2009. – № 4. – С. 158-163.
51. Takeda Y. Crystal chemistry and transport properties of Nd_{2-x}A_xNiO₄ (A=Ca, Sr, or Ba, 0 < x < 1/4) / Y. Takeda, M. Nishijima, N. Imanishi, R. Kanno, O. Yamamoto, M. Takano // J. Solid State Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 72-83.
52. Kato S. Synthesis and oxide ion conductivity of new layered perovskite La_{1-x}Sr_{1+x}InO_{4-d} / S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai, S. Nakata // Solid State Ionics – 2002. – Vol. 149. – P. 53-57.
53. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура BaLnInO₄ та SrLnInO₄ (Ln - La, Pr) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська // Доп. НАН України – 2009. – № 10. – С. 160-166.
54. Vallino M. Preparation and characterization of BaLaFeO₄ / M. Vallino, F. Abbattista, D. Mazza // Mat. Res. Bull. – 1986. – Vol. 21, № 6. – P. 733-738.
55. Rakshit S.K. Thermodynamics of BaNd₂Fe₂O₇ and BaNdFeO₄ in the system Ba - Nd - Fe - O / S.K. Rakshit, S.C. Parida, S. Dash, Z. Singh, V. Venugopal // Thermochemica Acta – 2006. – Vol. 443. – P. 98-104.
56. Schaak R.E. KLnTiO₄ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy): A new series of Ruddlesden-Popper phases synthesized by ion-exchange of HLnTiO₄ / R.E. Schaak and Thomas E. Mallouk // J. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 161. – P. 225-232.

57. Toda K. Crystal structure determination and ionic conductivity of layered perovskite compounds NaLnTiO_4 (Ln = rare earth) / K. Toda, Y. Kameo, S. Kurita, M. Sato // *J. Alloys Compd.* – 1996. – Vol. 234. – P. 19-25.
58. Kim I.S. Structural and dielectric studies on the new series of layered compounds, strontium lanthanum scandium oxides / I.S. Kim, H. Kawaji, M. Itoh, T. // *Mat. Res. Bull.* – 1992. – Vol. 27, №. 10. – P. 1193-1203.
59. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих скандатів $\text{SrLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2009. – № 3. – С. 155-161.
60. Тітов Ю.О. Синтез та визначення кристалічної структури $\text{BaLn}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2009. – № 5. – С. 172-178.
61. Caldes M. Novel indates $\text{Ln}_2\text{BaIn}_2\text{O}_7$, n = 2 members of the Ruddlesden-Popper family (Ln = La, Nd) / M. Caldes, C. Michel, T. Rouillon, M. Hervieu, B. Raveau // *J. Mater. Chem.* – 2002. – Vol. 12, № 3. – P. 473-476.
62. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура $\text{BaLn}_2\text{In}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська, В.П. Ящук // *Доп. НАН України* – 2010. – № 1. – С. 148-154.
63. Ueno S. Crystal structure of a layered perovskite, barium europium manganese oxide $[\text{BaEu}_2\text{Mn}_2\text{O}_7]$ / S. Ueno, J. Meng, N. Kamegashira, H. Saito-Nakano, K. Enami // *Mat. Res. Bull.* – 1996. – Vol. 31, № 5. – P. 497-502.
64. Kamegashira N. Growth and structure analysis of single crystal of tetragonal $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ with a superlattice structure / N. Kamegashira, J. Meng, T. Mori, A. Murase, H. Satoh, T. Shishido, T. Fukuda // *Materials Letters* – 2003. – Vol. 57. – P. 1941-1944.
65. Ueno S. Crystal and X-ray powder diffraction data for orthorhombic $\text{BaNd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ phase / S. Ueno, N. Kamegashira // *Powder Diffraction.* – 1997. – Vol. 12, № 2. – P. 103-105.

66. Li S. Studies on the synthetic, structural, electrical and magnetic properties of the new layered oxides $\text{Ln}_2\text{MCo}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd, M} = \text{Sr, Ba}$) / S. Li, J. Ren // *J. Solid State Chem.* – 1995. – Vol. 114, № 1. – P. 286-288.
67. Li Z. Structural and magnetic properties of Ruddlesden-Popper compounds in a double-perovskite family $\text{Sr}_n(\text{Fe,Ta})_n\text{O}_{3n}(\text{SrO})$ / Z. Li, G. Li, J. Sun, Y. Wang, L. You, J. Lin // *Solid State Sciences* – 2006. – Vol. 8, № 9. – P. 1035-1040.
68. Cava R.J. Synthesis and characterization of $\text{Ba}_3(\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_7$ / R.J. Cava, H. Takagi, H.W. Zandbergen // *Physical Review B.* – 1992. – Vol. 46, № 21. – P. 14101-14104.
69. Elcombe M.M. Structure determinations for $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_{3.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ and a refinement of $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ / M.M. Elcombe, E.H. Kisi, K.D. Hawkins, T.J. White, P. Goodman, S. Matheson // *Acta Crystallogr.* – 1991. – Vol. 47. – P. 305-314.
70. Fu W. Crystal structure of the metallic layered barium lead oxide / W. Fu, R. Helmholdt // *Mat. Res. Bull.* – 1992. – Vol. 27, № 12. – P. 1371-1377.
71. Battle P.D. Crystal and magnetic structures of $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$, an $n = 3$ Ruddlesden-Popper compound / P. D. Battle, M. A. Green, J. Lago, J. E. Millburn // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 10, № 2. – P. 658-664.
72. Nazaki A. Layered perovskite compounds $\text{Sr}_{n+1}\text{V}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \text{ and } \infty$) / A. Nazaki, H. Yoshikawa, T. Wada // *Physical Review B.* – 1991. – Vol. 43, № 1. – P. 181-185.
73. Crawford M.K. Structure and magnetism of single crystal $\text{Sr}_4\text{Ru}_3\text{O}_{10}$: A ferromagnetic triple-layer ruthenate / M.K. Crawford, R.L. Harlow, W. Marshall, Z. Li, G. Cao, R.L. Lindstrom, Q. Huang, J.W. Lynn // *Physical Review B Condensed Matter and Materials Physics.* – 2002. – Vol. 65, № 21. – P. 44121-44125.
74. Wrightt A.J. A neutron diffraction study of structural distortions in the Ruddlesden-Popper phase $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ / A.J. Wrightt, C. Greaves // *J. Mater. Chem.* – 1996. – Vol. 6, № 11. – P. 1823-1825.

75. Amow G. The layered perovskite $K_2Nd_2Ti_3O_{10}$ / G. Amow, J.E. Greedan // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1998. – Vol. 54. – P. 1053-1055.
76. Schaak R.E. Topochemical synthesis of 3-dimensional perovskites from lamellar precursors / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // J. Amer. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122. – P. 2798-2803.
77. Haeni J. H. Nanoengineering of Ruddlesden-Popper phases using molecular beam epitaxy. A thesis for the degree of doctor of philosophy. – Pennsylvania, USA, 2002, 199 p.
78. Chiba K. A Ruddlesden-Popper-type layered perovskite, $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ / K. Chiba, N. Ishizawa, Y. Nagai, S. Oishi // Acta Crystallogr. Sect. C. – 1999. – Vol. 55. – P. 1041-1044.
79. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових індотитанатів $Sr_2LnInTiO_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2014. – № 6. – С. 120-125.
80. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура шаруватих скандатотитанатів $Sr_2LnScTiO_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 2. – С. 130-136.
81. Тітов Ю.О. Нові сполуки $Sr_2LnB^{III}SnO_7$ ($B^{III} = Sc, In$) з двошаровою перовскітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України – 2015. – № 4. – С. 117-122.
82. Тітов Ю.О. Природа $SrLn_2B^{IV}B^{III}O_7$ ($Ln = La - Sm, B^{IV} = Ti, Sn, B^{III} = Sc, In$) з шаруватою перовскітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко // Доп. НАН України – 2020. – № 2. – С. 68-75.
83. Тітов Ю.О. Особливості будови міжблокової границі в двошаровій структурі сполук типу $A^{II}Ln_2B^{III}_2O_7$ ($A^{II} = Sr, Ba, Ln, B^{III} = Al, Fe, Sc, In$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України 2021. – № 3. – С. 78-85.

- 84.Тітов Ю.О. Особливості утворення та ізоморфізм сполук Рудлесдена-Попера типу $Sr_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ($B = Sn, Ti, n = 1, 2$) / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Я.А. Краєвська // Укр. хім. жур. – 2008. – Т. 74, № 7. – С. 17-22.
- 85.Тітов Ю.О. Вплив складу на будову шаруватої перовськітоподібної структури індатів $A^{II}LaInO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, А.А.Бабарик, М.В.Тимошенко // Доп. НАН України – 2017. – № 4. – С. 70-75.
- 86.Titov Y.A. Effect of size factor on the Ruddlesden-Popper single-slab compounds structure features / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Y. Strutynska // French-Ukrainian J. Chemistry – 2019. – Vol. 7, № 1. – P. 10-15.
- 87.Тітов Ю.О. Ізовалентне заміщення атомів А-позиції в шаруватій структурі $MeLn_nB^{III}_nO_{3n+1}$ ($Me = Ba, Sr, B^{III} = Sc, In$) / Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Я.А.Краєвська, В.В.Чумак // Укр. хім. жур. – 2016. – Т. 82, № 2. – С. 67-70.
- 88.Тітов Ю.О. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $SrLa_{1-x}Nd_xInO_4$ / Ю.О. Тітов , Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii – 2019. – №. 1. – P. 67-72.
- 89.Тітов Ю.О. Синтез та особливості будови шаруватої структури $SrLa_{1-x}Sm_xInO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко, Л.В. Томазенко // Доп. НАН України – 2019. – № 1. – С. 72-78.
- 90.Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів $SrLa_{1-x}Gd_xScO_4$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, Н.Ю. Струтинська, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2022. – № 2. – С. 75-82.
- 91.Тітов Ю.О. Вплив заміщення атомів лантану на будову шаруватої структури індатів $BaLa_{1-x}Nd_xInO_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко, Т.Ю. Слива // Доп. НАН України – 2020. – № 5. – С. 86-94.

92. Тітов Ю.О. Вплив складу на будову шаруватої структури $\text{SrNdSc}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_4$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2019. – №. 3. – Р. 53-58.
93. Тітов Ю.О. Синтез гетеровалентно заміщених шаруватих перовськітів $\text{Sr}_{2-x}\text{Ln}_x\text{B}^{\text{IV}}_{1-x}\text{B}^{\text{III}}_x\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La-Tb}$, $\text{B}^{\text{IV}} = \text{Sn, Ti}$, $\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, М.В. Тимошенко // *Доп. НАН України* – 2021. – № 1. – С. 77-83.
94. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура шаруватих перовськітів $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{SnO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // *Доп. НАН України* – 2014. – № 4. – С. 133-138.
95. Тітов Ю.О. Шаруваті перовськіти $\text{Sr}_3\text{LnB}^{\text{III}}\text{TiO}_8$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Sc, In}$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // *Доп. НАН України* – 2015. – №1. – С. 125-130.
96. Titov Y. Effect of strontium atoms substitution on the features of two-slab structure of $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ scandates / Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska // *French-Ukrainian J. Chemistry* – 2021. – Vol. 9, № 1. – P. 45-50.
97. Тітов Ю.О. Особливості будови двошарової структури $\text{SrLa}_2\text{Sc}_{2-x}\text{In}_x\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2020. – №. 2. – Р. 118-124.
98. Тітов Ю.О. Кристалічна структура ізовалентнозаміщених шаруватих індатів $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_2\text{In}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2016. – № 6. – С. 95-102.
99. Titov Y.A. Synthesis and crystal structure of two-slab $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Nd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ indates / Y.A. Titov, N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska // *Phys. Chem. Sol. St.* – 2022. – Vol. 23, №. 2. – P. 375-379.
100. Titov Y.A. Sr substitution impact on the crystal structure and electrophysical properties of the phases on the base of $\text{BaNd}_2\text{In}_2\text{O}_7$ / Y.A. Titov,

- N.N. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, R.N. Kuzmin // *Chemical Papers* – 2022. – Vol. 76, № 11. – P. 6931-6939.
101. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура двошарових скандатів $BaLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ / Ю.О.Тітов, В.В.Чумак, М.В.Тимошенко // *Доп. НАН України* – 2022. – № 3. – С. 68-76.
102. Тимошенко М. Ізовалентне заміщення атомів лантану у скандаті $BaLa_2Sc_2O_7$ / М. Тимошенко, Ю. Тітов, Н. Білявина, М. Слободяник // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, серія Хімія* – 2023. – № 1(58). – С. 22-25.
103. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура ізовалентнозамішених шаруватих скандатів $SrLa_{2-x}Dy_xSc_2O_7$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, О.І. Наконечна // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* – 2019. – № 6. – P. 228-235.
104. Titov Y. Effect of isovalent substitution on the crystal structure and properties of two-slab indates $BaLa_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ / Y. Titov, N. Belyavina, M. Slobodyanik, O. Nakonechna, N. Strutynska, M. Tymoshenko // *Open Chemistry* – 2020. – Vol. 18. – P. 1294-1303.
105. Titov Y.A. Isovalent substitution impact on the structure of two-slab $BaNd_{2-x}Sm_xIn_2O_7$ indates / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, V.V. Chumak // *Phys. Chem. Sol. St.* – 2022. – Vol. 23, №. 4. – P. 801-808.
106. Тітов Ю.О. Ізовалентне заміщення атомів скандію у двошарових скандатах Руддлесдена – Поппера $A^{II}Ln_2Sc_2O_7$ ($A^{II} = Ba, Sr$) / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // *Укр. хім. жур.* – 2014. – Т. 80, № 2. – С. 75-78.
107. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура скандатоіндатів $BaLn_2ScInO_7$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu$) / Ю.О.Тітов, Н.М.Білявина, В.Я.Марків, член-кореспондент НАН України М.С.Слободяник, В.В.Полубінський // *Доп. НАН України* – 2012. – № 2. – С. 158-163.

108. Titov Y.A. Effect of scandium atoms substitution on the two-slab structure of scandate $\text{BaGd}_2\text{Sc}_2\text{O}_7$ / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, M.S. Slobodyanik, O.I. Nakonechna, N.Yu. Strutynska, V.V. Chumak // *Phys. Chem. Sol. St.* – 2023. – Vol. 24, № 4. – P. 742-747.
109. Тітов Ю.О. Закономірності впливу ізовалентних заміщень атомів на будову фаз на основі сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_2\text{B}^{\text{III}}_2\text{O}_7$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В.Чумак // *Доп. НАН України* – 2024. – № 1. – С. 58-63.
110. Prado F. Synthesis, crystal chemistry, and electrical and magnetic properties of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$) / F. Prado, A. Manthiram // *J. Solid State Chem.* – 2001. – Vol. 158, № 2. – P. 307-314.
111. Kamimura S. Strong reddish-orange light emission from stress-activated $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$ ($n = 1, 2, \infty$) with perovskite-related structures / S. Kamimura, H. Yamada, C.-N. Xu // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – P. 091113.
112. Titov Yu. Crystal structure and luminescence of layered perovskites $\text{Sr}_3\text{LnInSnO}_8$ / Yu. Titov, S.G. Nedilko, V. Chornii, V. Scherbatskii, N. Belyavina, V. Markiv, V. Polubinskii // *Solid State Phenomena* – 2015. – Vol. 230. – P. 67-72.
113. Shimizu K Photocatalytic Water Splitting on Ni-Intercalated Ruddlesden-Popper Tantalate $\text{H}_2\text{La}_{2/3}\text{Ta}_2\text{O}_7$ / K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, T. Kodama, M. Sato, K. Toda // *Chem. Mater.* – 2005. – Vol. 17, № 20. – P. 5161-5166.
114. Тітов Ю.О. Синтез, будова і властивості шаруватих перовськітоподібних сполук та фаз типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$. Дис. докт. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2003, 282 с.
115. Elcoro Integrows polytypoid as modulated structures: a superspace description of the $\text{Sr}_n(\text{Nb}_m\text{Ti})_n\text{O}_{3n+2}$ compound series / L. Elcoro, J.M. Perez-Mato, R.L. Withers // *Acta Crystallogr.* – 2001. – Vol. B57. – P. 471-484.
116. Titov Yu.A. Synthesis, structure and ferroelectric properties of heteroblock slab phases in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{LaTaO}_4$ system / Yu.A. Titov, A.M. Sych,

- V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yaschuk // *J. Alloys Compd.* – 2001. – Vol. 316, № 1-2. – P. 309-315.
117. Тітов Ю.О. Утворення сполук $A_6B_6O_{22}$ з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою ($A = Ca, Ln, B = Ti, Nb, Ta$) / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // *Укр. хім. жур.* – 2015. – Т. 81, № 1. – С. 17-20.
118. Nanot M. Etude par diffraction X et microscopie electronique des composes inedits de formule $A_nB_nO_{3n+2}$ dans les systems $La_2Ti_2O_7 - CaTiO_3$, $Nd_2Ti_2O_7 - CaTiO_3$ et $Ca_2Nb_2O_7 - CaTiO_3$ / M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles, R. Portier, M. Fayard // *Mat. Res. Bull.* – 1975. – Vol. 10, № 4. – P. 313-317.
119. Тітов Ю.О. Сполуки $Sr_2Ln_4Ti_2Ta_4O_{22}$ ($Ln = La, Pr$) з гетероблочною шаруватою перовськітоподібною структурою / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2016, № 2. – С. 96-100.
120. Тітов Ю.О. Гетероблочна перовськітоподібна структура $La_3Ti_2TaO_{11}$ / Ю.О. Тітов, А.М. Сич, А.О. Капшук, В.П. Ящук, В.Я. Марків, Н.М. Белявіна // *Доп. НАН України* – 2000. – № 9. – С. 148-152.
121. Тітов Ю.О. Кристалічна структура ромбічної модифікації $LaTaO_4$ / Ю.О. Тітов, А.М. Сич, В.Я. Марків, Н.М. Белявіна, А.О. Капшук, М.С. Слободяник // *Доп. НАН України* – 2003. – № 3. – С. 140-145.
122. Skinner S.J. Structural studies of cerium tantalates / S.J. Skinner, H.M. Palmer, E.S. Raj, J.A. Kilner, // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 2685-2690.
123. Machida M. Photocatalytic property and electronic structure of lanthanide tantalates, $LnTaO_4$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, \text{ and } Sm$) / M. Machida, S. Murakami, T. Kijima, S. Matsushima, M. Arai // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – Vol. 105, № 16. – P. 3289-3294.
124. Hartenbach Über Oxotantalate der Lanthanide des Formeltyps $MTaO_4$ ($M = La - Nd, Sm - Lu$) / I. Hartenbach, F. Lissner, T. Nikelski, S. Meier, H. Muller-Bunz, T. Schleid // *Z. anorg. Allg. Chem.* – 2005. – Vol. 631, № 12. – P. 2377-2382.

125. Тітов Ю.О. Кристалічна структура моноклінної модифікації PrTaO_4 / Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, Н.М. Белявіна, А.О. Капшук, М.С. Слободяник // Доп. НАН України – 2004. – № 3. – С. 149-153.
126. Titov Yu.A. Crystal structure of the high-pressure modification of NdTaO_4 / Yu.A. Titov, A.M. Sych, A.N. Sokolov, A.A. Kapshuk, V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina // J. Alloys Compd. – 2000. – Vol. 311, № 2. – P. 252-255.
127. Titov Yu.A. Crystal structure of the high – pressure modification of LaNbO_4 / Yu.A. Titov, A.M. Sych, A.N. Sokolov, V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina, A.A. Kapshuk // High – pressure research – 2001. – Vol. 21. – P. 175-181.
128. Nyman M. Unique LaTaO_4 Polymorph for Multiple Energy Applications / M. Nyman, M.A. Rodriguez, L.E.S. Rohwer, J.E. Martin, M. Waller, F.E. Osterloh // Chem. Mater. – 2009. – Vol. 21, № 19. – P. 4731-4737.
129. Blerer G.C. Seeking the optimal $\text{LaTaO}_4\text{:Eu}$ phosphor / G.C. Blerer, M. Nyman, L.E.S Rohwer, M.A. Rodriguez // J. Solid State Chem. – 2011. – Vol. 184, № 12. – P. 3221-3227.
130. Titov Yu.A. Formation, condition of existence and peculiarities of $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$ slab perovskite-like structure / Yu.A. Titov, A.M. Sych, V.Ya. Markiv, N.M. Belyavina, A.A. Kapshuk, V.P. Yaschuk, M.S. Slobodyanik // J. Alloys Compd. – 2002. – Vol. 337, № 1-2. – P. 89-93.
131. Bocquillon G. Transformation de phase sous pression du compose pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / G. Bocquillon, F. Queyroux, C. Susse, R. Collongues // C. r. Acad. Sci. – 1971. – Vol. C272, № 7. – P. 572-575.
132. Тітов Ю.А. Синтез и исследование свойств оксидных сегнетоэлектриков со слоистой перовскитоподобной структурой. Дис. канд. хим. наук: 02.00.01. – Київ, 1983, 202 с.
133. Ishizawa N. High-temperature modification of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / N. Ishizawa, F. Marumo, S. Iwai, M. Kimura, T. Kawamura // Acta Crystallogr. – 1982. Vol. B38, № 2. – P. 368-372.

134. Tanaka M. Structural study of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ by convergent – beam electron diffraction and electron microscopy / M. Tanaka, H. Seku, K. Ohi // *Jap. J. Appl. Phys.* – 1985. – Vol. 24, № 2. – P. 814-816.
135. Ning H. Piezoelectric Strontium Niobate and Calcium Niobate Ceramics with Super-High Curie Points / H. Ning, H. Yan, M.J. Reece // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2010. – Vol. 93, № 5. – P. 1409-1413.
136. Nanamatsu S. Crystallographic and dielectric properties of ferroelectric $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (A = Sr, B = Nb, Ta) crystals and their solid solutions / S. Nanamatsu, M. Kimura, T. Kawamura // *J. Phys. Soc. Jap.* – 1975. – Vol. 38, № 3. – P. 817-824.
137. Yan H. Piezoelectric Ceramics with Super-High Curie Points / H. Yan, H. Ning, Y. Kan, P. Wang, M.J. Reece // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 92, № 10. – P. 2270-2275.
138. Nanamatsu, S. A new ferroelectric: $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ / S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, N. Yamada // *Ferroelectrics* – 1974. – Vol. 8, № 1. – P. 511-513.
139. Ishizawa N. Compounds with perovskite-type slabs. II. The crystal structure of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ / N. Ishizawa, F. Marumo, T. Kawamura, M. Kimura // *Acta Crystallogr.* – 1976. – Vol. B32, № 9. – P. 2564-2566.
140. Hwang D.W. Photocatalytic decomposition of water–methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation / D.W. Hwang, H.G. Kim, J.S. Jang, S.W. Bae, S.M. Ji, J.S. Lee // *Catalysis Today* – 2004. – Vol. 93–95. – P. 845-850.
141. Kim H.G. Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting / H.G. Kim, D.W. Hwang, J. Kim, Y.G. Kim, J.S. Lee // *Chem. Commun.* – 1999. – Vol. 12, № 12. – P. 1077-1078.
142. Kim K.Y. Photocatalytic Activities and Structural Changes of Barium-Doped Strontium Tantalate / K.Y. Kim, T.H. Eun, S.S. Lee, U. Chon // *Resources Processing* – 2009. – Vol. 56. – P. 138-144.

143. Bayart A. Synthesis, structural and luminescence properties of $(\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanides) solid solutions / A. Bayart, A. Katelnikovas, J.-F. Blach, J. Rousseau, S. Saitzek // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 683. – P. 634-646.
144. Bayart A. Upconversion luminescence properties and thermal quenching mechanisms in the layered perovskite $\text{La}_{1.9}\text{Er}_{0.1}\text{Ti}_2\text{O}_7$ towards an application as optical temperature sensor / A. Bayart, F. Szczepanski, J.F. Blach, J. Rousseau, A. Katelnikovas, S. Saitzek // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 744. – P. 516-527.
145. Zhang H. Color tuning and white light emission in a single-phased $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ phosphor / H. Zhang, G. Li, Y. Zhu, S. Liu, K. Li, Y. Liang // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 798. – P. 800-809.
146. Carpy A. Systeme $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{NaNbO}_3$ synthese et etude radiocristallographique de membres de la serie $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (n = 4, 5, 6) / A. Carpy, P. Amestoy, J. Galy // *C.r. Acad. Sci.* – 1973. – Vol. C277, № 13. – P. 501-504.
147. Nanot M. Etude du systeme $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{CaTiO}_3$. Mise en evidence d'une serie nouvelle de composes de formule $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ / M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles // *C.r. Acad. Sci.* – 1973. – Vol. C277, № 13. – P. 505-506.
148. Nanot M. Phases multiples dans les systemes $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{NaNbO}_3$ et $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{CaTiO}_3$: les series homologues de formule $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ / M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles, A. Carpy, J. Galy // *J. Sol. St. Chemistry.* – 1974. – Vol. 11, № 4. – P. 272-284.
149. Nanot M. Etude cristallographique des termes n = 4,5, 5 et 6 des series $(\text{La,Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$, $(\text{Nd,Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ et $\text{Ca}_n(\text{Ti,Nb})_n\text{O}_{3n+2}$ / M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles // *J. Sol. St. Chemistry.* – 1979. – Vol. 28, № 2. – P. 137-147.
150. Nanot M. Mode de formation et stabilite des phases $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ mises en evidence dans les systemes $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{CaTiO}_3$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 - \text{CaTiO}_3$ et $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

- CaTiO_3 / M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles // *Mat. Res. Bull.* – 1977. – Vol. 12, № 9. – P. 915-922.
151. Drews A.R. Preparation and Crystal-Structure of $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ / A.R. Drews, W. Wong-Ng, R.S. Roth, T.A. Vanderah // *Mat. Res. – Bull.* – 1996. – Vol. 31. – P. 153-162.
152. Pasero D. Perovskite related phases in the $\text{Sr}_4\text{Nb}_4\text{O}_{14}$ - $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ - SrTiO_3 system / D. Pasero, R.J.D. Tilley // *J. Sol. St. Chemistry.* – 1998. – Vol. 135, № 2. – P. 260-268.
153. Sayagues M. Structural characterization of the $n = 5$ layered perovskite neodumium titanate using high-resolution transmission electron microscopy and image reconstruction / M. Sayagues, K. Titmuss, R. Meyer, A. Kirkland, J. Sloan, J. Hutchison, R. Tilley // *Acta Crystallogr.* – 2003. – Vol. B59. – P. 445-455.
154. Guevarra J. Crystal structure of $\text{Ca}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ / J. Guevarra, S. Smaalen, N. Rotiroti, C. Paulmann, F. Lichtenberg // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178. – P. 2934-2941.
155. Zuniga F.J. $\text{NaCa}_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$: a layered perovskite $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ compound / F.J. Zuniga, J. Darriet // *Acta Crystallogr.* – 2003. – Vol. C59. – P. i18-i20.
156. Williams T. On the crystal structures of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$: High resolution electron microscopy / T. Williams, H.W. Schmalle, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer and J.G. Bednorz // *J. Solid State Chem.* – 1993. – Vol 93. – P. 534-548.
157. Loa I. Crystal structure of $\text{LaTiO}_{3,41}$ under pressure / I. Loa, K. Syassen, X. Wang, F. Lichtenberg, M. Yanflan, C.A. Kuntscher // *Physical Review.* – 2004. – Vol. B69. – P. 224105-1-224105-5.
158. Abrahams S.C. Centrosymmetric or Noncentrosymmetric - Case-Study, Generalization and Structural Redetermination of $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ / S.C. Abrahams, H.W. Schmalle, T. Williams, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer, J.C. Bednorz, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Gunter // *Acta Crystallogr.* – 1998. – Vol. B54. – P. 399-416.

159. Hwang D.W. Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites / D.W. Hwang, H.G. Kim, J. Kim, K.Y. Cha, Y.G. Kim, J.S. Lee // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 193. – P. 40-48.
160. Tai Y.W. Preparation of nano-gold on $K_2La_2Ti_3O_{10}$ for producing hydrogen from photo-catalytic water splitting / Y.W. Tai, J.S. Chen, C.C. Yang, B.Z. Wan. // *Catal. Today* – 2007. – Vol. 97. – P. 95-101.
161. Kim J. Nickel-loaded $La_2Ti_2O_7$ as bifunctional photocatalyst / J. Kim, D.W. Hwang, H.G. Kim, S.W. Bae, S.M. Ji, J.S. Lee // *Chem. Commun.* – 2002. – P. 2488–2489.
162. Hwang D.W. Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites / D.W. Hwang, H.G. Kim, J. Kim, K.Y. Cha, Y.G. Kim, J.S. Lee // *J. Catalysis* – 2000. – Vol. 193. – P. 40-48.
163. Kim H.G. Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting / H.G. Kim, D.W. Hwang, J. Kim, Y. G. Kim, J.S. Lee // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 1077-1078.
164. Jawahar I.N. Microwave dielectric properties of $MO-La_2O_3-TiO_2$ (M = Ca, Sr, Ba) ceramics / I.N. Jawahar, N.I. Santha, M.T. Sebastian, P. Mohanan // *J. Materials Research.* – 2002. – Vol. 17, № 12. – P. 3084-3089.
165. Yang H. The latest process and challenges of microwave dielectric ceramics based on pseudo phase diagrams / H. Yang, S. Zhang, H. Yang, Q. Wen, Q. Yang, L. Gui, Q. Zhao, E. Li // *J. Advanced Ceramics.* – 2021. – Vol. 10, № 5. – P. 885-932.
166. Manan A. The Effect of Sintering Temperature on Phase, Microstructure and Properties of $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ / A. Manan, Y. Iqbal, I. Qazi // *J. Physics: Conference Series.* – 2010. – Vol. 241. – P. 012028
167. Sebastian M.T. Low - loss dielectric ceramic materials and their properties / M.T. Sebastian, R. Uvic, Y. Jantunen // *International Materials Reviews* – 2015. – Vol. 60, № 7. – P. 392-412.
168. Levin, I. A series of incommensurately modulated $A_nB_nO_{3n+2}$ phases in the $SrTiO_3 - Sr_2Nb_2O_7$ quasy binary system / I. Levin, L.A. Bendersky,

- T.A. Vanderah, R.S. Roth, O.M. Stafsudd // *Mat. Res. Bull.* – 1998. – Vol. 33, № 3. – P. 501-517.
169. Iqbal Y. Low loss $\text{La}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{4+x}\text{Al}_{1-x}\text{O}_{17}$ ceramics for microwave dielectric applications / Y. Iqbal, R. Muhammad // *Electronic Materials Letters.* – 2015. – Vol. 11, № 3. – P. 383-387.
170. Iqbal Y. Phase, microstructural characterization and microwave dielectric properties of $\text{SrLa}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{17}$ ($x=0-3$) ceramics / Y. Iqbal, A. Manan // *J. Physics: Conference Series* – 2012. – Vol. 371. – P. 012039.
171. Nanot M. Structure cristalline du composé $\text{Nd}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$, terme $n = 6$ de la série $(\text{Nd}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ / M. Nanot, F. Queyroux, J-C. Gilles // *Acta Crystallogr.* – 1976. – Vol. B32, № 4. – P. 1115-1120.
172. Roth R.S. Pyrochlore formation, phase relations, and properties in the $\text{CaO}-\text{TiO}_2-(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ systems / R.S. Roth, T.A. Vanderah, P. Bordet, I.E. Grey, W.G. Mumme, L. Cai, J.C. Nino // *J. Solid State Chem.* – 2008. – Vol. 181. – P. 406-414.
173. Levin I. A structural study of the layered perovskite-derived $\text{Sr}_n(\text{Ti}, \text{Nb})_n\text{O}_{3n+2}$ compounds by transmission electron microscopy / I. Levin, L. A. Bendersky, T.A. Vanderah // *Philosophical Magazine A* – 2000. – Vol. 80, № 2. – P. 411- 445.
174. Canales-Varzquez J. Synthesis and characterization of $n = 5; 6$ members of the $\text{La}_4\text{Sr}_{n-4}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ series with layered structure based upon perovskite / J. Canales-Varzquez, J.T.S. Irvine, W. Zhou // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 2039-2043.
175. Nanot M. Study of the incommensurability of $(\text{La}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ and $(\text{Nd}_4\text{Ca}_2)\text{Ti}_6\text{O}_{20}$, members $n = 6$ of the $A_nB_n\text{O}_{3n+2}$ family: Interpretation of the lattice modulation using a four-dimensional space / M. Nanot, F. Queyroux, J.C. Gilles, J.J. Capponi // *J. Solid State Chem.* – 1986. – Vol. 61, № 3. – P. 315-323.
176. Troliard G. HRTEM study of cation-deficient perovskite-related $A_nB_{n-\delta}\text{O}_{3n}$ ($n \geq 4\delta$) microphases in the $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15} - \text{BaTiO}_3$ system / Troliard G., Teneze

- N., Boullay Ph., Manier M., Mercurio D. // *J. Solid State Chem.* – 2003. – Vol. 173. – P. 91-100.
177. Jagodzinski H. Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. I. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgeninterferenzen / H. Jagodzinski // *Acta Crystallogr.* – 1949. – Vol. 2, № 2. – P. 201-207.
178. Rao C.N.R. Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides / C.N.R. Rao, B. Raveau. – New York and Weinheim: Wiley-VCH, 1998. – 373 p.
179. Harre N. Crystal structure of $\text{BaLa}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, member $n = 5$ of the homologous series $(\text{Ba},\text{La})_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ of cation-deficient perovskite-related compounds / N. Harre, D. Mercurio, G. Trolliard, B. Frit // *Materials Research Bulletin.* – 1998. – Vol. 33, № 10. – P. 1537-1548.
180. Harre N. Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$, member $n = 6$ of the homologous series $(\text{Ba},\text{La})_n\text{Ti}_{n-1}\text{O}_{3n}$ of cation deficient perovskite-related compounds / N. Harre, D. Mercurio, G. Trolliard, B. Frit // *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry.* – 1998. – Vol. 35. – P. 77-90.
181. Elcoro L. Intergrowth Polytypoids as Modulated Structures - The Example of the Cation Deficient Oxides $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$ / L. Elcoro, J.M. Perez-Mato, R. Withers // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 2000. – Vol. 215, № 12. – P. 727-739.
182. Schuckel K. Ein neues Gemischtvalentes Oxoniobat: $\text{Sr}_7\text{Nb}_2^{4+}\text{Nb}_4^{5+}\text{O}_{21} = \text{Sr}_{1,167}\text{NbO}_{3,5}$ / K. Schuckel, H.-K. Müller-Buschbaum // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* – 1985. – Vol. 523. – P. 69-75.
183. Titov Yu.A. Mechanisms for the formation of layered $\text{A}_4\text{B}_3\text{O}_{12}$ compounds from coprecipitated hydroxocarbonate and hydroxide systems / Yu.A. Titov, N.S. Slobodyanik, V.V. Polubinskii, V.V. Chumak // *Theoretical and Experimental Chemistry.* – 2012. Vol. 47, № 6. – P. 394-398.
184. Тітов Ю.О. Кристалічна структура $\text{Sr}_3\text{LaNb}_3\text{O}_{12}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // *Доп. НАН України.* – 2012. – № 8. – С. 102-108.

185. Qian Yu. Ba₂La₂TiTa₂O₁₂: a new low loss microwave dielectric of A₄B₃O₁₂-type cation deficient perovskite / Qian Yu, Liang Fang, Hui Zhang, Heping Su // J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics. – 2009. – Vol. 20. – P. 671-674.
186. Fang L. Preparation and microwave dielectric of a new A₄B₃O₁₂-type cation-deficient perovskite BaLa₃Ti₂NbO₁₂ / L. Fang, Hong-Fei Liu, H. Zhang, Zai-Quan Liu // J. Mater. Sci.. – 2006. – Vol. 41. – P. 1281-1284.
187. Fang L. Ba₂La₂TiNb₂O₁₂: A new microwave dielectric of A₄B₃O₁₂ type cation-deficient perovskites / L. Fang, S.S. Meng, H. Zhang, Z.Q. Liu // Mater. Lett. – 2006. – Vol. 60. – P. 1147-1150.
188. Fang L. Two novel A₄B₃O₁₂-type microwave ceramics with high-Q and near-zero tan δ / L. Fang, Ch. Li, X. Peng, Ch. Hu, B. Wu // J. Mater. Res. – 2010. – Vol. 25, № 7. – P. 1239-1242.
189. Li Z. Synthesis and crystal structure of Ba₂La₂MnW₂O₁₂ / Zhaofei Li, Junliang Sun, Liping You, Yingxia Wang, Jianhua Lin // J. Alloys Compd. – 2004. – Vol. 379. – P. 117-121.
190. Kemmler-Sack S. Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. XIV Die rhomboedrischen 12 L-Stapelvarianten Ba₂La₂B^{II}(W₂^{VI}□O₁₂) / S. Kemmler-Sack // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1980. Vol. 461. – P. 142-145.
191. Herrmann M. Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. XXIII Die rhomboedrischen 12 L-Stapelvarianten vom Typ Ba₃LaB^{II}Re^{VII}W^{VI}□O₁₂ mit B^{II} = Mg, Co, Ni, Cu, Zn / M. Herrmann and S. Kemmler-Sack // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1980. – Vol. 470. – P. 113-117.
192. Rother H.-J. Über hexagonale Perowskite mit kationenfehlstellen. XIX. Die rhomboedrischen 12 L-Stapelvarianten vom Typ Ba₃LaB^{III}(W₂^{VI}□O₁₂) / H.-J. Rother and S. Kemmler-Sack // Z. Anorg. Allg. Chem.. – 1980. – Vol. 465. – P. 179-182.
193. Kemmler-Sack S. Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. XXIX. Die Struktur von Ba₄ScReW□O₁₂ - zur Funktion von oktaedrischen Kationenfehlstellen in Perowskitstapelvarianten / S. Kemmler-Sack, M. Herrmann // Z. Anorg. Allg. Chem.. – 1980. – Vol. 480. – P. 171-180.

194. Fadini A. Über hexagonale Perowskite mit Kationenfehlstellen. VII. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an rhomboedrischen 12L-Stapelvarianten vom Typ $Ba_4B^{II}(Re_2\Box O_{12})$ and $Ba_4B^{III}_{2/3}\Box_{1/3}(Re_2\Box O_{12})$ / A. Fadini, S. Kemmler-Sack, H.-J. Schittenhelm, H.-J. Rother and U. Treiber // Z. Anorg. Allg. Chem.. – 1979. – Vol. 454. – P. 49-62.
195. Teneze N. Reinvestigation of the crystal structure of pentastronium tetranioabate, $Sr_5Nb_4O_{15}$ / N. Teneze, D. Mercurio, G. Trolliard, J.C. Champarnaud-Mesjard // Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures. – 2000. – Vol. 215, № 1. – P. 11-12.
196. Xu T.-G. Monomolecular-layer $Ba_5Ta_4O_{15}$ nanosheets: Synthesis and investigation of photocatalytic properties / T.-G. Xu, C. Zhang, X. Shao, K. Wu, Y.-F. Zhu // Advanced Functional Materials. – 2006. – Vol. 16, № 12. – P. 1599-1607.
197. Yoshioka K. Synthesis of tantalum multiple oxides from new halogen-free aqueous tantalum solution / K. Yoshioka, A. Motohiro, V. Petrykin, K Masato // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metallurgy. – 2005. – Vol. 52, № 1. – P. 10-15.
198. Kuang X. Crystal structure, microwave dielectric properties of B-cation deficient hexagonal perovskites $La_5M_xTi_{4-x}O_{15}$ ($x = 0.5, 1$; $M = Zn, Mg, Ga, Al$) / X. Kuang, M.M.B. Allix, J.B. Claridge, H.J. Niu, M.J. Rosseinsky, R.M. Ibberson, D.M. Iddles // J. Mater. Chem. – 2006. – Vol. 16. – P. 1038-1045.
199. Тітов Ю.О. Синтез і кристалічна структура $La_5Ti_3ScO_{15}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський, М.В. Рожков // Доп. НАН України. – 2012. – № 1. – С. 151-157.
200. Тітов Кристалічна структура шаруватих перовськітів $La_5Ti_3V^{III}O_{15}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України. – 2013. – № 5. – С. 160-166.
201. Fang L. Preparation, structure and dielectric propertiwis of $Ba_4LaMNb_3O_{15}$ ($M = Ti, Sn$) ceramics / Liang Fang, Hui Zhang, T.H. Huang, R.Z. Yuan, Richard Dronskowski // Mat. Res. Bull. – 2004. – V. 39. – P. 1649 - 1654.

202. Fang L. Structural and microwave dielectric properties of $\text{Ba}_{5-x}\text{La}_x\text{Ti}_x\text{Nb}_{4-x}\text{O}_{15}$ ceramics / L. Fang, S.S. Men, H. Zhang, Z.Q. Liu, H.F. Liu // *J. Electroceramics*. – 2008. – Vol. 21. – P. 137-140.
203. Fang L. Preparation and characterization of two new dielectric ceramics $\text{Ba}_3\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_2\text{La}_3\text{Ti}_3\text{NbO}_{15}$ / Liang Fang, Hui Zhang, X.K. Hong, F.C. Meng, J.F. Yang, T.H. Huang // *Mater. Lett.*. – 2004. – Vol. 58. – P. 3884-3887.
204. Fang L. Preparation and characterization of two new dielectric ceramics $\text{Ba}_4\text{NdTiNb}_3\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_3\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{15}$ / Liang Fang, C.L. Diao, Hui Zhang, R.Z. Yuan, Richard Dronskowski, H.X. Lui // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*. – 2004. – Vol. 15. – P. 803-805.
205. Gui D. Microwave dielectric properties of $\text{Ba}_4\text{LaTiNb}_{3-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ / Dongyun Gui, Hui Zhang, Liang Fang, Lihui Xue // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*. – 2008. – Vol. 19. – P. 543-546.
206. Changzheng H. $\text{Ba}_3\text{La}_2\text{Ti}_2\text{Ta}_2\text{O}_{15}$: a new Microwave Dielectric of $\text{A}_5\text{B}_4\text{O}_{15}$ -type Cation-deficient Perovskites / Hu Changzheng, Zhu Wenfeng, Wu Bolin // *J. Wuhan University of Technology, Materials science edition*. – 2000. – Vol. 23, № 3. – P. 422-424.
207. Trolliard G. HRTEM study of cation-deficient perovskite-related $\text{A}_n\text{B}_{n-\delta}\text{O}_{3n}$ ($n \geq 4\delta$) microphases in the $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ - BaTiO_3 system / Trolliard G., Teneze N., Boullay Ph., Manier M., Mercurio D. // *J. Solid State Chem.* – 2003. – Vol. 173. – P. 91-100.
208. Pasero D. Perovskite related phases in the $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ - SrTiO_3 - $\text{Sr}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ system / D. Pasero, R.J.D. Tilley // *Research on Chemical Intermediates*. – 1999. – Vol. 25, № 2. – P. 229-242.
209. Santha N.I. Microwave dielectric properties of $\text{A}_6\text{B}_5\text{O}_{18}$ - type perovskites / N.I. Santha, M.T. Sebastian // *J. Amer. Ceram. Soc.*. – 2007. – Vol. 90, № 2. – P. 496-501.

210. Тітов Ю.О. Нові шаруваті сполуки типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ в системах $A^{II}_5B^V_4O_{15} - ABO_3$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Укр. хім. Журн. – 2013. - Т. 79, № 1. – С. 13-17.
211. Тітов Ю.О. Синтез та кристалічна структура ніобатостанату та танталостанату барію / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський // Доп. НАН України. – 2013. – № 4. – С. 130-134.
212. Polubinskii V.V. Synthesis and crystal structure of the $A_6B_5O_{18}$ perovskite-like compounds / V.V. Polubinskii, Yu.A. Titov, N.M. Belyavina, V.Ya. Markiv, M.S. Slobodyanik, V.V.Chumak, O.I. Nakonechna // Solid State Sciences. – 2014. – Vol. 29. – P. 1-5.
213. Тітов Ю.О. Кристалічна структура шаруватого ніобатоцирконату $Sr_6Nb_4ZrO_{18}$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський, В.В. Чумак // Доп. НАН України. – 2016. – № 4. – С. 92-98.
214. Teneze N. Cation-deficient perovskite-related compounds $(Ba,La)_nTi_{n-1}O_{3n}$ ($n = 4, 5, 6$): a Rietveld refinement from neutron powder diffraction data / N. Teneze, D. Mercurio, G. Trollard, B. Flit. // Mat. Res. Bull. – 2000. – Vol. 35. – P. 1603-1614.
215. Fang L. Preparation and characterization of new dielectric ceramics $Ba_5LnTi_2Nb_3O_{18}$ ($Ln = La, Nd$) / Liang Fang, Hui Zhang, L. Chen, R.Z. Yuan, R. Dronskowski // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. – 2005. – Vol. 16. – P. 43-46.
216. Fang L. Synthesis characterization and dielectric properties of a new cation-deficient perovskite $Ba_4La_2Ti_3Nb_2O_{18}$ // L.Fang, H. Zhang, R.Z. Yuan, R. Dronskowski // J. Mater. Sci.. – 2004. – Vol. 39. – P. 7093-7095.
217. Zhang H. Crystal structure and microwave dielectric properties of a new $A_6B_5O_{18}$ -type cation-deficient perovskite $Ba_3La_3Ti_4NbO_{18}$ / H. Zhang, L. Fang, R. Elsebrock, R.Z. Yuan // Materials Chemistry and Physics. – 2005. – Vol. 93, № 2-3. – P. 450-454.

218. Li Z. Structural and magnetic properties of $Ba_3La_3Mn_2W_3O_{18}$ / Z. Li, J. Sun, Y. Wang, L. You, J.-H. Lin // *J. Solid State Chem.* – 2005. – Vol. 178, № 1. – P. 114-119.
219. Fang L. Microwave dielectric properties of $Ba_{5+n}Ti_nNb_4O_{15+3n}$ ceramics / Liang Fang, L. Chen, Hui Zhang, X.K. Hong, C.L. Diao, H.X. Lui. // *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics.* – 2005. – Vol. 16. – P. 149-151.
220. Тітов Ю.О. Особливості утворення шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ в системах $A_4B_3O_{12} - A^*B^*O_3$ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Полубінський, В.В. Чумак // *Укр. хім. жур.* – 2017. – Т. 83, № 5. – С. 38-43.
221. Полубінський В.В. Синтез, будова і властивості шаруватих оксидних сполук та фаз типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ та $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2015, 224 с.
222. Drews, A. R., Wong-Ng, W., Vanderah, T. A., Roth, R. S. Preparation and crystal structure of $Sr_6TiNb_4O_{18}$ *J. Alloys Compd.* – 1997. – Vol. 255, № 1-2. – P. 243-247.
223. Vanderah T.A. Phase relations, crystal chemistry, and dielectric properties in sections of the La_2O_3 -CaO-MgO-TiO₂ system / T.A. Vanderah, V.L. Miller, I. Levin, S.M. Bell, T. Negas // *J. Solid State Chem.* – 2004. – Vol. 177. – P. 2023-2038.
224. Duivenboden H. C. Hexabarium titanium (IV) tetraniobate (V); a Rietveld refinement of neutron powder diffraction data / H.C. Duivenboden, H.W. Zandbergen, D.J.W. Ijdo // *Acta Crystallogr.* – 1986. – Vol. C42, № 3. – P. 266-268.
225. Mossner B. Hexagonale Perowskite vom 21R-Typ in den Systemen BaO - $B^{3+}_2O_3$ - Nb₂O₅ - TiO₂ (B = Sc, In, Lu, Yb, Tm, La) / B. Mossner, S. Kemmler-Sack // *J. Less-Common Metals.* – 1986. – Vol. 120, № 2. – P. 287-291.
226. Тітов Ю.О. Особливості будови міжблочної границі в шаруватій структурі сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // *Доп. НАН України* – 2017. – № 3. – С. 70-77.

227. Sebastian M.T. Dielectric Materials for Wireless Communication / M.T. Sebastian. - Oxford: Elsevier, 2008. - 671 p.
228. Fang L. Influence of n on structure and microwave dielectric properties of some $A_nB_{n-1}O_{3n}$ perovskites / L. Fang, Z. Yang, H. Zhang, C. Li, H. Su // J. Advanced Dielectrics – 2011. – Vol. 1, № 1. – P. 135-140.
229. Jiang L. $Ba_6Nb_4SnO_{18}$: An $A_nB_{n-1}O_{3n}$ -type hexagonal perovskite microwave dielectric ceramic with low-loss Ceramics / L. Jiang, S. Liu, H. Li, P. Zhang, Q. Wen, B. Yang // International – 2023. – Vol. 49, № 24, Part A. – P. 39739-39744.
230. Zhang H. Low-loss $(1-x)Ba_{0.6}Sr_{0.4}La_4Ti_4O_{15-x}CaTiO_3$ microwave dielectric ceramics with medium permittivity / H. Zhang, N. Chang, J. Zhang, Y. Zhou, Z. Yue, L. Li // J. Alloys Compd – 2020. – Vol. 819. – P. 153011.
231. Chukova O. Luminescence processes in $A^{II}_3LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Ba, Sr$) layered perovskites / O. Chukova, O. Gomenyuk, S. Nedilko, V. Polubinskii, V. Scherbatsky, V. Sheludko, Y. Titov // Optical Materials. – 2014. – Vol. 36, № 10. – P. 1709-1714.
232. Chukova O. Crystallographic Features and Nature of Luminescence Centres of the Niobate and Tantalate Compounds with Layered Perovskite-Like Structure / O. Chukova, S. Nedilko, Y. Titov, V. Sheludko // Open Materials Science Journal – 2018. – Vol. 12. – P. 2-13.
233. Miseki Y. Water splitting into H_2 and O_2 over niobate and titanate photocatalysts with (111) plane-type layered perovskite structure / Y. Miseki, H. Kato, A. Kudo // Energy Environmental Science. – 2009. – V. 2. – P. 306-314.
234. Тітов Ю.О. Електрофізичні властивості $A^{II}_3LaNb_3O_{12}$ ($A^{II} = Sr, Ba$) з шаруватою перовськітоподібною структурою / Ю.О.Тітов, М.С.Слободяник, Р.М.Кузьмін, В.В.Чумак // Доп. НАН України. – 2021. – № 4. – С. 53-60.

РОЗДІЛ 2
ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ, БУДОВА І ВЛАСТИВОСТІ
П'ЯТИШАРОВИХ СПОЛУК ТА ІЗОМОРФНОЗАМІЩЕНИХ
ФАЗ $A_nB_nO_{3n+2}$

На сьогодні досить повно досліджені лише найпростіші тонкоблокові сполуки і фази типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із шаруватою структурою, перовськітні блоки яких містять не більше чотирьох ($n \leq 4$) шарів з'єднаних вершинами октаедрів BO_6 . Недостатня дослідженість товстоблокових ($n \geq 5$) представників сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із шаруватою структурою, як і нечисленність ізоморфнозаміщених фаз на їх основі, обумовлені, в першу чергу, труднощами їх одержання при застосуванні традиційної керамічної технології синтезу (зокрема, необхідністю довготривалої (до декількох діб) термообробки при $T > 1670$ К), яка не забезпечує однорідності зразків і відтворюваності властивостей одержуваних матеріалів. Хімічні методи синтезу оксидних сполук позбавлені цих недоліків, однак механізми синтезу товстоблокових шаруватих сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ за їх допомогою досліджені лише для незначного числа об'єктів.

Створення нових функціональних матеріалів на основі шаруватих товстоблокових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ та цілеспрямоване регулювання їх характеристик суттєво ускладнено також обмеженістю даних щодо особливостей будови їх шаруватої структури, що обумовлює випадковий характер установлених для них зв'язків склад – будова – властивість.

Тому вирішення задач пов'язаних із визначенням закономірностей утворення п'ятишарових сполук і фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($A_5B_5O_{17}$), одержанням на їх основі ізоморфнозаміщених твердих розчинів та виявленням для них взаємозв'язків склад – будова – властивість є безумовно актуальним як з наукової, так і практичної точок зору.

2.1 Особливості механізмів синтезу п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених компонентів.

Механізми утворення шаруватих перовськітів і деякі властивості матеріалів на їх основі залежать від способу їх синтезу. Доцільність одержання оксидних сполук і матеріалів за допомогою хімічних бездифузійних методів синтезу встановлена досить давно і визначається рядом явних переваг, які властиві цим методам, а саме: низькі температури синтезу, високі гомогенність, дисперсність, спіктивність та стехіометричність кінцевого продукту, можливість рівномірного розподілу легуючих домішок та висока відтворюваність властивостей одержаних зразків. Все це дозволяє віднести хімічні методи синтезу шаруватих перовськітів до найбільш економічних і перспективних [1,2].

Одним з найбільш поширених хімічних методів синтезу є метод сумісного осадження компонентів (СОК), основні операції якого полягають у сумісному осадженні нерозчинних, термічно нестійких продуктів у вигляді сумісноосаджених гідроксидів (СОГ), гідроксокарбонатів (СОГК), гідроксооксалатів (СОГО), їх відділенні від маточника та подальшій термообробці [3]. Застосування різних типів осаджувачів при одержанні оксидних функціональних матеріалів може суттєво змінювати послідовність фазових перетворень їх синтезу і, відповідно, впливати на їх характеристики, тому актуальність дослідження механізмів утворення шаруватих перовськітів типу $A_nB_nO_{3n+2}$ при використанні різнотипних осаджувачів не викликає ніяких сумнівів.

На даний час дослідженню особливостей утворення як індивідуальних п'ятишарових перовськітів типу $A_nB_nO_{3n+2}$, так і ізоморфнозаміщених твердих розинів на їх основі із різнотипних систем СОК та аналізу залежностей характеру фазових перетворень від хімічної природи осаджувача присвячено ряд робіт [3,4,6-11].

2.1.1 Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксокарбонатів.

Об'єктами дослідження були п'ятишарові перовськіти $A_5B_5O_{17}$ із різними типами атомів в *A*- і *B*-позиціях їх структури, зокрема: ніобатотитанати стронцію і кальцію $Sr_5TiNb_4O_{17}$, $Ca_5TiNb_4O_{17}$, титанат кальцію-лантану $CaLa_4Ti_5O_{17}$ титанат стронцію-лантану $SrLa_4Ti_5O_{17}$ і титаноферит лантану $La_5Ti_4FeO_{17}$.

Результати рентгенографічного дослідження зразків шихти СОГК із співвідношенням $Sr : Ti : Nb = 5 : 1 : 4$, що пройшли послідовну ізотермічну (крок 100 К, $\tau = 2$ години) термообробку в інтервалі температур 870 – 1670 К, показали двостадійність механізму утворення п'ятишарової сполуки $Sr_5TiNb_4O_{17}$ [4] із шихти СОГК.

Однак як тип проміжних кристалічних продуктів, так і спосіб формування з них шаруватого $Sr_5TiNb_4O_{17}$ виявилися суттєво відмінним від таких для решти п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$.

Первинний безкарбонатний кристалічний продукт при термообробці Sr, Ti, Nb – вмісної шихти СОГК утворюється при 1170 К і представляє собою суміш фази на основі ніобату стронцію складу $Sr_5Nb_4O_{15}$, що належить до іншого, ніж $A_nB_nO_{3n+2}$, сімейства сполук із шаруватою структурою загального складу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ [5] та незначної кількості фази на основі рутильної модифікації діоксиду титану.

Подальше підвищення температури послідовної термообробки аж до 1570 К не призводить до змін у фазовому складі первинного кристалічного продукту. Утворення п'ятишарового перовськіту $Sr_5TiNb_4O_{17}$ починається лише при $T > 1570$ К, однак при послідовному режимі термообробки шихти СОГК для отримання однофазного зразка $Sr_5TiNb_4O_{17}$ необхідне використання досить високих ($\gg 1670$ К) температур.

Отримані дані (схема 1) свідчать про наступний характер фазових перетворень при послідовній термообробці Sr, Ti, Nb – вмісної шихти СОГК:

СХЕМА 1.



Температура початку стадії утворення п'ятишарового $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ виявилася на $\sim 100 - 200 \text{ K}$ вищою відповідних температур при хімічному синтезі з систем СОГК решти, досліджених до теперішнього часу, п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$. Відмічена відмінність обумовлена, очевидно, фазовим складом Sr, Ti, Nb - вмісних проміжних кристалічних продуктів, а саме значними труднощами перебудови структури при переході від катіондефіцитної шаруватої структури $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ (сімейство сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ [5]) до побудованої іншим чином шаруватої структури $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ (сімейство сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$). Вищенаведене припущення підтверджується тим, що при “ударному” режимі термообробки (прокалка зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГК відразу при $T > 1570 \text{ K}$) практично чистий $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ отримується вже при 1670 K ($\tau = 2$ години). Другий, реалізований в роботі [4] шлях отримання $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, що містить незначні кількості домішок - плавлення двофазного зразка (фаза на основі $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ + фаза на основі TiO_2) у полум'ї киснево-метанового пальника з наступним загартуванням крапель розплаву на холодній підложці.

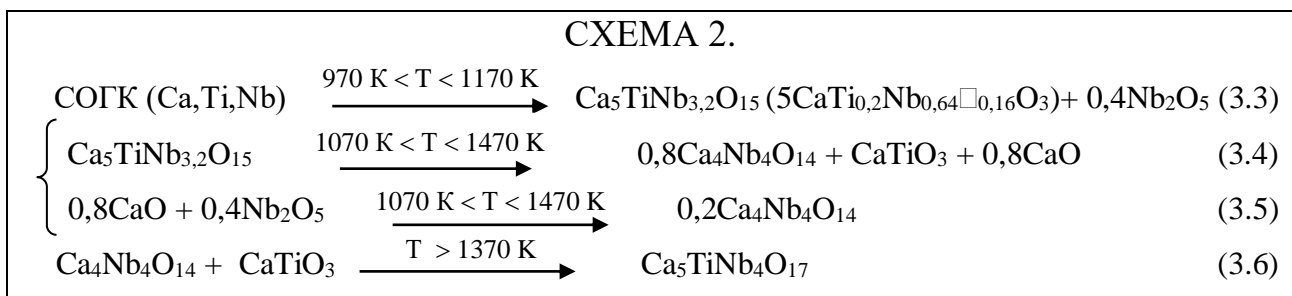
При термообробці Ca, Ti, Nb – вмісної шихти СОГК із співвідношенням $\text{Ca} : \text{Ti} : \text{Nb} = 5 : 1 : 4$ первинний кристалічний безкарбонатний продукт, що утворюється при 1070 K , двофазний, складається з основної фази зі структурою кубічного перовськіту і малої кількості фази на основі Nb_2O_5 [4,6].

Співставлення закономірностей заповнення катіонних і аніонних позицій у сполуках і фазах загального складу ABO_3 із структурою перовськіту [2], результатів рентгенофазового аналізу і співвідношення Ca, Ti, Nb у шихті СОГК (5 : 1 : 4) дало підстави авторам робіт [4,6] для висновку про те, що вищезгадана фаза зі структурою типу перовськіту представляє собою твердий розчин наближеного складу $\text{Ca}_5\text{TiNb}_{3,2}\text{O}_{15}$ (80 мол. % $\text{CaNb}_{4/5}\text{O}_3$ и 20 мол. % CaTiO_3) з вакансіями у B – позиції ($\text{CaTi}_{0,2}\text{Nb}_{0,64}\square_{0,16}\text{O}_3$) структури перовськіту.

Подальше підвищення температури термообробки двофазних (перовськіт + Nb₂O₅) зразків до 1170 К призводить до появи відбиттів фази зі структурою чотиришарового перовськіту, періоди елементарної комірки якої виявилися дуже близькими до таких для Ca₄Nb₄O₁₄ ($a = 0,3840(2)$ нм, $b = 2,642(3)$ нм, $c = 0,5503(2)$ нм) і практично постійні в інтервалі температур 1170 – 1570 К. При цьому вміст цієї фази в багатофазних зразках при температурах їх термообробки вищих 1370 К зменшується в декілька разів.

При 1470 К зафіксована поява перших найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарового перовськіту Ca₅TiNb₄O₁₇, а подальше збільшення температури термообробки до 1670 К збільшує його кількісний вміст в зразках за 90%.

Отримані в роботах [4,6] дані про залежності якісного і кількісного складу отриманих фаз від температури термообробки дозволили зробити висновок про наступну послідовність фазових перетворень при утворенні п'ятишарового перовськіту Ca₅TiNb₄O₁₇ із шихти СОГК (схема 2):



В інтервалі температур 1070 К < T < 1470 К відбувається розклад первинної кристалічної дефектної перовскітної фази Ca₅TiNb_{3,2}O₁₅, одним із продуктів якого є чотиришаровий Ca₄Nb₄O₁₄ (реакція (3.4)). Паралельно ця сполука утворюється шляхом взаємодії CaO і Nb₂O₅ (3.5), що утворилися, в свою чергу, за реакціями (3.3) і (3.4).

Безпосередній синтез п'ятишарового Ca₅TiNb₄O₁₇ відбувається при T > 1370 К шляхом взаємодії (3.6) між чотиришаровим Ca₄Nb₄O₁₄ і CaTiO₃, що утворився за реакцією (3.4).

Чистий, бездомішковий Ca₅TiNb₄O₁₇ синтезується при використанні "ударного" (прожарювання зневодненої рентгеноаморфної шихти СОГК відразу при T > 1570 К) режиму термообробки шихти СОГК, який

максимально зменшує час її знаходження при “середніх” (1170 – 1570 К) температурах.

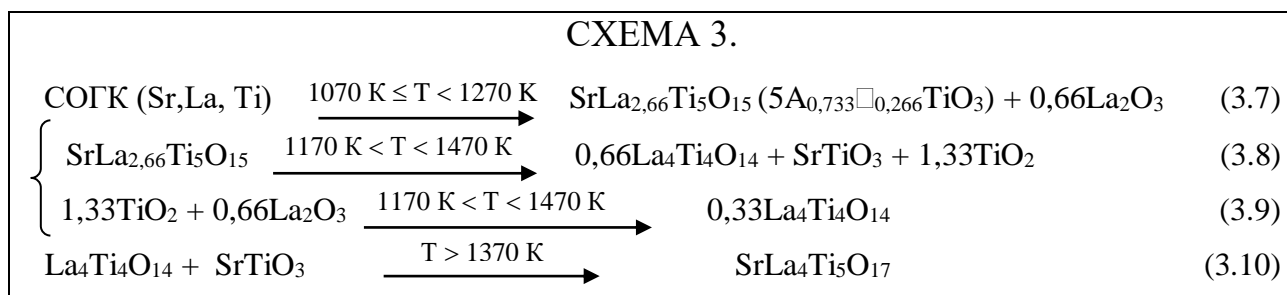
Характер фазових перетворень при послідовній термообробці шихти СОГК із співвідношенням $Sr : La : Ti = 1 : 4 : 5$ [6] виявився багато в чому схожим із таким для Ca, Ti, Nb – вмісної шихти СОГК. Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870 – 1670 К зразків шихти СОГК із співвідношенням $Sr : La : Ti = 1 : 4 : 5$ показали наявність при низьких (870 – 1070 К) температурах оксикарбонатів лантану. Первинними ж безкарбонатними продуктами прожарювання вказаної шихти СОГК є фаза зі структурою типу кубічного перовськіту та La_2O_3 .

Аналіз результатів досліджень області існування дефектних перовськітних фаз у системах $Ln_{2/3}TiO_3 - A''TiO_3$ [2] (зокрема, характеру деформації перовськітової ґратки, величин параметрів елементарних комірок та термостійкості дефектних перовськітних фаз) дозволив авторам роботи [6] зробити висновок, що вищезгадана фаза зі структурою типу кубічного перовськіту являє собою твердий розчин зі складом близьким до $SrLa_{2,66}Ti_5O_{15}$ (80 мол. % $La_{2/3}TiO_3$ і 20 мол.% $SrTiO_3$) з вакансіями в A - позиції ($A_{0,733}\square_{0,266}TiO_3$). Більша (в порівнянні з $La_{2/3}TiO_3$) термостійкість фази $SrLa_{2,66}Ti_5O_{15}$ обумовлена зменшенням кількості вакансій у дефектній перовськітній структурі при входженні в неї атомів стронцію по типу: $2/3La \rightarrow Sr$.

Термообробка двофазних (перовськіт + La_2O_3) зразків при 1270 К приводить до зникнення вільного оксиду лантану та появи фази з структурою чотиришарового перовськіту. Параметри елементарної комірки вказаної фази дуже близькі до таких для чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ ($a = 0,7785(4)$ нм, $b = 2,567(1)$ нм, $c = 0,5525(3)$ 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'ятишарового перовськіту $SrLa_4Ti_5O_{17}$ зафіксована при

1470 К, подальше зростання температури термообробки зразків збільшує її кількісний вміст за 90% при 1670 К.

Спираючись на аналіз вищенаведених даних температурних залежностей якісного й кількісного складу та співставлення величин параметрів елементарних комірок одержаних фаз, процес утворення $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із шихти СОГК в роботі [6] представлено схемою 3:



При $1170 \text{ K} < T < 1470 \text{ K}$ відбувається одночасне утворення чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ за двома реакціями: шляхом термічного розкладу фази $\text{SrLa}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ зі структурою дефектного перовськіту (реакція (3.8)) та шляхом взаємодії оксидів лантану й титану (3.9), які, у свою чергу, утворилися за реакціями (3.7) і (3.8). Утворення п'ятишарового $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ відбувається при $T > 1370 \text{ K}$ шляхом взаємодії (3.10) між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і SrTiO_3 .

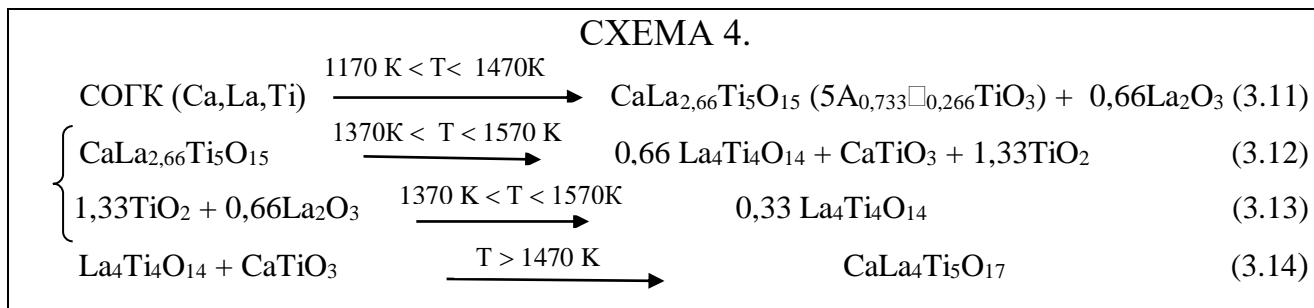
Слід відзначити, що неповнота синтезу $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, навіть після двогодинного прожарювання при 1670 К продуктів послідовної термообробки шихти СОГК, на думку авторів роботи [6] викликана, очевидно, труднощами протікання гетерогенних дифузійних процесів взаємодії між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і SrTiO_3 і обумовлена специфікою саме послідовного режиму термообробки шихти СОГК. Застосування „ударного” режиму її термообробки, при якому шихта СОГК після її зневоднення одразу термообробляється при 1670 К протягом двох годин, дозволила їм синтезувати чистий індивідуальний п'ятишаровий перовськіт $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Періоди елементарної комірки його структури ($a = 0,39113(8)$ нм, $b = 3,1338(8)$ нм, $c = 0,5538(1)$ нм) практично (в межах похибки визначення) співпадають з відповідними значеннями в зразках, що одержані шляхом послідовної термообробки шихти СОГК.

Термогравіметричне дослідження шихти СОГК зі співвідношенням $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} = 1 : 4 : 5$ [7] показало відсутність у діапазоні температур 570 – 1170 К чітких екзотермічних ефектів, які можна було б віднести до ефекту утворення кристалічного продукту. Результати рентгенографічного дослідження продуктів послідовної термообробки шихти СОГК зі співвідношенням $\text{Ca} : \text{La} : \text{Ti} = 1 : 4 : 5$ показали, що первинними безкарбонатними продуктами її прожарювання при $T > 1170$ К є фаза із структурою типу кубічного перовськіту та La_2O_3 . Аналіз результатів досліджень області існування дефектних перовськітних фаз у системі $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3 - \text{CaTiO}_3$ [2] (зокрема, характеру деформації перовськітової ґратки, величин параметрів елементарних комірок та термостійкості дефектних перовськітних фаз) дозволив авторам [7] зробити висновок, що вищезгадана фаза зі структурою типу кубічного перовськіту являє собою твердий розчин загального складу $\text{CaLa}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ (80 мол. % $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ і 20 мол.% CaTiO_3) з вакансіями в A - позиції ($5\text{A}_{0,733}\square_{0,266}\text{TiO}_3$). Підвищення (в порівнянні з $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$) термостабільності фази $\text{CaLa}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ обумовлено (аналогічно такому для $\text{SrLa}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$) зменшенням кількості вакансій у дефектній перовськітній структурі при входженні в неї атомів кальцію за схемою: $2/3\text{La} \rightarrow \text{Ca}$.

Подальше збільшення температури термообробки двохфазних (перовськіт + La_2O_3) зразків до 1470 К приводить до появи відбиттів фази з чотиришарового перовськіту, параметри елементарної комірки якої дуже близькі до таких для $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($a = 0,7785(4)$ нм, $b = 2,567(1)$ нм, $c = 0,5525(3)$ нм) і практично постійні при 1470 – 1570 К, хоча вміст цієї фази в багатофазних зразках з ростом температури зменшується. Поява найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарового перовськіту $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ зафіксована при 1520 К, подальше збільшення температури термообробки збільшує її кількісний вміст аж до 100% при 1670 К.

На основі аналізу вищенаведених даних якісного й кількісного рентгенофазового аналізу та співставлення величин параметрів елементарних

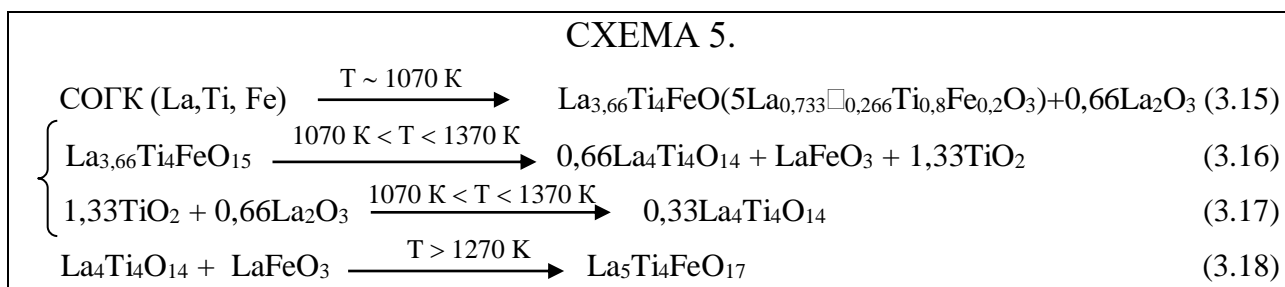
комірок фаз процес утворення $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів згідно [7] можна виразити схемою 4:



При $1370 \text{ K} < T < 1570 \text{ K}$ відбувається утворення чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ шляхом розкладу фази $\text{CaLa}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ зі структурою типу перовськіту (3.12) та шляхом взаємодії оксидів лантану й титану (3.13), які, у свою чергу, утворилися за реакціями (3.11) і (3.12). Утворення п'ятишарового $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ відбувається шляхом взаємодії між CaTiO_3 і $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (“дорощування” п'ятого шару перовськітом CaTiO_3) (3.14).

При одержанні $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ зі СОГК [8] первинний безкарбонатний продукт на основі кубічного перовськіту і La_2O_3 фіксується при температурі 1070 K і, на відміну від дефектного (з вакансіями як в *A*- так і в *B*-позиціях) перовськіту одержаного з СОГ [7], являє собою твердий розчин із складом близьким до $\text{La}_{3,66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$ (80 мол. % $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ і 20 мол. % LaFeO_3) з вакансіями лише в *A* – позиції структури перовськіту - $\text{La}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$.

При $1070 \text{ K} < T < 1370 \text{ K}$ утворюється чотиришаровий $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ одночасно за двома реакціями (схема 5): шляхом термічного розкладу фази $\text{La}_{3,66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$ зі структурою дефектного перовськіту (реакція (3.16)) і шляхом взаємодії оксидів лантану і титану (3.17), які, в свою чергу, утворилися згідно реакцій (3.15) та (3.16). Утворення п'ятишарового $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ починається при температурі $T > 1270 \text{ K}$ шляхом взаємодії (3.18) між $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і LaFeO_3 [8].



2.1.2 Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксооксалатів.

Дослідження особливостей утворення індивідуальних п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксиоксалатів (СОГО) було проведено на прикладі п'ятишарових сполук із різнотипними атомами як в *A*- так і *B*-позиціях шаруватої структури, зокрема: титанаті кальцію-лантану $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, титанаті стронцію-лантану $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і титанофериті лантану $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ [9].

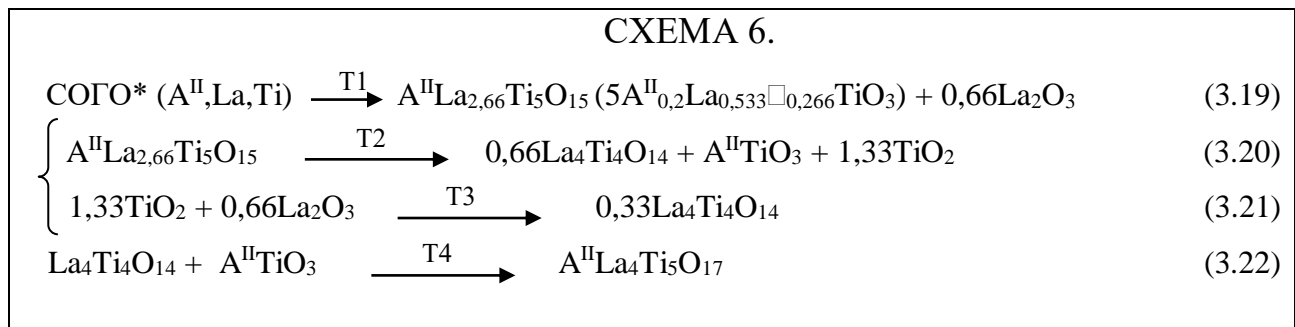
Результати рентгенографічного дослідження продуктів послідовної термообробки шихти СОГО із співвідношенням $A^{\text{II}} : \text{La} : \text{Ti} = 1 : 4 : 5$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) показали наявність оксикарбонатів лантану в зразках прожарених при низьких (870 - 970 К) температурах, що обумовлено процесами дегідратації та карбонізації гідроксиоксалатної шихти. Підвищення температури термообробки до 1070 К призводить до утворення фази зі структурою типу кубічного перовськіту та La_2O_3 .

Аналіз співвідношення металів у шихті СОГО, складів відомих дефектних перовськітних фаз у системах $\text{Ln}_{2/3}\text{TiO}_3 - A^{\text{II}}\text{TiO}_3$, типу сингонії і величин параметрів їх елементарних комірок, а також закономірностей заповнення кристалографічних позицій в структурі перовськіту [2] дозволив авторам [9] зробити висновок, що вищезгадана фаза зі структурою типу кубічного перовськіту являє собою твердий розчин близький за складом до $A^{\text{II}}\text{La}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ (80 мол. % $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ і 20 мол.% $A^{\text{II}}\text{TiO}_3$) з вакансіями в *A* - позиції перовськіту ($A^{\text{II}}_{0,2}\text{La}_{0,533}\square_{0,266}\text{TiO}_3$). Зменшення числа вакансій у дефектній перовськітній структурі при входженні в неї атомів лужноземельного металу за схемою: $2/3\text{La} \rightarrow A^{\text{II}}$ обумовлює відносно (в порівнянні з $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$) підвищену термостійкість фаз $A^{\text{II}}\text{La}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$.

При підвищенні температури термообробки двохфазних (перовськіт + La_2O_3) зразків обох складів $A^{\text{II}}\text{La}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ вище 1170 К вільний оксид лантану зникає та з'являються відбиття фази зі структурою чотиришарового перовськіту, параметри елементарної комірки якої дуже близькі до таких для

$\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($a = 0,7785(4)$ нм, $b = 2,567(1)$ нм, $c = 0,5525(3)$ нм) і майже постійні в усьому температурному інтервалі її існування, хоча вміст цієї фази в багатофазних зразках з ростом температури зменшується у декілька разів. Поява найбільш інтенсивних відбиттів п'ятишарових перовськітів $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ зафіксована при 1370 К, а подальше збільшення температури термообробки вище 1570 К збільшує її кількісний вміст аж до 100%.

Аналіз вищенаведених даних температурних залежностей якісного й кількісного складу продуктів послідовної термообробки та співставлення величин параметрів елементарних комірок одержаних фаз дав підстави авторам роботи [9] для висновку, що процес утворення $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з шихти СОГО відбувається за рівняннями, які наведені на схемі 6:



* - числові значення температурних інтервалів фазових перетворень (Т1, Т2, Т3, Т4) наведені в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1.

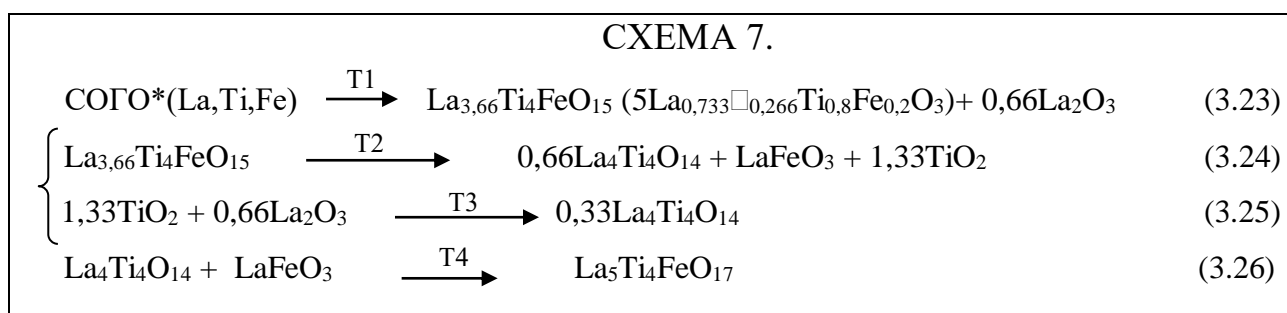
Температурні інтервали фазових перетворень при синтезі $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ та $\text{A}^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти СОГО і СОГК.

| Сполука | Шихта | T(1), К | T(2), К | T(3), К | T(4), К |
|---|----------|-------------|-------------|-------------|---------|
| $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ | СОГО [9] | 970<T<1170 | 1070<T<1270 | 1070<T<1270 | T>1170 |
| | СОГК [8] | 970<T<1170 | 1070<T<1370 | 1070<T<1370 | T>1270 |
| $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ | СОГО [9] | 970<T<1270 | 1170<T<1370 | 1170<T<1370 | T>1270 |
| | СОГК [7] | 1070<T<1470 | 1370<T<1570 | 1370<T<1570 | T>1470 |
| $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ | СОГО [9] | 970<T<1270 | 1170<T<1370 | 1170<T<1370 | T>1270 |
| | СОГК [6] | 1070<T<1270 | 1170<T<1470 | 1170<T<1470 | T>1370 |

Як видно зі схеми 6 та табл. 2.1, при $T > 1170$ К відбувається утворення чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ внаслідок руйнування дефектного перовськіту $A^{\text{II}}\text{La}_{2,66}\text{Ti}_5\text{O}_{15}$ (реакція 3.20) та взаємодії між оксидами лантану та титану (реакція 3.21), які, в свою чергу, утворилися за реакціями (3.19) і (3.20). Утворення п'ятишарових перовськітів $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) відбувається при $T > 1270$ К шляхом твердофазної взаємодії (3.22) між чотиришаровим $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і $A^{\text{II}}\text{TiO}_3$ (“дорошування” п'ятого шару перовськітом $A^{\text{II}}\text{TiO}_3$).

Термогравіметричний аналіз повітряносухої шихти СОГО із співвідношенням $\text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = 5 : 4 : 1$ [9] показав наявність на дериватограмах двох чітких ендотермічних ефектів. Перший в інтервалі температур 370 – 430 К з максимумом при 410 – 420 К, другий в інтервалі температур 440 – 490 К з максимумом 470 – 480 К. Обидва супроводжуються втратою маси і, як показали дослідження ІЧ спектрів La, Ti, Fe - шихти СОГО, обумовлені, відповідно, видаленням води і розкладом гідроксиоксалатів металів. У діапазоні температур 570 – 1170 К екзоефекти, які можна було б віднести до кристалізації продуктів відсутні. Проте результати рентгенофазового аналізу вказують на наявність при температурі 1070 К кристалічного первинного безкарбонатного продукту на основі кубічного перовськіту та La_2O_3 .

Склад перовськітної фази у цьому випадку є близьким до $\text{La}_{3,66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$, а за своєю природою вона є твердим розчином (80 мол. % $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ і 20 мол.% LaFeO_3) з вакансіями в A - позиції структури перовськіту - $\text{La}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$. Решта фазових перетворень при синтезі $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ з СОГО також виявилась аналогічною таким при синтезі $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) із СОГО, а їх послідовність наведена на схемі 7.



* - числові значення T1, T2, T3, T4) наведені в таблиці 2.1.

При підвищенні температури до 1170 К вільний La_2O_3 зв'язується з TiO_2 (реакція 3.25 на схемі 7), що утворився в наслідок руйнування $\text{La}_{3,66}\text{Ti}_4\text{FeO}_{15}$ на фази на основі чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$, TiO_2 та LaFeO_3 (реакція 3.24).

Утворення п'ятишарового перовськіту $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ починається при 1270 К шляхом взаємодії між чотиришаровим $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і LaFeO_3 (реакція 3.26), а її вміст у багатофазних зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає до 100 % при 1570 К.

Співставлення даних робіт [6-9] показало, що послідовності фазових перетворень, що мають місце при формуванні сполук $A^{II}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ із шихт СОГО та СОГК, подібні і включають однотипні стадії утворення первинних кристалічних продуктів (фаза із структурою дефектного перовськіту складу $A_{0,733}\square_{0,266}\text{BO}_3$ та La_2O_3), проміжних продуктів (чотиришарова сполука $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і перовськіт ABO_3) та кінцеву стадію твердофазної взаємодії проміжних продуктів із утворенням п'ятишарових перовськітів загального складу $A_5B_5\text{O}_{17}$. Таку подібність можна пояснити тим, що на початковій стадії термообробки рентгеноаморфної шихти СОГО відбувається процес її часткової карбонізації з подальшою, типовою для СОГК, послідовністю формування п'ятишарової структури, хоча температурні інтервали відповідних фазових перетворень при термообробці шихт СОГО і СОГК можуть суттєво (на сотні градусів) відрізнятись.

Як видно з табл. 2.1, мінімальні температури утворення первинних безкарбонатних кристалічних продуктів із шихти СОГО досить близькі для всіх досліджуваних складів і знаходяться в межах 970 К - 1070 К. У цьому ж інтервалі знаходиться мінімальна температура утворення первинних безкарбонатних кристалічних продуктів із La, Ti, Fe – вмісної шихти СОГК [8], а аналогічні температури для Ca, La, Ti- і Sr, La, Ti- вмісних шихт СОГК лежать в інтервалі 1070 – 1170 К [6,7], що дещо вище у порівнянні із шихтою СОГО [9]. Такі термічні відмінності викликані, очевидно, більш високою термостійкістю карбонатів лужноземельних металів у порівнянні із їх оксалатами. Низька ж термостійкість карбонатів лантану поряд із високою

реакційною здатністю оксиду заліза очевидно обумовлюють відносно низьку мінімальну температуру утворення дефектного перовськіту $\text{La}_{0,733}\square_{0,266}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ із шихти СОГК (табл. 2.1).

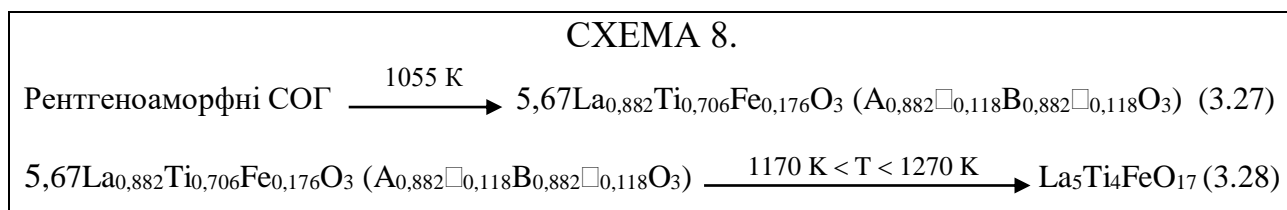
Оскільки основою структури типу перовськіту є оксигенооктаедричний тривимірний каркас, то одночасне розміщення різновалентних атомів у октаедричній *B*-позиції перовськіту повинно значно сильніше ослаблювати структуру, ніж наявність таких атомів в кубооктаедричних позиціях перовськіту. Дійсно, при послідовній термообробці шихт СОГК і СОГО найвищі температури початку розкладу первинних кристалічних дефектних перовськітів зафіксовані для Ca-, Sr-вмісних зразків складу $\text{Ca}(\text{Sr})_{0,2}\text{La}_{0,533}\square_{0,266}\text{TiO}_3$ (> 1170 К) [6,7,9], а найменш термостійким виявився залізовмісний дефектний перовськіт складу $\text{La}_{0,733}\square_{0,266}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$, який починає розкладатися вже при $T > 1070$ К [8,9].

Найбільш цікавим виявився факт зниження як температур початку утворення п'ятишарових перовськітів $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$, так і температур завершення синтезу $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із систем СОГО у порівнянні із системами СОГК. Так, для одержання однофазних зразків $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із СОГК та СОГО необхідні $T > 1570$ К і $T > 1470$ К відповідно (табл. 2.1), а повнота синтезу $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із шихти СОГО досягається при $1570 \text{ К} < T < 1670 \text{ К}$, в той час як для одержання однофазного $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ шляхом послідовної термообробки СОГК необхідні температури вищі за 1670 К. Оскільки хімічний склад проміжних продуктів, при взаємодії яких безпосередньо утворюються п'ятишарові перовськіти типу $A_5B_5\text{O}_{17}$ не змінний для СОГО і СОГК, автори робіт [6-9] припустили, що зазначений факт обумовлений дифузійним твердофазним характером взаємодії проміжних продуктів. Розміри мікрокристалітів проміжних продуктів, які є значно меншими у випадку використання СОГО обумовлюють більш високу активність отриманих із шихти СОГО чотиришарових $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ та $A^{\text{II}}\text{TiO}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) або LaFeO_3 .

2.1.3 Особливості утворення індивідуальних п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із систем сумісноосаджених гідроксидів.

Крім вищеописаного, можливий і принципово інший спосіб утворення п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$, який має місце при термообробці аморфних систем СОГ і був досліджений на прикладі синтезу шаруватих перовськітів $La_5Ti_4FeO_{17}$ [7], $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ($Ln = Pr, Nd$) і фаз твердих розчинів системи $La_{5-x}Sm_xTi_4FeO_{17}$ ($x = 1$ та 2) [3,10].

Результати термогравіметричного аналізу повітряносухої шихти СОГ із співвідношенням $La : Ti : Fe = 5 : 4 : 1$ (наявність ендоефекту відщеплення води при 390 К і чіткого екзоэффекту при 1055 К) та дані рентгенографічного дослідження продуктів її послідовної термообробки показали, що утворення п'ятишарового перовськіту $La_5Ti_4FeO_{17}$ з аморфної системи СОГ проходить через стадію утворення проміжного первинного кристалічного ($T_{\text{крист.}} = 1055$ К) продукту – фази зі структурою типу перовськіту [7]. Враховуючи співвідношення елементів у шихті та однофазність одержаних зразків, склад цієї фази можна виразити як $La_{0,882}Ti_{0,706}Fe_{0,176}O_3$ ($A_{0,882}\square_{0,118}B_{0,882}\square_{0,118}O_3$). Відсутність на її дифрактограмах надструктурних відбиттів указує на статистичний розподіл атомів і вакансій в її дефектній перовскітній структурі, а також на відсутність закономірних деформацій титан, залізо – кисневого каркасу. Наявність досить значної кількості дефектів по Шоттки обумовлює напруженість і термічну нестійкість дефектної перовскітної структури цієї фази. Унаслідок цього при більш високих температурах відбувається впорядкування дефектів із щепленням структури перовскіту на п'ятишарові перовскітні блоки й утворенням п'ятишарового перовскіту $La_5Ti_4FeO_{17}$ за схемою 8:



Термогравіметричне дослідження повітряносухої шихти СОГ із співвідношенням $Ln : Ti : Fe = 5 : 4 : 1$ ($Ln = Pr, Nd, Sm$) (табл. 2.2) показало наявність на їх дериватограмах двох чітких термічних ефектів. Ендотермічний ефект в інтервалі температур 300 – 600 К з максимумом при 405 – 415 К супроводжується втратою маси і обумовлений видаленням води, яке відбувається в одну стадію. Ступінчатого виділення води з подальшим відщепленням гідроксильних груп, як це спостерігається у індивідуальних гідроксидів РЗЕ [3], не зафіксовано. До 1095 К продукт термообробки шихти СОГ рентгеноаморфний, а сильний екзотермічний ефект при 1095 - 1130 К обумовлений, виходячи з появи на дифрактограмах дифракційних відбиттів, кристалізацією первинного продукту термообробки і є характерним для вибухового механізму кристалізації. Результати термогравіметрії і рентгеноаморфний характер продуктів термообробки СОГ, які були прожарені при $T < 1095 - 1130$ К, свідчать про те, що утворення первинного кристалічного продукту при нагріванні СОГ РЗЕ, титану та заліза відбувається без стадії виділення вільних оксидів, а процес дегідратації СОГ має індивідуальний характер і не схожий на зневоднення суміші гідроксидів.

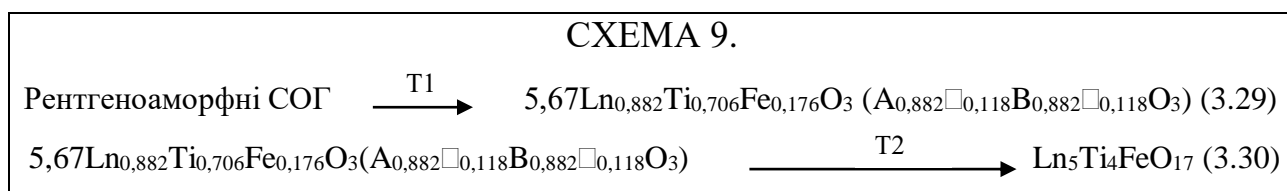
Таблиця 2.2.

Значення температур ендотермічного ефекту відщеплення води та екзотермічного ефекту кристалізації на дериватограмах шихти СОГ РЗЕ, титану та заліза.

| Склад кінцевого продукту термообробки | Температура ендоефекту, К | Температура екзоефекту, К |
|---------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| $La_5Ti_4FeO_{17}$ | 415 | 1105 |
| $La_4SmTi_4FeO_{17}$ | 405 | 1100 |
| $La_3Sm_2Ti_4FeO_{17}$ | 410 | 1100 |
| $Pr_5Ti_4FeO_{17}$ | 415 | 1095 |
| $Nd_5Ti_4FeO_{17}$ | 410 | 1130 |

Невелика (менш 1%) втрата маси зразка при температурі кристалізації обумовлена, ймовірно, вилученням домішок з “рихлої” структури продуктів термообробки СОГ при їх переході в кристалічний стан.

Значне уширення дифракційних піків зразків термообробленої при температурі кристалізації (1095 - 1130 К) шихти СОГ Ln, Ti і Fe (Ln : Ti : Fe = 5 : 4 : 1) вказує на дрібнодисперсність первинного продукту кристалізації шихти СОГ, а також не виключає наявності в них суттєвих напруг. Аналіз дифрактограм цих зразків, а також відомості, що до особливостей утворення п’ятишарових титанатів із систем СОГК [8,10] вказують на те, що первинний кристалічний продукт термообробки шихти СОГ являє собою фазу зі структурою дефектного перовскіту загального складу $\text{Ln}_{0,882}\text{Ti}_{0,706}\text{Fe}_{0,176}\text{O}_3$ ($\text{A}_{0,882}\square_{0,118}\text{B}_{0,882}\square_{0,118}\text{O}_3$), а утворення п’ятишарових перовскітів $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ (Ln = La, Pr, Nd) та ізоморфнозаміщених фаз загального складу $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($x = 1$ та 2) відбувається при більш високих температурах ($T \geq 1270$ К) (табл.2.3) шляхом впорядкування дефектів із розбивкою структури дефектного перовскіту на п’ятишарові перовскітоподібні блоки, як це зазначено на схемі 9:



Температури утворення первинних кристалічних продуктів при синтезі $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ із систем СОГ [7], СОГО [9] та СОГК [8] близькі, але відмінності мають місце вже як у способі переходу рентгеноаморфної шихти у кристалічний стан („вибухова” кристалізація для шихти СОГ та поступове утворення безкарбонатних продуктів для шихт СОГО і СОГК), так і у складі первинних кристалічних продуктів. Це дає підстави для висновку, що послідовність фазових перетворень при синтезі п’ятишарових перовскітів типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ із систем сумісноосаджених компонентів визначається характером

низькотемпературної взаємодії продуктів сумісного осадження, який, в свою чергу, залежить від типу використаного осаджувача. Відсутність же стадії твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних продуктів обумовлює низькі кінцеві температури синтезу $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ із СОГ.

Таблиця 2.3.

Температурні інтервали фазових перетворень при синтезі сполук $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) та фаз складу $\text{La}_{5-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($x = 1$ та 2) із послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти СОГ.

| Сполука | T(1), К | T(2), К |
|--|---------|----------------------|
| $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ | 1105 | $1170 < T \leq 1270$ |
| $\text{La}_4\text{SmTi}_4\text{FeO}_{17}$ | 1100 | $1170 < T \leq 1270$ |
| $\text{La}_3\text{Sm}_2\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ | 1100 | $1170 < T \leq 1270$ |
| $\text{Pr}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ | 1095 | $1170 < T \leq 1270$ |
| $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ | 1130 | $1170 < T \leq 1270$ |

2.1.4 Особливості утворення твердих розчинів у системах за участю п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$.

Оскільки одним із найчастіше використовуваних способів регулювання характеристик оксидних сполук є ізоморфне заміщення атомів у їх кристалічних ґратках, безсумнівний практичний інтерес становило дослідження особливостей синтезу як індивідуальних оксидних сполук, так і твердих розчинів на їх основі. В якості об'єктів дослідження в роботах [4,8] були вибрані неперервні ряди п'ятишарових твердих розчинів із ізовалентним заміщенням атомів А-позиції п'ятишарової структури (система $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ - $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$) та із різновалентним одночасним заміщенням атомів А- і В-позицій п'ятишарової структури (системи $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ – $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$)).

2.1.4.1 Система $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ - $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$.

Результати рентгенографічного дослідження послідовно термооброблених в інтервалі температур 870 – 1670 К зразків шихти СОГК із співвідношеннями $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = 4 : 1 : 1 : 4$, $3 : 2 : 1 : 4$, $2 : 3 : 1 : 4$ і $1 : 4 : 1 : 4$, дозволили встановити існування в системі $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ - $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ безперервного ряду п'ятишарових твердих розчинів [11].

Одним із найбільш цікавих результатів досліджень особливостей утворення ізоморфнозаміщених п'ятишарових перовськітів виявився факт різкої відмінності процесів формування п'ятишарових твердих розчинів $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ із $x = 1 - 4$ від таких для вихідних сполук псевдобінарної системи $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ - $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ [4] (рис. 2.1).

Так, первинні безкарбонатні кристалічні продукти термообробки Ca , Sr , Ti , Nb - вмісної шихти із співвідношенням $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = (5 - x) : x : 1 : 4$, ($x = 1 - 4$) фіксуються при 1070 К, вони двофазні і складаються з основної фази зі структурою типу кубічного перовськіту і слідів фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 1 - 4$) із п'ятишаровою структурою. Виходячи з вищенаведених міркувань, приблизний хімічний склад первинних кристалічних фаз із структурою кубічного перовськіту, що були отримані при термообробці зразків шихти СОГК із співвідношеннями $\text{Ca} : \text{Sr} : \text{Ti} : \text{Nb} = 4 : 1 : 1 : 4$, $3 : 2 : 1 : 4$, $2 : 3 : 1 : 4$, $1 : 4 : 1 : 4$ був виражений в [4] як $\text{Ca}_{0,7}\text{Sr}_{0,18}\text{Ti}_{0,18}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{Ca}_{0,53}\text{Sr}_{0,35}\text{Ti}_{0,18}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$, $\text{Ca}_{0,35}\text{Sr}_{0,53}\text{Ti}_{0,18}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$ і $\text{Ca}_{0,18}\text{Sr}_{0,7}\text{Ti}_{0,18}\text{Nb}_{0,7}\text{O}_3$ відповідно, або загальною формулою як $A_{0,88}\square_{0,12}B_{0,88}\square_{0,12}\text{O}_3$.

Значна кількість дефектів по Шотткі як в A -, так і в B -позиціях призводить до напруження дефектних перовськітних структур цих фаз і обумовлює їх термічну нестабільність. Зокрема, підвищення температур термообробки вище 1070 К призводить до поступового зменшення кількісного вмісту дефектної перовськітної фази і збільшення вмісту п'ятишарових фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 1 - 4$). Зафіксований в роботі [4] характер зміни фазового складу свідчить про те, що утворення п'ятишарових фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 1 - 4$) відбувається шляхом трансформації (упорядкування вакансій)

структури дефектного перовськіту фаз $A_{0,88}B_{0,12}O_3$ з її розбивкою на п'ятишарові перовськітні блоки. Раніше такий спосіб формування п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ із шихти СОГК не був відомий.

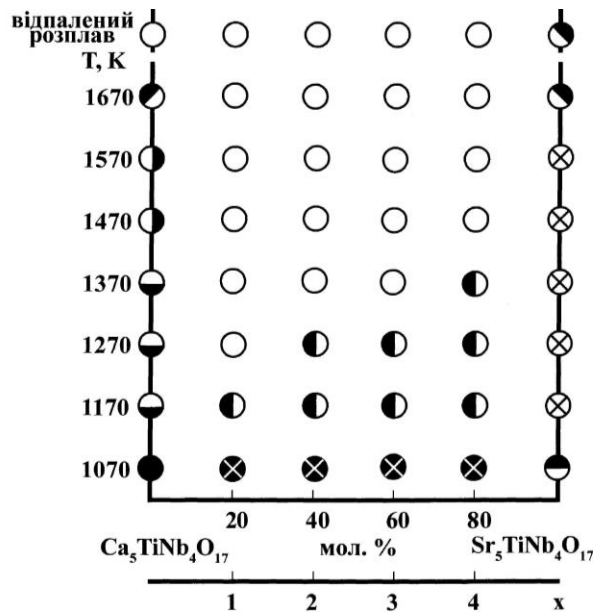
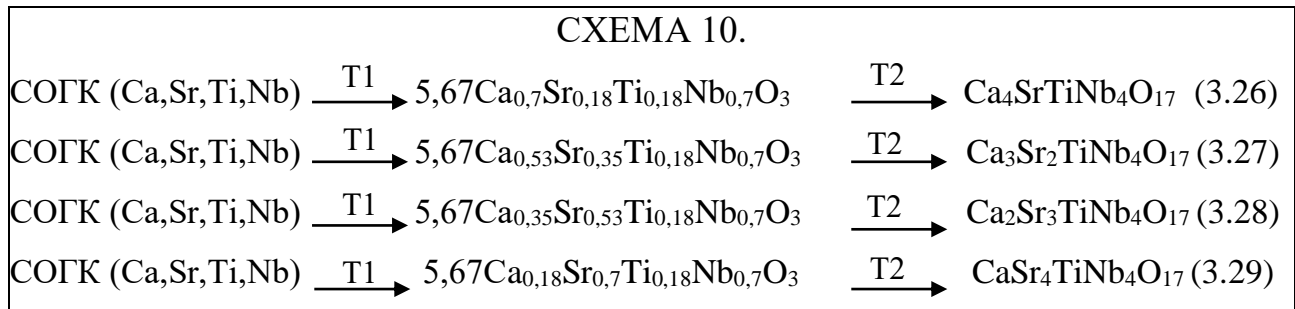


Рис 2.1. Фазовий склад продуктів послідовної ($\tau = 2$ години) ізотермічної термообробки шихти СОГК із співвідношеннями $Ca : Sr : Ti : Nb = (5 - x) : x : 1 : 4$ (● - $SrCO_3$ + домішки X – фаз; ⊗ - фаза зі структурою перовськіту + домішки фази на основі п'ятишарового $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 1 - 4$); ● - фаза зі структурою перовськіту + фаза на основі Nb_2O_5 ; ◐ - фаза зі структурою перовськіту + фаза на основі чотиришарового $Ca_4Nb_4O_{14}$; ◑ - фаза на основі п'ятишарового $Ca_5TiNb_4O_{17}$ + фаза на основі чотиришарового $Ca_4Nb_4O_{14}$ + фаза зі структурою перовськіту; ◒ - фаза на основі п'ятишарового $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 1 - 4$) + домішки фази із структурою перовськіту; ○ - п'ятишарові фази $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 1 - 4$); ⊗ - фаза на основі $Sr_5Nb_4O_{15}$ + фаза на основі TiO_2 ; ◓ - фаза на основі п'ятишарового $Sr_5TiNb_4O_{17}$ + домішка фази на основі $Sr_5Nb_4O_{15}$; ◔ - фаза на основі п'ятишарового $Ca_5TiNb_4O_{17}$ + сліди фази на основі чотиришарового $Ca_4Nb_4O_{14}$ + сліди фази зі структурою перовськіту).

Відсутність стадії твердофазної гетерогенної взаємодії проміжних кристалічних продуктів при цьому способі формування п'ятишарової структури дозволяє отримати однофазні, бездомішкові $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 1-4$) навіть при послідовному режимі термообробки шихти СОГК. Слід також відмітити,

що збільшення вмісту стронцію в фазах $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 1 - 4$) призводить до підвищення температури повної трансформації дефектної перовскітної структури в п'ятишарову структуру [4] (рис. 2.1). В цілому, отримані авторами роботи [4] результати вказують на наступну послідовність фазових перетворень при синтезі п'ятишарових фаз складу $\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ і $\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ із шихти СОГК* (схема 10):



* - числові значення температурних інтервалів фазових перетворень (T1, T2) наведені в таблиці 2.4.

Результати досліджень процесів фазоутворення в системі $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ - $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ дозволили отримати перші відомості про послідовність формування ШПС в системах п'ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ і показали, що вона залежить від складу і природи отриманих об'єктів [4]. Зокрема, при синтезі із шихти СОГК сполук і фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x = 0 - 5$) реалізується три способи формування п'ятишарової структури, а саме: “дорощування” перовскітом ABO_3 п'ятого шару октаедрів BO_6 в чотиришарових блоках сполук $A_4B_4O_{14}$ (синтез $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$), впорядкування дефектів у $A_{0,88}\square_{0,12}B_{0,88}\square_{0,12}O_3$ зі структурою перовскіту з її розбивкою на п'ятишарові перовскітні блоки (синтез фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ з $x = 1 - 4$), заповнення катіонних вакансій і перебудова катіондефіцитної шаруватої структури сполуки $A_nB_{n-1}O_{3n}$ в п'ятишарову структуру $A_nB_nO_{3n+2}$ (синтез $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$). Характерною рисою усіх цих способів є утворення із шихти СОГК проміжних кристалічних продуктів, що, вочевидь, пов'язано із кінетичними труднощами безпосереднього формування високовпорядкованої довгоперіодної ($b > 3,2$ нм) п'ятишарової структури сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із шихти СОГК з початковим статистичним розподілом атомів металів.

Таблиця 2.4.

Температурні інтервали фазових перетворень при синтезі фаз складу $\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ і $\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ послідовною (крок 100 К) термообробкою шихти СОГК.

| Склад фаз | T(1), К | T(2), К |
|--|-------------------|-------------------|
| $\text{Ca}_4\text{SrTiNb}_4\text{O}_{17}$ | $1070 < T < 1170$ | $1170 < T < 1270$ |
| $\text{Ca}_3\text{Sr}_2\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ | $1070 < T < 1170$ | $1170 < T < 1370$ |
| $\text{Ca}_2\text{Sr}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ | $1070 < T < 1170$ | $1170 < T < 1370$ |
| $\text{CaSr}_4\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ | $1070 < T < 1170$ | $1170 < T < 1470$ |

З отриманих в роботі [4] експериментальних результатів необхідно також звернути особливу увагу на вузькі ($x < 1$ і $x > 4$) інтервали областей твердих розчинів $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ з послідовностями фазових перетворень і способами формування ШПС, що притаманні індивідуальним п'ятишаровим сполукам $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ і $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$. Оскільки одним із основних способів регулювання електрофізичних характеристик оксидних сполук є їх легування, то цей факт поза сумнівом необхідно враховувати при розробці як нових функціональних матеріалів на основі п'ятишарових перовськітів типу $A_nB_nO_{3n+2}$, так і способів їх одержання.

2.1.4.2 Системи $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17} - \text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

Дані рентгенофазового аналізу прожарених шляхом „ударної” термообробки ($373\text{K} \rightarrow 1670\text{K}$, 2 год.) зразків шихти СОГК із співвідношеннями $A^{\text{II}}(\text{Ca}, \text{Sr}) : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1 - x) : (4 + x) : (5 - x) : x$ ($0 \leq x \leq 1$) показали, що за таких умов термообробки у досліджуваних системах $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17} - \text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ та $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17} - \text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ утворюється лише одна область п'ятишарових фаз загального складу $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$, що дає підстави розглядати вищезазначені системи як неперервний ряд твердих розчинів із п'ятишаровою структурою. Результати рентгенографічного

дослідження процесів фазоутворення при синтезі п'ятишарових перовськітів $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ шляхом послідовної термообробки СОГК наведені на рис. 2.2, 2.3 [8].

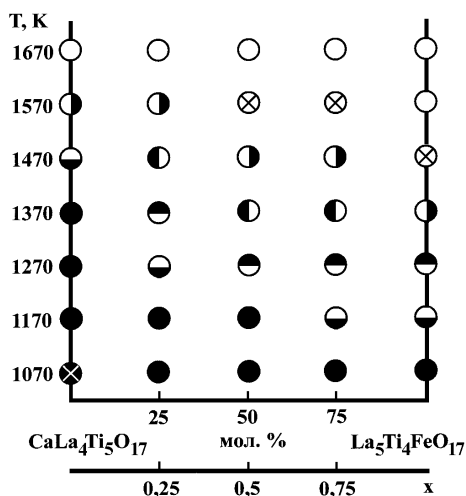


Рис. 2.2. Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau = 2$ години) ізотермічної термообробки шихти СОГК зі співвідношеннями $Ca : La : Ti : Fe = (1 - x) : (4 + x) : (5 - x) : x$ (⊗ - оксикарбонати лантану; ● - фаза зі структурою дефектного перовськіту + фаза на основі La_2O_3 ; ◐ - фаза зі структурою перовськіту + фаза на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$; ◑ - фаза на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ + фаза зі структурою перовськіту; ◐ - фаза на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ + фаза на основі п'ятишарового $Ca_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ + фаза зі структурою перовськіту; ◑ - фаза на основі п'ятишарового $Ca_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ + фаза на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ + фаза з структурою перовськіту; ⊗ - фаза на основі п'ятишарового $Ca_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ + домішка фази на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ + домішка фази зі структурою перовськіту; ○ - п'ятишарова фаза $Ca_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO$).

В обох досліджуваних системах в усьому діапазоні співвідношень металів ($0 \leq x \leq 1$) первинні безкарбонатні продукти послідовної термообробки СОГК мають однотипний фазовий склад і містять основну фазу зі структурою кубічного перовськіту і фазу на основі La_2O_3 (рис. 2.2, 2.3). Аналіз фазового складу первинного кристалічного продукту, величин параметрів елементарних комірок фаз зі структурою перовськіту, співвідношень металів в шихті СОГК, а також закономірностей заповнення кристалографічних позицій в структурі перовськіту [2] дозволили авторам роботи [8] зробити висновок, що фаза зі

структурою перовськіту являє собою твердий розчин складу $A_{1-x}^{II}La_{2,66+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{15}$ з вакансіями в А-позиції структури перовськіту ($A_{0,73}\square_{0,27}Ti_{(5-x)/5}Fe_{x/5}O_3$). Процес її утворення відображений на схемі 11 рівнянням (3.30).

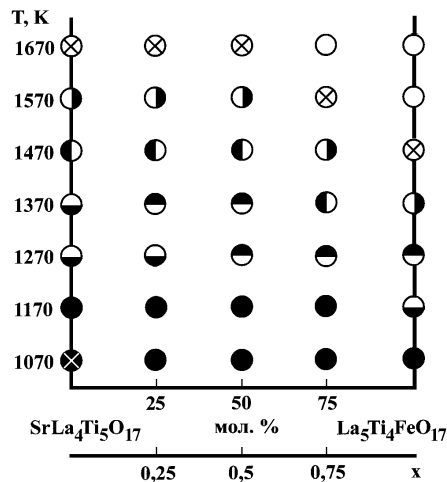
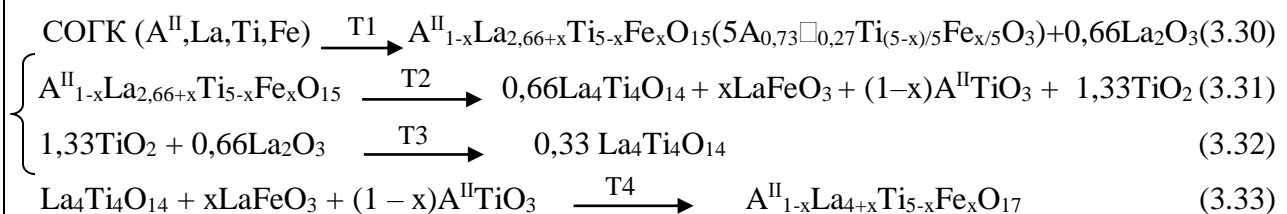


Рис. 2.3. Фазовий склад кристалічних продуктів послідовної ($\tau = 2$ години) ізотермічної термообробки шихти СОГК зі співвідношеннями Sr : La : Ti : Fe = $(1 - x) : (4 + x) : (5 - x) : x$ (⊗ - оксикарбонати лантану; ● - фаза зі структурою дефектного перовськіту + фаза на основі La_2O_3 ; ◐ - фаза зі структурою перовськіту + фаза на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$; ◑ - фаза на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ + фаза зі структурою перовськіту; ◒ - фаза на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ + на основі п'ятишарового $Sr_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ + фаза зі структурою перовськіту; ◓ - фаза на основі п'ятишарового $Sr_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ + фаза на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ + фаза зі структурою перовськіту; ⊗ - фаза на основі п'ятишарового $Sr_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ + домішка фази на основі чотиришарового $La_4Ti_4O_{14}$ + домішка фази зі структурою перовськіту; ○ - п'ятишарова фаза $Sr_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$).

СХЕМА 11.



Примітка - числові значення температурних інтервалів фазових перетворень (T1, T2, T3, T4) наведені в таблиці 2.5.

Таблиця 2.5.

Температурні інтервали фазових перетворень при послідовній термообробці шихти СОГК $A^{II}(\text{Ca}, \text{Sr}), \text{La}, \text{Ti}, \text{Fe}$ з співвідношенням

$$A^{II} : \text{La} : \text{Ti} : \text{Fe} = (1 - x) : (4 + x) : (5 - x) : x.$$

| x | $A^{II} = \text{Ca}$ | | | |
|---------------|----------------------|--------------|--------------|---------|
| | T(1), К | T(2), К | T(3), К | T(4), К |
| $x = 0$ [7,8] | 1070<T<1470 | 1370К<T<1570 | 1370К<T<1570 | T>1470 |
| $x = 0,25$ | 1070≤T<1270 | 1170К<T<1470 | 1170К<T<1470 | T>1370 |
| $x = 0,5$ | 1070≤T<1270 | 1170К<T<1370 | 1170К<T<1370 | T>1270 |
| $x = 0,75$ | 1070≤T<1170 | 1070К<T<1370 | 1070К<T<1370 | T>1270 |
| $x = 1$ | 970<T<1170 | 1070К<T<1370 | 1070К<T<1370 | T>1270 |
| x | $A^{II} = \text{Sr}$ | | | |
| | T(1) | T(2) | T(3) | T(4) |
| $x = 0$ [6,8] | 1070≤T<1270 | 1170<T<1470 | 1170<T<1470 | T>1370 |
| $x = 0,25$ | 1070≤T<1270 | 1170<T<1470 | 1170<T<1470 | T>1370 |
| $x = 0,5$ | 1070≤T<1270 | 1170<T<1470 | 1170<T<1470 | T>1370 |
| $x = 0,75$ | 1070≤T<1270 | 1170<T<1370 | 1170<T<1370 | T>1270 |
| $x = 1$ | 970<T<1170 | 1070<T<1370 | 1070<T<1370 | T>1270 |

Як видно з рис. 2.2, 2.3, введення до складу СОГК заліза дещо знижує (~100К) температуру початку утворення первинного безкарбонатного продукту. Термостійкість первинних кристалічних фаз $A^{II}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$ (щонайменше 1070 К у випадку $x = 1$) перевищує стійкість дефектного перовськіту $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$, зростає зі збільшенням вмісту в вихідній шихті СОГК лужноземельного металу та титану (зменшенням x) і досягає максимального значення (> 1370К) при $A^{II} = \text{Ca}$ і $x = 0$ (рис. 2.2, 2.3). Як вказано в роботах [2,3], утворення твердих розчинів в системах $A^{II}\text{TiO}_3 - \text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) стабілізує структуру дефектного перовськіту за рахунок зменшення числа вакансій. Очевидно, саме це і обумовлює особливості термічної поведінки дефектних фаз $A^{II}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$, оскільки їх можна розглядати як твердий розчин, що складається з 80 мол. % $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ і 20 мол. % $A^{II}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

Термообробка первинного кристалічного продукту при температурах, які перевищують межу його термостійкості, приводить до зникнення оксиду лантану та появи фази з чотиришаровою перовськітною структурою. Параметри елементарної комірки цієї фази близькі до таких для чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ і практично постійні в усьому концентраційному ($0 \leq x \leq 1$) та температурному інтервалах її існування. Такі фазові перетворення (рис. 2.2, 2.3) дали авторам роботи [8] підстави для висновку, що утворення чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ при послідовній термообробці шихти СОГК відбувається як шляхом розкладу дефектних перовськітних фаз $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{2,66+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{15}$ ($A^{\text{II}}_{0,73}\square_{0,27}\text{Ti}_{(5-x)/5}\text{Fe}_{x/5}\text{O}_3$) (реакція 3.31), так і шляхом взаємодії вільного La_2O_3 з утвореним за реакцією 3.31 діоксидом титану (реакція 3.32).

При подальшому підвищенні температури послідовної термообробки двофазних (фаза на основі чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ + фаза зі структурою перовськіту) зразків фіксується поява найбільш сильних відбиттів п'ятишарової фази $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$, а її вміст у зразках із збільшенням температури термообробки поступово зростає. Одночасно відбувається зменшення вмісту фази на основі чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ та фази зі структурою перовськіту. Одержані в [8] дані вказують на те, що безпосереднє утворення п'ятишарових фаз $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ ($0 < x < 1$) у відбувається за реакцією 3.33 шляхом гетерогенної твердофазної взаємодії між чотиришаровим $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ та перовськітами LaFeO_3 і $A^{\text{II}}\text{TiO}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$), які утворилися за реакцією 3.31.

Аналіз значень температур утворення п'ятишарових перовськітів в досліджуваних системах показує, що збільшення вмісту атомів заліза у B -позиції фаз $A^{\text{II}}_{1-x}\text{La}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$ приводить до зниження як температур початку їх утворення, так і температур повного завершення їх синтезу. Це свідчить про вищу (в порівнянні з $A^{\text{II}}\text{TiO}_3$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$)) реакційну здатність LaFeO_3 при "дорошуванні" числа шарів октаедрів BO_6 в чотиришаровій структурі сполук типу $A_nB_n\text{O}_{3n+2}$ (реакція 3.33).

Слід відзначити, що одержання бездомішкових зразків п'ятишарових перовськітів $Sr_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ з $x = 0, 0,25, 0,5$ шляхом послідовної термообробки шихти СОГК можливе лише при величинах кінцевої температури прожарювання $T(4)$ більших 1670 К (рис. 2.3), в той час як при „ударному” режимі термообробки шихти СОГК повнота синтезу зазначених фаз вже при 1670 К дорівнює 100%.

„Ударний” режим термообробки зневодненої шихти СОГК Ca, Sr, La, Ti, Fe з меншою (1270 – 1570 К) кінцевою температурою прожарювання призводить до одержання неоднотипних зразків, до складу яких входять п'ятишарові та чотиришарові фази та фаза зі структурою перовськіту. Це свідчить про однотипність механізму утворення п'ятишарових фаз $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ при послідовному та “ударному” режимах термообробки шихти СОГК.

На думку [8], при застосуванні „ударного” режиму термообробки шихти СОГК відбувається одночасне протікання як вищеописаних процесів утворення проміжних кристалічних продуктів, так і процесів синтезу із них власне п'ятишарових фаз $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$. За таких умов стає неможливим утворення значних кількостей чотиришарових фаз та фаз зі структурою типу перовськіту, в результаті чого повнота проходження твердофазної гетерогенної реакції (3.33) досягається при менших температурах термообробки ніж при послідовному режимі термообробки шихти СОГК.

Таким чином, в роботах [3,4,6-11] визначені умови одержання і встановлені особливості хімічного синтезу із систем СОГК, СОГО та СОГ ряду індивідуальних п'ятишарових перовськітів типу $A_nB_nO_{3n+2}$, а саме: $Sr_5TiNb_4O_{17}$, $Ca_5TiNb_4O_{17}$, $SrLa_4Ti_5O_{17}$, $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$), а також п'ятишарових твердих розчинів $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ та $A^{II}_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$).

Встановлено, що на відміну від тонкоблокової шаруватої структури, процес формування кристалічної п'ятишарової структури перовськітів типу $A_5B_5O_{17}$ відбувається поступово, лише за двостадійним механізмом і включає стадію утворення та стадію розкладу або твердофазної взаємодії проміжних

кристалічних продуктів, склад яких, як і послідовність їх фазових перетворень, визначаються хімічною природою осаджувача. Показано, що формування п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$ відбувається за одним із трьох способів: заповнення катіонних вакансій і перебудова катіондефіцитної шаруватої структури сполуки $A_nB_{n-1}O_{3n}$ в п'ятишарову структуру $A_nB_nO_{3n+2}$ (синтез $Sr_5TiNb_4O_{17}$ із СОГК); “дорощування” перовськітом ABO_3 п'ятого шару октаєдрів BO_6 в чотирьохшарових блоках сполук $A_4B_4O_{14}$ (синтез $Ca_5TiNb_4O_{17}$, $SrLa_4Ti_5O_{17}$, $La_5Ti_4FeO_{17}$ із СОГК та СОГО); упорядкування вакансій в структурі дефектного перовськіту $A_{1-x}B_{1-x}O_3$ з її розбивкою на п'ятишарові перовськітні блоки (синтез $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ($Ln = Pr, Nd$), $La_{5-x}Sm_xTi_4FeO_{17}$ із СОГ).

2.2 Ізоморфне заміщення атомів у п'ятишаровій структурі перовськітів $A_5B_5O_{17}$.

Обмежене число відомих п'ятишарових перовськітів типу $A_5B_5O_{17}$, а на сьогодні це лише сполуки складу $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Pb, Cd$, $Ln = La, Pr, Nd$), $NaA^{II}_4Nb_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$), $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$), $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$, $B^{III} = Fe, Ga, Cr, Al$) [1-3,12,13], а також відсутність вивічених критеріїв існування їх кристалічної структури, не давали змоги повною мірою проаналізувати взаємозв'язки між складом, властивостями та особливостями їх будови і вирішити питання цілеспрямованого пошуку нових представників цієї групи сполук.

Одним із шляхів збільшення числа представників гомологічного ряду $A_nB_nO_{3n+2}$ є ізоморфне заміщення атомів в різних кристалографічних позиціях шаруватої структури на інші атоми з близькими йонними радіусами, поляризаційними властивостями, потенціалами йонізації та ін. На сьогодні майже всі значення меж існування твердих розчинів із шаруватою структурою встановлені лише для фаз на основі тонкоблочних [3] ($n = 2 - 4$) перовськітів типу $A_nB_nO_{3n+2}$, що робить дослідження ізоморфної ємності товстоблокових ($n \geq 5$) представників цього ряду сполук безсумнівно актуальними.

Метою ряду наведених в цьому підрозділі досліджень являлось визначення та аналіз умов і меж різних типів ізоморфних заміщень, як в *A*- так і у *B*-позиціях п'ятишарових перовськітів типу $A_5B_5O_{17}$, виявлення основних факторів, які визначають стабільність їх шаруватої структури та з'ясування області існування усього гомологічного ряду сполук і фаз типу $A_5B_5O_{17}$.

2.2.1. Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у п'ятишаровому перовськіті $CaLn_4Ti_5O_{17}$ по типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$).

Полікристалічні зразки $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ синтезували в роботі [14] шляхом термообробки (1670 К, 2 години) шихти СОГК. Використання авторами цієї роботи саме такого режиму синтезу ґрунтувалось на аналізі даних, що до механізмів утворення п'ятишарових перовськітів $CaLn_4Ti_5O_{17}$ із шихти СОГК [7] і обумовлено тим, що в таких умовах термообробки зразків шихти СОГК досягається повнота взаємодії компонентів. Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків показав, що в досліджуваних системах $CaLn_4Ti_5O_{17} - CaLn^I_4Ti_5O_{17}$ утворюються два типи фазових областей [14], які містять шаруваті перовськітні фази: область фаз із шаруватою структурою та багатофазна область, яка складається, в основному з фаз із шаруватою структурою та фаз із структурою типу пірохлору.

Дифрактограми $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb$) з шаруватою структурою подібні таким для $CaLa_4Ti_5O_{17}$ і проіндексовані в [14] у ромбічній сингонії. На них присутні такі типи рефлексів: hkl та $0kl$ – будь-які, $h0l$ із $h + l = 2n$, $hk0$ із $h + k = 2n$ і $h00$, $0k0$, $00l$ із $h, k, l = 2n$. Зафіксований закон погасання вказує на належність п'ятишарової структури фаз $CaLa_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ до однієї з можливих просторових груп: центросиметричної $Pm\bar{m}n$ або до полярної просторової групи $P2nn$.

Результати індексування дифрактограм сполук $CaPr_4Ti_5O_{17}$, $CaNd_4Ti_5O_{17}$ та фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = Pr, Nd, Ln^I = Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) показали, що на відміну від ромбічного $CaLa_4Ti_5O_{17}$, їх п'ятишарова структура належить до

моноклінної сингонії [14], а систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук та фаз на їх основі (наявність відбиттів з hkl , $0kl$, $h0l$ – будь-якими, $hk0$, $0k0$ із $k = 2n$, $00l$ із $l = 2n$) відповідає центросиметричній моноклінній просторовій групі $P2_1/b$.

В таблиці 2.6 наведені величини меж ізоморфного заміщення та мінімальні значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ для п'ятишарових фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, які визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей $V_{ел.ком.} = f(x)$. Оскільки обидві (ромбічна і моноклінна) установки п'ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є взаємозв'язаними ($a_m = 2a_p$, $b_m = b_p/\sin \gamma$, $c_m = c_p$), аналіз залежностей $V_{ел.ком.} = f(x)$ в системах $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ здійснений авторами [14] з використанням єдиної моноклінної (пр. гр. $P2_1/b$) установки всіх зразків. Лінійний характер зміни параметрів та об'ємів елементарних комірок п'ятишарових перовськітів $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ дали авторам [14] підстави розглядати їх як ряди твердих розчинів, що неперервні в системах $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$, $Ln^I = Pr, Nd$) та обмежені в системах $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$, $Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb$).

Проведений в роботі [14] аналіз показав, що розміри областей твердих розчинів п'ятишарових $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ визначаються величинами йонних радіусів атомів РЗЕ. Зокрема, максимальний ступінь заміщення (x) зменшується з ростом порядкового номера Ln ($La-Ln^I > Pr-Ln^I > Nd-Ln^I$) і обернено пропорційний різниці у величинах кристалічних йонних радіусів Ln (La, Pr, Nd) і Ln^I ($Sm - Yb$) (табл. 2.6). Мінімальна величина $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ для п'ятишарових фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ не залежить від типу атомів Ln^I і становить $1,95(1) - 1,96(1)$ для $Ln = La$ та Pr , а для фаз $CaNd_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ значення величин $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ практично не змінюються і дорівнюють $1,92(1)$ (табл. 2.6). Слід відзначити, що наявність двох різних мінімальних значень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ (одне для $Ln = La, Pr$, інше для $Ln = Nd$), які не перекриваються одне з одним, зафіксовано раніше також і для чотиришарових фаз $Ln_{4-x}Ln^I_xTi_4O_{14}$ [3].

Таблиця 2.6.

Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ для п'ятишарових фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ [14].

| Ln | Ln ^I | CaLn _{4-x} Ln ^I _x Ti ₅ O ₁₇ | | |
|----|-----------------|--|---|---|
| | | x | Інтервал значень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ | Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ |
| La | - | $x = 0$ | 2,02 | 2,02 |
| | Pr | $0 \leq x \leq 4$ | $1,98 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,02$ | - |
| | Nd | $0 \leq x \leq 4$ | $1,92 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,02$ | - |
| | Sm | $0 \leq x \leq 2,25$ | $1,95 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,02$ | 1,96(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 1,2$ | $1,97 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,02$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 1,1$ | $1,97 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,02$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,75$ | $1,97 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 2,02$ | |
| Pr | - | $x = 0$ | 1,98 | 1,98 |
| | Nd | $0 \leq x \leq 4$ | $1,92 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1,98$ | - |
| | Sm | $0 \leq x \leq 1,6$ | $1,94 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1,98$ | 1,95(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 0,94$ | $1,95 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1,98$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,7$ | $1,95 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1,98$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,45$ | $1,95 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} \leq 1,98$ | |
| Nd | - | $x = 0$ | 1,92 | 1,92 |
| | Sm | $0 \leq x \leq 0,75$ | $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,92$ | 1,92(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 0,5$ | $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,92$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,5$ | $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,92$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,25$ | $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,92$ | |

Примітка. В [14] використана система кристалічних йонних радіусів [15].

Необхідно відмітити досить суттєве зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій структурі при переході від $CaLa_4Ti_5O_{17}$ до $CaNd_4Ti_5O_{17}$ (табл. 2.6). Так, для фаз $CaNd_{4-x}Sm^I_xTi_5O_{17}$ межа існування п'ятишарової структури становить $x \leq 0,75$, що в три рази менше відповідного значення для фаз $CaLa_{4-x}Sm^I_xTi_5O_{17}$ ($x \leq 2,25$), хоча відносна різниця у величинах кристалічних йонних радіусів неодиму і самарію складає лише 2,1% і значно менша різниці у величинах кристалічних йонних радіусів для пари лантан – самарій (8%).

Одержані авторами [14] результати вказують також на неможливість одержання в умовах звичайного тиску п'ятишарових сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з $\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$, оскільки для них величини співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}}$ менші мінімально можливого значення для п'ятишарових $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (1,92(1)).

2.2.2 Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у п'ятишаровому перовськіті $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^I = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$).

Одержання полікристалічних зразків складу $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ проводилось шляхом термообробки СОГК Sr РЗЕ та Ti в умовах, які забезпечували повноту їх взаємодії (1670 К і часі витримки 2 години) [6]. Дані рентгенофазового аналізу зразків показали однотипність фазових областей як у Sr- так і у Ca-вмісних титанатах загального складу $A^{II}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$) [16]. Так, у системах $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ утворюються такі ж дві фазові області, як і у відповідних $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ системах, а саме: область п'ятишарових фаз та неодноразна область, яка, в основному, складається із фаз із п'ятишаровою структурою та фаз із структурою типу пірохлору.

Рентгенограми п'ятишарових фаз $\text{SrLa}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln}^I = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) є близькими до рентгенограм ромбічного $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і індексуються як у ромбічній установці (можливі просторові групи: центросиметрична $Pmnn = D_{2h}^{12}$, або полярна $P2nn = C_{2v}^{10}$), так і у моноклінній установці (пр. гр. $P2_1/b$). П'ятишарова структура як фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^I = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$), так і вихідних індивідуальних сполук $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{SrNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, належать до моноклінної сингонії, а систематика їх погасань вказує на належність їх кристалічної структури до центросиметричної моноклінної просторової групи $P2_1/b$ [16].

Враховуючи взаємозв'язаність обох (ромбічної та моноклінної) кристалографічних установок п'ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, аналіз залежностей $V_{\text{ел. ком.}} = f(x)$ в системах $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ здійснений авторами

роботи [16] з використанням єдиної моноклінної (пр. гр. $P2_1/b$) установки всіх зразків. Величини меж ізовалентного заміщення для п'ятишарових фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, що визначені за результатами рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей $V_{\text{ел. ком.}} = f(x)$, а також мінімальні значення співвідношень $\bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}}$ вказаних фаз наведені у табл. 2.7.

Таблиця 2.7.

Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення $\bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}}$ для п'ятишарових фаз $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [16].

| Ln | Ln ^I | X | Інтервал значень $\bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}}$ | Мінімальне значення $\bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}}$ |
|----|-----------------|----------------------|---|--|
| La | - | $x = 0$ | 2,05 | 2,05 |
| | Pr | $0 \leq x \leq 4$ | $2,01 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,05$ | - |
| | Nd | $0 \leq x \leq 4$ | $1,95 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,05$ | - |
| | Sm | $0 \leq x \leq 1,6$ | $2,00 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,05$ | 2,01(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 0,9$ | $2,01 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,05$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,8$ | $2,01 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,05$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,55$ | $2,01 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,05$ | |
| Pr | - | $x = 0$ | 2,01 | 2,01 |
| | Nd | $0 \leq x \leq 4$ | $1,95 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,01$ | - |
| | Sm | $0 \leq x \leq 0,95$ | $1,98 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,01$ | 1,99(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 0,55$ | $1,99 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,01$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,45$ | $1,99 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,01$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,3$ | $1,99 \leq \bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} \leq 2,01$ | |
| Nd | - | $x = 0$ | 1,95 | 1,95 |
| | Sm | $0 \leq x \leq 0,45$ | $\bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} = 1,95$ | 1,95(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 0,3$ | $\bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} = 1,95$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,25$ | $\bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} = 1,94$ | |
| | Yb | $0 \leq x < 0,25$ | $\bar{R}_{\text{A}_{XII}}/R_{\text{Ti}_{VI}} = 1,94$ | |

Ступінь заміщення атомів Ln в п'ятишарових твердих розчинах $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ визначається величинами йонних радіусів атомів РЗЕ. Він зменшується з ростом порядкового номера Ln і обернено пропорційний різниці у величинах кристалічних йонних радіусів Ln (La, Pr, Nd) і Ln^I (Sm - Yb)

(табл. 2.7). Мінімальні значення співвідношень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ для п'ятишарових фаз $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ не залежать від типу атомів Ln^I і близькі для $Ln = La, Pr$ (2,01(1) та 1,99(1) відповідно), а для фаз $SrNd_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ значення співвідношень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ складають 1,95(1) (табл. 2.7).

Характер залежностей періодів елементарних комірок фаз $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ з п'ятишаровою структурою від складу відповідає закону Вегарда, тому автори [16] віднесли їх до рядів твердих розчинів, що неперервні в системах $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd$) та обмежені в системах $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb$).

Відмінність мінімальних значень $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ (одне для $Ln = La, Pr$ та друге для $Ln = Nd$), які не перекриваються одне з одним, подібна тій, що зафіксована в п'ятишарових титанатах складу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ [14] та чотиришарових фазах $Ln_{4-x}Ln^I_xTi_4O_{14}$ [3]. Аналіз одержаних даних про умови існування п'ятишарових фаз $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ дозволяє зробити висновок, що крайнім членом ряду індивідуальних п'ятишарових перовськітів типу $SrLn_4Ti_5O_{17}$ є $SrNd_4Ti_5O_{17}$ з $\bar{R}_{Nd_{XII}}/R_{Ti_{VI}} = 1,95$, оскільки для $SrLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = Sm - Lu$) величина співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/R_{Ti_{VI}}$ не перевищує значення 1,92 і є меншою мінімально можливою для п'ятишарових фаз $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (1,95(1) (табл. 2.7)). Підтвердженням цього висновку є, також, негативні спроби різних авторів [12] синтезувати п'ятишарові $SrLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = Sm - Lu$).

Як і для кальційвмісних фаз складу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ (табл. 2.6), для відповідних стронційвмісних фаз $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ має місце досить значне зменшення меж ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій структурі при переході від $SrLa_4Ti_5O_{17}$ до $SrNd_4Ti_5O_{17}$, та відсутність повного ізоморфізму для твердих розчинів $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ при величинах ΔR ($Ln - Ln^I$) $\ll 15\%$ і близьких інших характеристиках (природа хімічного зв'язку, потенціал йонізації, поляризаційні властивості) атомів Ln і Ln^I (табл. 2.7) [16].

Слід також зазначити, що для РЗЕ-вмісних сполук типу $LnBO_3$ із структурою типу перовськіту характерно утворення неперервних рядів твердих

розчинів при будь яких комбінаціях атомів РЗЕ [2]. Така відмінність у характері ізоморфізму п'ятишарових РЗЕ-вмісних перовськітів та фаз із структурою типу перовськіту на думку авторів [16] обумовлена, очевидно, значно більш складною (в порівнянні із структурою типу перовськіту) будовою шаруватої структури сполук і фаз типу $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$). Іншою, можливою причиною відсутності повного ізоморфізму для $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ та $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ може бути структурний фактор, а саме - нестатистичний розподіл атомів Ln і Ln^I в перовськітних блоках зазначених фаз.

2.2.3 Умови ізовалентного заміщення атомів РЗЕ у п'ятишаровому перовськіті $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ по типу $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$).

Наявність в системі $Ln_5Ti_4FeO_{17} - Ln^I_5Ti_4FeO_{17}$ різновалентних атомів у В-позиції обумовила особливий інтерес до вивчення можливості ізоморфізму по типу $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$. ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$), оскільки від фаз такого складу можна очікувати цікавих фізичних властивостей. Аналіз даних, що до умов ізовалентного заміщення у вищеописаних системах $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ по типу $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) [14,16] дозволив припустити авторам роботи [17] існування різних типів фазових областей і у подібній їм системі $Ln_5Ti_4FeO_{17} - Ln^I_5Ti_4FeO_{17}$. Для встановлення істинності такого припущення авторами [17] було отримано та проведено рентгенофазовий аналіз полікристалічних зразків загального складу $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$. Їх синтез здійснювався шляхом термообробки сумісноосаджених гідроксидів. Оптимальні, тобто ті що гарантують повноту взаємодії, утворення однофазних зразків, умови термообробки (температура - 1570 К, час витримки - 2 години) підібрані на основі результатів досліджень механізмів утворення п'ятишарових залізовмісних титанатів [7].

Результати рентгенофазового аналізу дійсно підтвердили наявність в системах $Ln_5Ti_4FeO_{17} - Ln^I_5Ti_4FeO_{17}$ двох типів фазових областей: однофазної

області із п'ятишаровою перовськітною структурою і багатофазної області [17]. Фазовий склад багатофазної області подібний таким для систем $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17} - A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) [14,16] і складається, в основному, із фази із п'ятишарової структури та фази із структурою типу пірохлору. Крім такої подібності у типі та складі фазових областей, в системах $Ln_5Ti_4FeO_{17} - Ln^I_5Ti_4FeO_{17}$, як і у вищезгаданих системах, має місце зміна типу сингонії при зменшенні розміру атомів РЗЕ: ромбічні $La_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ (можливі просторові групи: центросиметрична $Pm\bar{m}n = D_{2h}^{12}$, або полярна $P2nn = C_{2v}^{10}$) - моноклінні $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = Pr, Nd$, центросиметрична просторова група $P2_1/b$) [17].

Границі областей існування п'ятишарових фаз $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ визначені в [17] за допомогою рентгенофазового аналізу та уточнені із залежностей $V_{ел..ком.} = f(x)$ (табл. 2.8) Обрахунок проводився з використанням моноклінної (пр. гр. $P2_1/b$) установки всіх зразків.

Значення об'ємів елементарних комірок п'ятишарових фаз $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ підлягають закону Вегарда, що дало підстави розглядати системи $La_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = Pr, Nd$) та $Pr_{5-x}Nd_xTi_4FeO_{17}$ як ряди твердих розчинів з досконалим, а системи $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Sm, Gd, Dy, Yb$) з недосконалим ізоморфізмом[17].

Як видно з табл. 2.8, область існування п'ятишарових фаз $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) зменшується пропорційно зменшенню йонного радіусу Ln . В межах кожної із цих трьох систем заміщення атомів Ln на Ln^I також призводить до зменшення величини (x), що обумовлено ростом різниці між величинами кристалічних йонних радіусів Ln (La, Pr, Nd) і Ln^I ($Sm - Yb$) наслідком чого є збільшення стеричних перешкод при реалізації фаз із шаруватою структурою.

Гранично допустимі значення величин $\bar{R}_{Ln_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$, тобто ті при яких п'ятишарова структура фаз $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ще стабільна, не залежать від типу атомів Ln^I ($Sm - Yb$) і близькі у випадку $Ln = La, Pr$ (1,935(5) та 1,92 відповідно), найменше ж значення $\bar{R}_{Ln_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ зафіксовано для фаз

$\text{Nd}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ (1,87) і воно виявилось лише трохи меншим значення для $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ (1,88). Слід зазначити, що подібно до інших п'ятишарових перовськітів $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$), в умовах звичайного тиску крайнім членом ряду індивідуальних залізовмісних титанатів складу $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ є його неодимовий представник - $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$, оскільки для $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Lu}$) величина співвідношення $\bar{R}_{\text{Ln}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} < 1,84$, тобто є меншою мінімально можливою для п'ятишарових фаз $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ (1,87 (табл. 2.8)). Додатковим підтвердженням цього висновку є, невдалі спроби синтезу п'ятишарового $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ [12].

Таблиця 2.8.

Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$ для п'ятишарових фаз $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ [17].

| Ln | Ln ^I | $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ | | |
|----|-----------------|--|--|---|
| | | x | Інтервал значень $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$ | Мінімальне значення $\bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}}$ |
| La | - | $x = 0$ | 2,00 | 2,00 |
| | Pr | $0 \leq x \leq 5$ | $1,95 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 2,00$ | - |
| | Nd | $0 \leq x \leq 5$ | $1,88 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 2,00$ | - |
| | Sm | $0 \leq x \leq 2,35$ | $1,93 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 2,00$ | 1,935(5) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 1,5$ | $1,94 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 2,00$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 1,3$ | $1,93 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 2,00$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,9$ | $1,94 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 2,00$ | |
| Pr | - | $x = 0$ | 1,95 | 1,95 |
| | Nd | $0 \leq x \leq 5$ | $1,88 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,95$ | - |
| | Sm | $0 \leq x \leq 1,5$ | $1,92 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,95$ | 1,92 |
| | Gd | $0 \leq x \leq 1,2$ | $1,92 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,95$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,75$ | $1,92 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,95$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,55$ | $1,92 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,95$ | |
| Nd | - | $x = 0$ | 1,88 | 1,88 |
| | Sm | $0 \leq x \leq 1,1$ | $1,87 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,88$ | 1,870 |
| | Gd | $0 \leq x \leq 0,8$ | $1,87 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,88$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,55$ | $1,87 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,88$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,35$ | $1,87 \leq \bar{R}_{\text{A}_{\text{XII}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,88$ | |

В цілому реалізація ізовалентнозаміщених фаз типу $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$; $\text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm} - \text{Yb}$) можлива за умови $2,00 \leq \bar{R}_{\text{Ln}_{\text{III}}}/\bar{R}_{\text{B}_{\text{VI}}} \leq 1,87$. Автори роботи [17] припустили, що встановлена обмеженість в існуванні твердих розчинів $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ із п'ятишаровою структурою обумовлена характером розподілу атомів РЗЕ, і не зважаючи на близькі значення потенціалів йонізації, подібність поляризаційних властивостей та однакову природу хімічних зв'язків атомів Ln і Ln^{I} саме роль структурного фактору являється визначальною.

2.2.4 Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів у п'ятишарових перовськітах $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Одержані результати дослідження областей існування твердих розчинів типу $A^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) [14,16], показали наявність в системах $A^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}^{\text{I}}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}$) безперервних рядів твердих розчинів. Оскільки йони Ca^{2+} та Sr^{2+} за розмірами відносно незначно відрізняються лише на 7% (значення величин кристалічних йонних радіусів Ca^{2+} та Sr^{2+} складають відповідно 0,148 та 0,158 нм [15]), мають однаковий характер зв'язків і тип оксигенного координаційного оточення, то на думку [18] від заміщення $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$ в системах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), можна було б очікувати утворення безперервних рядів твердих розчинів.

Для перевірки висунутого припущення авторами роботи [18] були синтезовані полікристалічні зразки $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ з $0 < x < 1$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$), а їх отримання проводили шляхом термообробки (1670 К, 2 години) сумісноосаджених гідроксокарбонатів. Застосування саме такого режиму термообробки гарантує одержання однофазних шаруватих перовськітів $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [14,16]. Результати рентгенографічного дослідження синтезованих зразків засвідчили існування в усіх досліджуваних системах необмеженої області п'ятишарових фаз [18]. Дифрактограми $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($0 < x < 1$)

аналогічні таким для $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і проіндексовані в [18] у ромбічній сингонії. Систематика погасань на дифрактограмах фаз $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ вказує на належність їх п'ятишарової структури до центросиметричної просторової групи $Pm\bar{m}n$ (структурний тип $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$) або до полярної просторової групи $P2nn$ (структурний тип $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$). Результати індексування відбиттів на дифрактограм фаз $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Nd}$) показали, що на відміну від ромбічних $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, їх п'ятишарова структура належить до моноклінної сингонії, а систематичні погасання, що спостерігаються на їх дифрактограмах відповідають центросиметричній моноклінній просторовій групі $P2_1/b$ [18]. Лінійний характер залежностей параметрів і об'ємів моноклінних елементарних комірок фаз $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) від ступеня заміщення атомів кальцію дозволив авторам роботи [18] інтерпретувати ці фази як неперервні ряди твердих розчинів із п'ятишаровою структурою

2.2.5 Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів у п'ятишарових перовськітах $A^{II}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ по типу $A^{II}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$).

Безумовний інтерес становило встановлення верхньої межі (максимального значення співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$) існування п'ятишарових перовськітів загального складу $A_5B_5O_{17}$, яке було здійснено в роботі [18] шляхом визначення умов ізоморфного заміщення атомів Ca і Sr в п'ятишарових перовськітах $A^{II}\text{LnTi}_5\text{O}_{17}$ на більші за розміром атоми барію. Істотна різниця у розмірах атомів A^{II} і Ba ($\Delta R(\text{Ca} \rightarrow \text{Ba}) = 18\%$, $\Delta R(\text{Sr} \rightarrow \text{Ba}) = 11\%$) дозволяла припустити низький ступінь досконалості ізоморфізму в системах $A^{II}_{1-x}\text{Ba}_x\text{LnTi}_5\text{O}_{17}$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Для підтвердження цього припущення та встановлення величин ступеня заміщення (x) у вищенаведених системах, були синтезовані барійвмісні зразки валового складу $A^{II}_{1-x}\text{Ba}_x\text{LnTi}_5\text{O}_{17}$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (умови їх синтезу та термообробки аналогічні таким для вихідних сполук $A^{II}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$)) та проведено їх рентгенофазовий аналіз [18]. Його

результати підтвердили утворення майже в усіх випадках дуже обмежених рядів п'ятишарових твердих розчинів (табл. 2.9).

Таблиця 2.9.

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків твердих розчинів систем $A^{II}_{1-x}Ba_xLn_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$) [18].

| Валовий склад | Фазовий склад |
|--|---|
| $Ca_{0,75}Ba_{0,25}La_4Ti_5O_{17}$ | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 5$ |
| $Ca_{0,5}Ba_{0,5}La_4Ti_5O_{17}$ | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу перовськіту |
| $Ca_{0,25}Ba_{0,75}La_4Ti_5O_{17}$ | |
| $Sr_{0,75}Ba_{0,25}La_4Ti_5O_{17}$ | Фаза типу A_4BO_{14} з $n = 4$ + фаза зі структурою типу перовськіту + сліди фази типу $A_5B_5O_{17}$ з $n = 5$ |
| $Sr_{0,5}Ba_{0,5}La_4Ti_5O_{17}$ | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою типу перовськіту |
| $Sr_{0,25}Ba_{0,75}La_4Ti_5O_{17}$ | |
| $A^{II}_{0,75}Ba_{0,25}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd$) | |

Найбільша ступінь заміщення зафіксована в п'ятишаровій структурі фаз $Ca_{1-x}Ba_xLa_4Ti_5O_{17}$ і знаходиться в інтервалі $0,25 < x \ll 0,5$. Більш точне її визначення було значно ускладнено близькістю дифрактограм п'яти-, чотиришарових та перовськітних фаз. Зразок валового складу $Sr_{0,75}Ba_{0,25}La_4Ti_5O_{17}$ містить лише сліди п'ятишарової фази, а переважаючими в ньому є фази із чотиришаровою структурою і структурою перовськіту. Відсутність хоча б слідів п'ятишарових фаз у зразках валового складу $A^{II}_{0,75}Ba_{0,25}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd$) обумовлена, на думку авторів роботи [18], суттєвим зростанням різниці між величинами йонних радіусів атому барію та атомами празеодиму та неодиму і неможливістю входження великих атомів барію в кубооктаедричні пустоти п'ятишарової структури $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd$), які значно менші за розмірами, ніж такі в п'ятишарових $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$).

Досі найбільшим значенням величини співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ серед п'ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ вважалось 2,07 (сполука $La_5Ti_4AlO_{17}$) [19].

Одержані в роботі [18] дані щодо меж ізоморфного заміщення в структурі фаз типу $A^{II}_{1-x}Ba_xLn_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$) свідчать про те, що воно є максимально можливим для п'ятишарових сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$.

2.2.6 Умови ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів у п'ятишарових перовськітах $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$).

Як показано в [12,13,20-22], навіть часткова заміна в A -позиції чотиришарових ніобатів і танталатів лужноземельних металів $A^{II}_4B^V_4O_{14}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ba, B^V = Nb, Ta$) атомів одного лужноземельного елемента на атоми іншого лужноземельного елемента досить суттєво впливає на електрофізичні характеристики та температури фазових переходів одержуваних твердих розчинів. Цей факт обумовив актуальність дослідження умов ізовалентного заміщення атомів лужноземельних металів в п'ятишаровій структурі $A^{II}_5TiNb_4O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$).

Об'єктами дослідження в [4,11] були вибрані системи із такими типами ізоморфних заміщень: $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$, $Ca_{5-x}Ba_xTiNb_4O_{17}$ та $Sr_{5-x}Ba_xTiNb_4O_{17}$. Синтез зразків здійснювався „ударною” термообробкою зневодненої (373 К) рентгеноаморфної шихти сумісноосаджених гідроксокарбонатів при 1670 К впродовж 2 годин. Згідно [4,6] такий режим дозволяє отримувати бездомішковий $Ca_5TiNb_4O_{17}$ та практично чистий $Sr_5TiNb_4O_{17}$.

Рентгенографічне дослідження зразків складу $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 0 - 5$) показало існування в цій системі неперервної області п'ятишарових фаз. Дифрактограми п'ятишарових фаз $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 1 - 4$) близькі до дифрактограм індивідуальних п'ятишарових сполук і добре індексуються в ромбічній сингонії у відповідності з установкою для $Sr_5TiNb_4O_{17}$ [23,24]. Погасання, що спостерігаються на рентгенограмах цих сполук і фаз вказують на належність їх кристалічної структури до однієї з можливих просторових груп: полярної $P2nn$ або ж центросиметричної $Pmnn$ [4,11].

Статистичний аналіз залежностей параметрів елементарних комірок п'ятишарових фаз системи $Ca_5TiNb_4O_{17} - Sr_5TiNb_4O_{17}$ від їх складу вказав на їх

лінійний характер, що відповідає закону Вегарда і дозволив розглядати фази $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($0 < x < 5$) як неперервний ряд твердих розчинів [4,11].

Рентгенофазовий аналіз полікристалічних зразків складу $\text{Ca}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($x \leq 1$) вказав на можливість існування лише дуже вузької області п'ятишарових твердих розчинів. Так, в зразках валового складу $\text{Ca}_{4,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ зафіксовані лише слідові кількості п'ятишарової фази, а домінуючими є фази типу чотиришарового $A_4B_4O_{14}$ і перовськіту (табл. 2.10) [4,11, 25]. В той же час слід зазначити, що величина співвідношення середніх йонних радіусів атомів A - і B -позиції для зразка валового складу $\text{Ca}_{4,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} = 1,93$) далеко не перевищує величину відповідного співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ для п'ятишарового перовськіту $\text{Sr}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ (2,05). Подальше ж збільшення величини (x) в системі $\text{Ca}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ призводить до утворення багатофазних зразків, які в основному складаються з чотиришарових фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ ($n = 4$) та фаз зі структурою типу перовськіту (табл. 2.10).

У зразках валового складу $\text{Sr}_{4,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ взагалі не вдалося зафіксувати навіть слідів фази з п'ятишаровою структурою, а фазовий склад зразків в усьому досліджуваному діапазоні ($x \leq 1$) системи $\text{Sr}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ виявився аналогічним такому для системи $\text{Ca}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($0,25 < x \leq 0,1$) (табл. 2.10).

Таблиця 2.10.

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків очікуваних твердих розчинів систем $A^{\text{II}}_{5-x}\text{Ba}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

| Валовий склад | Фазовий склад |
|--|--|
| $\text{Ca}_{4,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою перовськіту + сліди 'ятишаровою фази типу $A_5B_5O_{17}$ |
| $\text{Sr}_{4,75}\text{Ba}_{0,25}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою перовськіту |
| $A^{\text{II}}_{4,5}\text{Ba}_{0,5}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ | |
| $A^{\text{II}}_{4,25}\text{Ba}_{0,75}\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ | |
| $A^{\text{II}}_4\text{BaTiNb}_4\text{O}_{17}$ | |

2.2.7 Умови подвійного заміщення лужноземельного металу та атомів титану у п'ятишарових перовськітах $A^{II}Ln_5Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$) по типу $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$.

Синтез полікристалічних зразків $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ з $0 < x < 1$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd$), проведено в роботах [8,10] шляхом термообробки (1670 К, 2 години) СОГК.

Дифрактограми фаз $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) з шаруватою структурою аналогічні дифрактограмам ромбічних п'ятишарових сполук $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ та $La_5Ti_4FeO_{17}$, що дозволило авторам [8] зробити висновок про їх ізоструктурність, а систематика погасань відбиттів дозволяє віднести вищенаведені фази як до центросиметричної $Rmnp$ так і до полярної просторової групи $P2nn$. Результати індексування дифрактограм фаз $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd$) показали, що на відміну від ромбічних лантанвмісних представників, їх п'ятишарова структура належить до моноклінної сингонії, а систематика погасань відбиттів на їх дифрактограмах відповідає центросиметричній просторовій групі $P2_1/b$ [10].

Згідно [8,10] подвійне ізоморфне заміщення у фазах $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$, яке одночасно відбувається, як в A -, так і в B -підрешітках п'ятишарової структури, призводить до різнотипних змін періодів та об'ємів їх елементарних комірок. Так, заміщення йонів Ca^{2+} (величина $R_{Ca_{XII}}$ складає 0,148 нм) близькими за розмірами йонами La^{3+} ($R_{La_{XII}} - 0,150$ нм) та Pr^{3+} ($R_{Pr_{XII}} - 0,146$ нм), а йону Ti^{4+} ($R_{Ti_{VI}} - 0,074$ нм) дещо більшими йонами Fe^{3+} ($R_{Fe_{VI}} - 0,079$ нм) збільшує параметри і об'єми елементарних комірок фаз систем $Ca_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($0 \leq x \leq 1$) $Ln = La, Pr$. У фазах $Ca_{1-x}Nd_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ навпаки, зі збільшенням величини x відбувається зменшення параметрів та об'ємів їх елементарних комірок, зумовлене введенням значно меншого за розміром йону Nd^{3+} ($R_{Nd_{XII}} - 0,141$ нм), яке не компенсується збільшенням середнього кристалічного йонного радіусу $\bar{R}_{B_{VI}}$ внаслідок заміщення $Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$. Для фаз $Sr_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ (зважаючи на значний розмір йону Sr^{2+}

($R_{Sr_{XII}} = 0,158$ нм)) можна було б очікувати зменшення періодів і об'ємів елементарних комірок починаючи вже з $Ln = La$, однак експериментальні величини періодів і об'ємів елементарних комірок зазначених фаз практично незмінні для $Ln = La, Pr$ і зменшуються із ростом x лише при $Ln = Nd$. На думку авторів [8,10] можливою причиною такої відмінності кальцій- і стронційвмісних фаз типу $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ може бути різний характер розподілу йонів кальцію і стронцію у порожнинах октаедричного каркасу п'ятишарових фаз $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$, в результаті чого їх заміна на йон РЗЕ справляє неідентичний вплив на величини параметрів і об'ємів елементарних комірок фаз $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$.

Проведений в [8,10] аналіз впливу заміщення лужноземельного металу та атомів титану в п'ятишарових перовськітах $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd$) по типу $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ на кристалографічні параметри одержаних фаз показав, що величини параметрів та об'єми елементарних комірок фаз $A^{II}_{1-x}Ln_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ монотонно змінюються в залежності від їх складу (значення x), що дало підстави розглядати їх як неперервні ряди твердих розчинів із п'ятишаровою структурою.

2.2.8 Поліморфні перетворення в умовах високого тиску.

Одним із можливих шляхів збільшення числа сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із шаруватою структурою є перетворення в умовах високого тиску та температури відомих модифікацій сполук та фаз з іншим типом структури в метастабільну модифікацію високого тиску з шаруватою структурою за рахунок більш щільної упаковки атомів в останній. Зокрема, в роботах [26-29] показана можливість реалізації в умовах високого тиску і температури поліморфних перетворень сполук $LnTaO_4$ ($Ln = Sm, Eu$) та $LaNbO_4$ із структурою типу фергюсоніту в двошарову модифікацію та сполук $Ln_2Ti_2O_7$ ($Ln = Sm, Eu$) із структурою пірохлору в модифікацію з чотиришаровою структурою. Зазначені факти дали підставу [30] для припущення про

можливість розширення області існування п'ятишарових сполук за рахунок одержання модифікацій високого тиску $A_5B_5O_{17}$.

В зв'язку із відсутністю індивідуальних сполук загального складу $A_5B_5O_{17}$ з іншим та менш щільним ніж шарувата структура типом структури, як вихідні об'єкти для обробки високим тиском в роботі [30] були вибрані зразки валових складів $A^{II}Sm_4Ti_5O_{14}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) та $Sm_5Ti_4BO_{17}$ ($B = Fe, Ga$), які при синтезі в умовах звичайного тиску є двофазними (фаза зі структурою пірохлору + слідові кількості фази з шаруватою структурою), а величини співвідношень $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ для них лише незначно менші мінімально можливих значень для відповідних твердих розчинів з п'ятишаровою структурою складів $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ та $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd, Ln^I = Pr - Yb$).

Вихідні двофазні полікристалічні зразки валового складу $A^{II}Sm_4Ti_5O_{14}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) одержані термообробкою шихти СОГК при 1670 К, двофазні зразки валового складу $Sm_5Ti_4FeO_{17}$ та $Sm_5Ti_4GaO_{17}$ отримували термообробкою при 1620 К шихт СОГ і СОГО відповідно [30]. Вибір саме таких осаджувачів і температур термообробки вихідних зразків обумовлений тим, що за цих умов досягається повнота синтезу близьких за складом однофазних зразків із п'ятишаровою структурою, а саме: $A^{II}Ln_4Ti_5O_{14}$ та $Ln_5Ti_4BO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd, B = Fe, Ga$) [6,7,9].

Рентгенофазовий аналіз загартованих від $8,5 \cdot 10^9$ Па, і $T \leq 2170$ К зразків $A^{II}Sm_4Ti_5O_{14}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) та $Sm_5Ti_4FeO_{17}$ не виявив будь яких істотних змін їх фазового складу. Обробка ж двофазних зразків складу $Sm_5Ti_4GaO_{17}$ під тиском $8,5 \cdot 10^9$ Па та при температурах 1770 - 2170 К призводить до значного збільшення вмісту фази із п'ятишаровою структурою та одночасного зменшення кількості фази зі структурою пірохлору. Максимальна (до ~ 40 %) кількість п'ятишарової фази спостерігалась в зразку загартованому від $8,5 \cdot 10^9$ Па і 1970 К [30].

Дослідження термічної стійкості (прожарювання через 100 К протягом 2 годин) зразків валового складу $Sm_5Ti_4GaO_{17}$, що пройшли баричну обробку,

показало незмінність їх фазового складу до ~ 1070 К. Відпал цих зразків (~ 40 % фази із п'ятишаровою структурою + фаза із структурою типу пірохлору) в умовах звичайного тиску при 1070 К впродовж 2 годин дещо збільшує вміст фази зі структурою пірохлору, а при подальшому збільшенні температури відпалу до 1170 К фаза зі структурою пірохлору знову стає домінуючою, причому періоди елементарних комірок фаз зі структурою пірохлору в двохфазних зразках валового складу $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ як після баричної термообробки, так і після відпалу в умовах звичайного тиску практично незмінні і дорівнюють $1,0241(4)$ нм.

Одержані для зразка валового складу $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ дані вперше показали принципову можливість одержання п'ятишарових модифікацій високого тиску $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$, які є метастабільними в звичайних умовах і при підвищених температурах зазнають зворотній поліморфний перехід.

На думку [30] вірогідною причиною неповноти переходу структури типу пірохлора у п'ятишарову структуру для зразка валового складу $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$, а також негативних результатів для зразків валового складу $A^{\text{II}}\text{Sm}_4\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та $\text{Sm}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ можуть бути необхідність застосування більш високого ($> 8 \cdot 10^9$ Па) тиску для реалізації цього переходу або низька стійкість метастабільних п'ятишарових модифікацій високого тиску $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$ при звичайному тиску.

2.2.9 Загальні особливості ізоморфізму в п'ятишарових перовськітах $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$.

Проведений в роботі [10] аналіз даних про межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п'ятишаровій структурі сполук $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) (табл. 2.11) показав існування оберненої залежності здатності до ізоморфних заміщень від співвідношення йонних радіусів атомів A - і B -позицій їх шаруватої структури: $\bar{R}_{A_{\text{XII}}} / \bar{R}_{B_{\text{VI}}}$. Так, наприклад, якщо ізоморфна ємність п'ятишарової структури зменшується в

ряду $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ – $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ – $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, то відповідні значення співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ цих сполук збільшуються $2,00 < 2,02 < 2,05$ (табл.2.11). Такий характер залежності величини ізоморфної ємності від співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ свідчить про зменшення стабільності (і відповідно ізоморфної ємності) п'ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ при наближенні їх величин співвідношення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ до максимально можливої величини $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ для сполук типу $A_5B_5O_{17}$, яка за даними [3] складає 2,05, і навпаки, віддалення від верхньої геометричної границі існування п'ятишарових сполук збільшує інтервали ізоморфного заміщення.

Таблиця 2.11.

Величини меж ізоморфного заміщення і мінімальні значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ для п'ятишарових фаз $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$, $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

| Ln | Ln ^I | $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ [17] | | $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [14] | | $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [16] | |
|----|---------------------|---|--|---|--|---|--|
| | | x | Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ | x | Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ | x | Мінімальне значення $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ |
| La | - | $x = 0$ | 2,00 | $x = 0$ | 2,02 | $x = 0$ | 2,05 |
| | Pr | $0 \leq x \leq 5$ | - | $0 \leq x \leq 4$ | - | $0 \leq x \leq 4$ | - |
| | Nd | $0 \leq x \leq 5$ | - | $0 \leq x \leq 4$ | - | $0 \leq x \leq 4$ | - |
| | Sm | $0 \leq x \leq 2,35$ | 1,935(5) | $0 \leq x \leq 2,25$ | 1,96(1) | $0 \leq x \leq 1,6$ | 2,01(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 1,5$ | | $0 \leq x \leq 1,2$ | | $0 \leq x \leq 0,9$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 1,3$ | | $0 \leq x \leq 1,1$ | | $0 \leq x \leq 0,8$ | |
| Yb | $0 \leq x \leq 0,9$ | $0 \leq x \leq 0,75$ | | $0 \leq x \leq 0,55$ | | | |
| Pr | - | $x = 0$ | 1,95 | $x = 0$ | 1,98 | $x = 0$ | 2,01 |
| | Nd | $0 \leq x \leq 5$ | - | $0 \leq x \leq 4$ | - | $0 \leq x \leq 4$ | - |
| | Sm | $0 \leq x \leq 1,5$ | 1,92 | $0 \leq x \leq 1,6$ | 1,95(1) | $0 \leq x \leq 0,95$ | 1,99(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 1,2$ | | $0 \leq x \leq 0,94$ | | $0 \leq x \leq 0,55$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,75$ | | $0 \leq x \leq 0,7$ | | $0 \leq x \leq 0,45$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,55$ | | $0 \leq x \leq 0,45$ | | $0 \leq x \leq 0,3$ | |
| Nd | - | $x = 0$ | 1,88 | $x = 0$ | 1,92 | $x = 0$ | 1,95 |
| | Sm | $0 \leq x \leq 1,1$ | 1,87 | $0 \leq x \leq 0,75$ | 1,92(1) | $0 \leq x \leq 0,45$ | 1,95(1) |
| | Gd | $0 \leq x \leq 0,8$ | | $0 \leq x \leq 0,5$ | | $0 \leq x \leq 0,3$ | |
| | Dy | $0 \leq x \leq 0,55$ | | $0 \leq x \leq 0,5$ | | $0 \leq x \leq 0,25$ | |
| | Yb | $0 \leq x \leq 0,35$ | | $0 \leq x \leq 0,25$ | | $0 \leq x < 0,25$ | |

Як показано в [3], серед тонкоблокових представників сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ максимальну ізоморфну ємність, а значить і найбільш стабільну шарувату структуру мають сполуки типу $A_4B_4O_{14}$, перовськітні блоки яких містять чотири шари октаедрів BO_6 , два з яких є внутрішніми, найменш деформованими. На думку [3] суттєво менша стабільність дво- і тришарової структури сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ обумовлена, очевидно, відсутністю внутрішніх, власне “перовськітних”, шарів октаедрів BO_6 при $n = 2$ та значною напруженістю єдиного внутрішнього шару октаедрів BO_6 у тришаровій структурі сполук типу $A_3B_3O_{11}$.

Проведене в [10] співставлення ізоморфної ємності чотиришарових титанатів $Ln_4Ti_4O_{14}$ та отриманих у роботах [14,16,17] даних про межі ізовалентного заміщення атомів РЗЕ в п’ятишарових $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ по типу $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) та $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ по типу $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ показує зменшення ізоморфної ємності шаруватої структури сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ при $n > 4$. Вищезазначений факт свідчить про нелінійний характер залежності стабільності (ізоморфної ємності) шаруватої структури сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ від товщини їх перовськітних блоків. Дестабілізація (зменшення ізоморфної ємності) шаруватої структури сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, яка має місце при збільшенні числа ($n > 4$) шарів октаедрів BO_6 у перовськітних блоках, обумовлена, вірогідно, як труднощами формування довгоперіодних ($b \geq 3,1$ нм) високовпорядкованих ґраток, так і зменшенням “надлишку” йонів O^{2-} в перовськітних блоках цих сполук і, відповідно, наближенням їх складу та будови шаруватої структури до дуже термодинамічно стабільного перовськіту ABO_3 .

2.2.10 Кристалохімічні критерії існування п’ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$, взаємозв’язок між деформацією їх структури та межею існування п’ятишарової структури.

Цілеспрямований пошук нових перспективних матеріалів на основі п’ятишарових перовськітів типу $A_5B_5O_{17}$ неможливий без визначення і

застосування критеріїв їх існування. Систематичних досліджень умов ізоморфних заміщень атомів в п'ятишарових сполуках типу $A_5B_5O_{17}$ раніше не проводилося, а попередні спроби визначення умов існування п'ятишарових представників родини сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ враховували наявність лише індивідуальних сполук $A_5B_5O_{17}$ [3] і їх достовірність, відповідно, була дуже низькою. Враховуючи вищенаведене, автори роботи [10] провели уточнення області існування п'ятишарових сполук та фаз складу $A_5B_5O_{17}$ з урахуванням одержаних ними даних про умови ізоморфних заміщень [4,8,14,16-18] та з урахуванням впливу таких факторів, як координаційне число атомів типу A і B ($KЧ_A = 12$, $KЧ_B = 6$), геометричний критерій у вигляді співвідношення йонних радіусів атомів A - і B -позицій – $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ (для обрахунку геометричного критерію використана система кристалічних йонних радіусів Шеннона [15]) та характер хімічних зв'язків у поліедрах кристалічної решітки $A_5B_5O_{17}$. Вплив останнього фактора враховувався, як описано в [31], за допомогою відносної йонності зв'язку (I_{AO}), яка дорівнює відношенню середнього значення ступеня йонності зв'язку $A - O$ (\bar{i}_{AO}) до суми середніх значень йонностей усіх зв'язків катіон – оксиген у даному кристалі: $I_{AO} = \bar{i}_{AO}/(\bar{i}_{AO} + \bar{i}_{BO})$ і характеризує частку йонності зв'язку $A - O$ у системі всіх зв'язків кристалу. Ступені йонності зв'язків i_{AO} і i_{BO} визначались зі співвідношення $i_{AO(BO)} = f(\Delta X_{A(B)}^k)$, де $\Delta X_{A(B)}^k = X_O^k - X_{A(B)}^k$ – різниця електронегативностей атомів оксигену та атомів типу A , або, відповідно B , по шкалі кристалічних електронегативностей.

З урахуванням одержаних в роботах [4,8,14,16-18] даних автором роботи [10] визначені величини геометричного критерію і відносної йонності зв'язку I_{AO} для всіх відомих на даний час п'ятишарових сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 5$, які знаходяться в межах:

$$1,87 \leq \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}} \leq 2,07$$

$$0,56 \leq I_{AO} \leq 0,64$$

а вигляд області їх існування на двовимірній діаграмі $I_{AO} - \bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ наведено на рис. 2.4. На основі цих критеріїв можна попередньо спрогнозувати

можливість синтезу нових п'ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 5$, величини $\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}$ та $\bar{i}_{AO}/(\bar{i}_{AO} + \bar{i}_{BO})$ яких задовольняють визначеним умовам реалізації п'ятишарових сполук і фаз типу $A_5B_5O_{17}$, або близькі до них. Так п'ятишарову структуру можуть мати сполуки складу: $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($Ln = La - Nd$; $B^{III} = Al, Mn$), $CdLn_4Ti_5O_{15}$ ($Ln = La - Pr$), $PbLn_4Ti_5O_{15}$ ($Ln = Pr - Nd$), $Na_2A^{II}_2CaNb_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$), $A^{II}_5Nb_4B^{IV}O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$, $B^{IV} = Zr, Hf, Sn$).

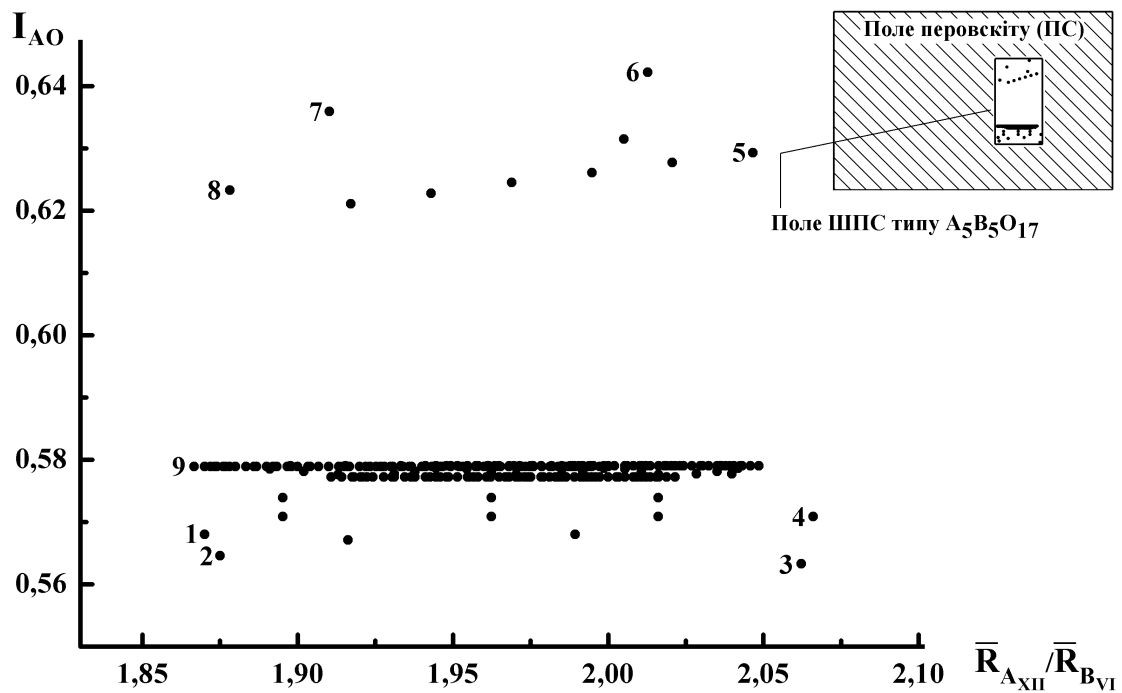


Рис. 2.4. Область існування п'ятишарових сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$ (1 - $Nd_5Ti_5O_{17}$, 2 - $Nd_5Mg_{0,5}Ti_{4,5}O_{17}$, 3 - $PbLa_4Ti_5O_{17}$, 4 - $La_5Ti_4AlO_{17}$, 5 - $Sr_5TiNb_4O_{17}$, 6 - $NaSr_4Nb_5O_{17}$, 7 - $NaCa_4Nb_5O_{17}$, 8 - $Ca_5Nb_5O_{17}$, 9 - $Nd_{4,5}Dy_{0,5}Ti_4FeO_{17}$) [10].

Визначені автрами роботи [10] критерії значно спрощують задачу направлено пошуку та синтезу нових п'ятишарових шаруватих сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$. Проте автори цієї роботи відзначають, що вони є необхідними, але недостатніми, оскільки ряд фаз загального складу $A_5B_5O_{17}$, які їм задовільняють, зокрема, деякі неодноразні зразки, які наведені в таблицях 2.9,

2.10, 2.12, не мають п'ятишарової структури. Більшість з них містять фази із структурою типу перовськіту, що цілком прогнозовано, оскільки перовськітна область в декілька разів більша ніж область із п'ятишаровою структурою, а в координатах $(\bar{R}_{A_{XII}}/\bar{R}_{B_{VI}}; I_{AO})$ поле п'ятишарової структури сполук типу $A_5B_5O_{17}$ знаходиться у середині перовськітної області (рис. 2.4).

Таблиця 2.12.

Результати рентгенографічного дослідження термооброблених зразків очікуваних п'ятишарових твердих розчинів типу $A_5B_5O_{15}$ [10].

| Гетеровалентне заміщення атомів B – позиції в п'ятишаровій структурі сполук типу $A_5B_5O_{15}$ | |
|---|---|
| Валовий склад | Фазовий склад |
| $A^{II}_5Ti_{1-x}B^{III}_{x/2}Nb_{4+x/2}O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, B^{III} = Fe, Sc, x \leq 0,5$) | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою перовськіту |
| $A^{II}Ln_4Ti_{5-x}B^{III}_{x/2}Nb_{x/2}O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = Pr, Nd, B^{III} = Fe, x = 1$) | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою перовськіту |
| $A^{II}Ln_4Ti_{5-x}B^{III}_{x/2}Nb_{x/2}O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Sc, x = 1$) | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою перовськіту |
| $A^{II}Ln_4Ti_{5-x}B_x^{IV}O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr; Ln = La, Pr, Nd, B^{IV} = Zr, x \leq 1$) | Фаза типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з $n = 4$ + фаза зі структурою пірохлору |

Це свідчить про те, що на можливість утворення та існування п'ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$ впливають не тільки розміри й величини електронегативностей атомів типу A і B , але й ряд інших факторів. До числа таких факторів можна, без сумніву, віднести особливості кристалічної будови п'ятишарових сполук типу $A_5B_5O_{17}$, зокрема характер і ступінь деформації їх шаруватої структури. Однак, обмежене число відомих до робіт [4,8,14, 16-18] достатньо довгих морфотропних рядів індивідуальних сполук типу $A_5B_5O_{17}$ (лише два морфотропних ряди п'ятишарових титанатів $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$, кожен із яких складався тільки з трьох сполук ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$)), унеможливило достовірне встановлення зв'язку між особливостями будови

та межами існування п'ятишарових представників сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$. Суттєве збільшення кількості членів морфотропних рядів із п'ятишаровою структурою, яке досягнуте в роботах [4,8,14, 16-18] шляхом синтезу твердих розчинів складу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$), дало змогу автору роботи [10] вирішити цю задачу на основі достатньо великого достовірного масиву даних.

Визначення характеру і оцінка ступеня деформації шаруватої структури у представників родини сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, а також пошук кореляцій між параметрами деформації їх кристалічної структури і місцезростахуванням границі морфотропного переходу проведено в роботі [32] із використанням запропонованої в [33] методики теоретичного розрахунку параметрів і об'ємів елементарних ґраток гіпотетичної недеформованої п'ятишарової структури сполук та твердих розчинів загального складу $A_5B_5O_{17}$ виходячи із розмірів катіонів типів A і B . Вона базується на моделі ідеалізованої шаруватої структури сполук $A_nB_nO_{3n+2}$, яка одержується розрізанням недеформованої ґратки кубічного перовськіту, а також на допущенні про рівність об'ємів елементарних комірок ідеалізованої і реальної (деформованої) шаруватої структури сполук $A_nB_nO_{3n+2}$.

У використаній в роботі [33] моделі період елементарної комірки кубічного перовськіту (a_{nc}) і періоди ромбічної установки ідеалізованої шаруватої структури (a^* , b^* , c^*) взаємозв'язані співвідношеннями:

$$\begin{aligned} a^* &= 2 a_{nc} \\ b^* &= n a_{nc} \sqrt{2} + 2K \\ c^* &= a_{nc} \sqrt{2} \end{aligned}$$

(n – число шарів октаедрів BO_6 у перовськітному блоці (для п'ятишарових сполук рівне 5), K – відстань між двома сусідніми перовськітними блоками, що дорівнює $2/5 a_{nc} \sqrt{2}$), а величина об'єму елементарної комірки ідеальної шаруватої структури $A_nB_nO_{3n+2}$ (V^*) складає:

$$V^* = a_{PC}^3 (4n + 3,2).$$

Для розрахунку величини a_{PC} найбільш прийнятним є емпіричне рівняння:

$$a_{PC} = 1,33R_{B_{VI}} + 0,60R_{A_{VIII}} + 0,236 \text{ нм} \quad [34]$$

($R_{B_{VI}}$ і $R_{A_{VIII}}$ – ефективні йонні радіуси катіонів B і A з координаційними числами 6 і 8 відповідно [15]).

Проведена в роботі [33] перевірка запропонованої методики показала достатньо хороший збіг розрахункових (V^*) і експериментальних (V) величин об'ємів елементарних комірок (ромбічна установка) для всіх відомих сполук і фаз типу $A_n B_n O_{3n+2}$ з шаруватою структурою із $n \geq 4$. Зокрема, максимальне відносне відхилення об'ємів $(V - V^*)/V^*$ для відомих титанатів $A_n Ti_n O_{3n+2}$ не перевищує 0,5%. Співпадання величин V^* і V свідчить про практичну рівність об'ємів ідеальної і реальної (деформованої) шаруватої структури сполук типу $A_n B_n O_{3n+2}$ і вказує на можливість використання даної методики для безекспериментального розрахунку об'ємів елементарних комірок як існуючих, так і прогнозованих гіпотетичних сполук типу $A_n B_n O_{3n+2}$ із шаруватою структурою, а аналіз експериментальних (a, b, c) і ідеальних (a^*, b^*, c^*) величин параметрів їх елементарних комірок надав можливість отримати відомості про характер і величину деформації шаруватої структури сполук типу $A_n B_n O_{3n+2}$.

Для мінімізації впливу характеру хімічного зв'язку на величину деформації п'ятишарової структури в роботі [32] як об'єкти дослідження були вибрані раніше синтезовані в [14,16,17] п'ятишарові перовськіти складу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) із близькими значеннями величин електронегативностей атомів у A - та B -позиціях. Як було показано в [14,16,17], п'ятишарова структура сполук $CaLn_4Ti_5O_{17}$, $SrLn_4Ti_5O_{17}$, $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ та фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ при $Ln = La, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ належить до ромбічної сингонії, а у випадку $Ln = Pr, Nd, Ln^I = Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$ до моноклінної сингонії. Виконання даного завдання вимагало проведення аналізу однотипних кристалографічних параметрів усіх об'єктів, а обидві

установки сполук $A_nB_nO_{3n+2}$ взаємозв'язані ($a_m = 2a_p$, $b_m = b_p/\sin\gamma$, $c_m = c_p$), тому авторами роботи [32] була використана єдина ромбічна установка всіх зразків.

Як видно з рис. 2.5, експериментальні параметри ромбічних комірок (a , b , c) п'ятишарових фаз в рядах твердих розчинів $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ монотонно зменшуються із зменшенням величини середнього йонного радіусу атомів A -позиції шаруватої структури $\bar{R}_{A_{\text{VIII}}}$, а математично-статистична обробка залежностей $(a, b, c) = f(\bar{R}_{A_{\text{VIII}}})$ показала, що вони описуються рівняннями парної лінійної регресії.

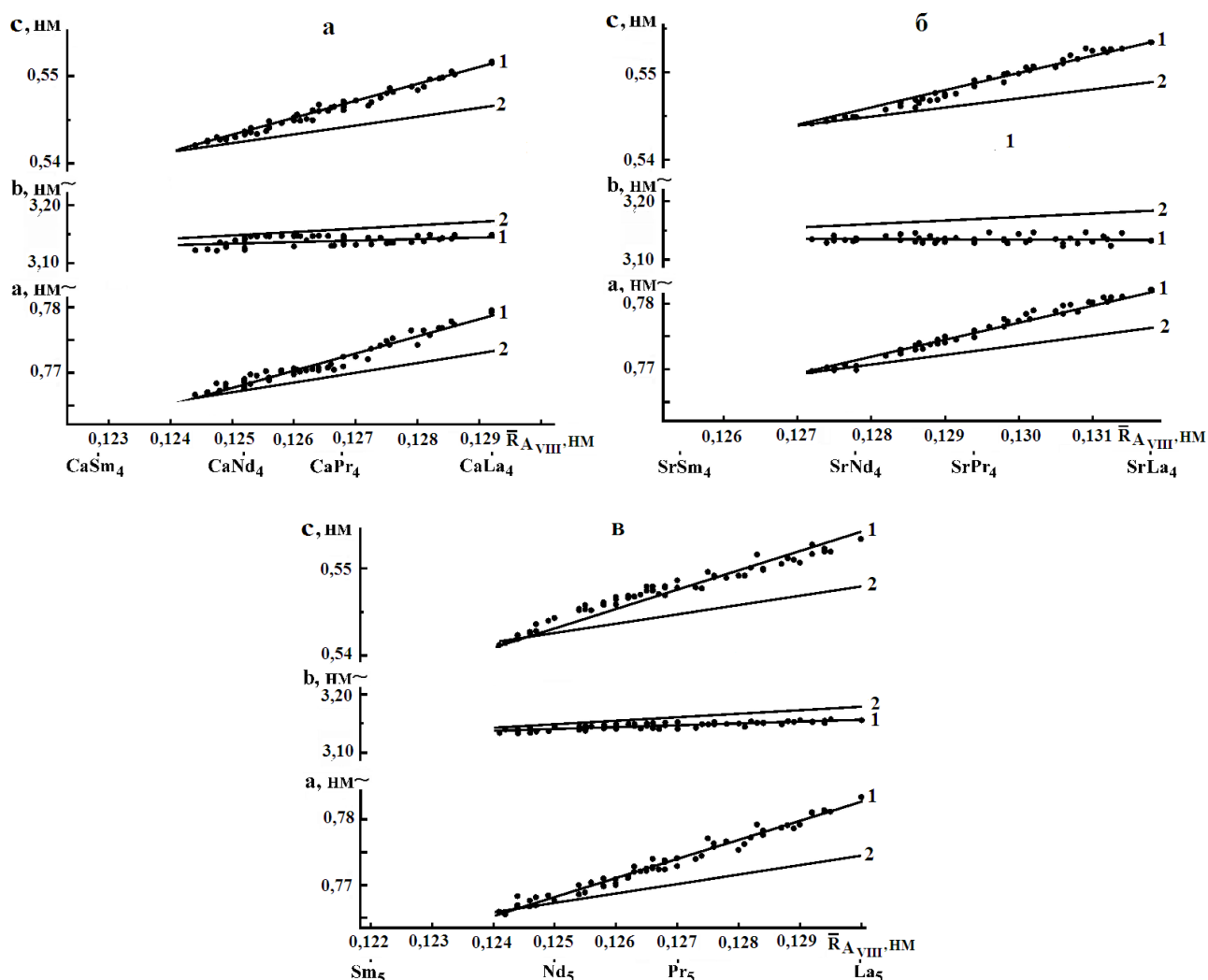


Рис. 2.5. Залежності параметрів ромбічних комірок сполук та фаз типу $A_5B_5O_{17}$

від величини середнього кристалічного йонного радіусу атомів A -позиції:

а - $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, б - $\text{SrLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, в - $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, $\text{Ln}^I = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$, 1 – експериментальні дані, 2 – розрахункові дані для ідеальної п'ятишарової структури).

Проведене в [32] співставлення експериментальних значень параметрів елементарних ромбічних комірок п'ятишарових сполук $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$, $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$) та фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ із відповідними величинами, розрахованими за моделлю ідеалізованої шаруватої структури (a^* , b^* , c^*), показало, що реальна структура цих об'єктів розширена в напрямку осей X і Z („довжина” і „ширина” перовськітних блоків) і стиснута в напрямку довгої осі Y („товщина” перовськітних блоків). Із зменшенням величини середнього йонного радіусу атомів A -позиції величина деформації реальної шаруватої структури (значення $a - a^*$, $b^* - b$, $c - c^*$) у ізоморфних рядах цих твердих розчинів поступово знижується (рис. 2.5).

На думку авторів роботи [32], зважаючи на близький характер хімічного зв'язку $A - O$ в межах кожного досліджуваного ізоморфного ряду, можна достатньо обгрунтовано припустити, що основною причиною деформації реальної структури п'ятишарових твердих розчинів $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ і $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ є розмірний фактор, а саме: невідповідність (замалий розмір) пустот ідеальної шаруватої структури розмірам йонів Ln ($Ln = La - Nd$). Наслідком цього є деформація поліедрів AO_n і октаедрів BO_6 , а при зменшенні розмірів Ln і збільшенні вмісту малих за розмірами Ln^I ($Ln^I = Sm - Yb$) деформація реальної п'ятишарової структури цих об'єктів відповідно зменшується.

Як видно з рис. 2.5 в ізоморфних рядах фаз типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ деформація п'ятишарової структури вздовж осей X і Z зникає при величинах середнього йонного радіусу атомів A -позиції ($\bar{R}_{A_{VIII}}$) рівних 0,1241(4) нм, 0,1269(3) нм та 0,1245(3) нм відповідно (табл.2.13, рис. 2.5). На жаль в роботі [32] координати точок перетину прямих $(b) = f(x)$ і $(b^*) = f(x)$ можуть бути оцінені лише методом екстраполяції, тому достатньо точне визначення величини $\bar{R}_{A_{VIII}}$, при якій зникає деформація п'ятишарової структури вздовж осі Y , було неможливе.

Співставлення величин $\bar{R}_{A_{VIII}}$ в точках зникнення деформації п'ятишарової структури вздовж осей X і Z із мінімально можливими величинами $\bar{R}_{A_{VIII}}$ в ізоморфних рядах п'ятишарових фаз типу $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ та $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ показало їх практичне точне (в межах похибки визначення) співпадання. Вищевстановлений факт дає підстави для висновку, що утворення і існування п'ятишарових сполук і фаз типу $A_5B_5O_{17}$ можливе лише при певній ($a > a^*$, $b < b^*$, $c > c^*$) деформації їх кристалічної структури, оскільки при її навіть частковому (вздовж лише частини осей) зникненні відбувається морфотропний перехід від п'ятишарової структури до іншого типу структури.

Таблиця 2.13.

Величини середнього йонного радіусу атомів A -позиції у точках зникнення деформації п'ятишарової структури та мінімально можливі величини середнього йонного радіусу атомів A -позиції в ізоморфних рядах п'ятишарових фаз $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$, $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ і $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb$) [32].

| Ізоморфний ряд | Величина середнього йонного радіусу атомів A -позиції ($\bar{R}_{A_{VIII}}$ (нм)) у точці зникнення деформації п'ятишарової структури вздовж осей X і Z . | Мінімально можлива величина середнього йонного радіусу атомів A -позиції ($\bar{R}_{A_{VIII}}$ (нм)). |
|------------------------------|--|--|
| $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ | 0,1241(4) | 0,1246(2) |
| $SrLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ | 0,1269(3) | 0,1274(2) |
| $Ln_{5-x}Ln^I_xTi_4FeO_{17}$ | 0,1245(3) | 0,1242(2) |

Таким чином, в роботах [3,4,8,10,14,16-18,25,29,30] визначені умови ізоморфних заміщень атомів у п'ятишаровій структурі сполук типу $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$, $A^{II}Nb_4TiO_{17}$, $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ та встановлені границі існування п'ятишарових перовськітних твердих розчинів у системах типу $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$,

$\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$, $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{Ln}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$). Встановлено існування безперервних рядів п'ятишарових твердих розчинів у системах $\text{A}^{\text{II}}_{1-x}\text{Ln}_{4+x}\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$. Показано, що розміри областей обмежених п'ятишарових твердих розчинів в системах $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ визначаються лише геометричним фактором, не залежать від типу атомів Ln^{I} і обмежені сталими величинами середніх йонних радіусів атомів A - позиції.

Визначено необхідні кристалохімічні критерії реалізації п'ятишарових представників сімейства сполук і фаз типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$, які враховують геометричний фактор, а також характер (відносну йонність) хімічних зв'язків у кристалах і суттєво спрощують задачу направленою пошуку і синтезу нових п'ятишарових сполук і фаз типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$. Аналіз кристалохімічних особливостей п'ятишарових твердих розчинів $\text{A}^{\text{II}}\text{Ln}_{4-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{Ln}_{5-x}\text{Ln}_x^{\text{I}}\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Ln}^{\text{I}} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) показав наявність зв'язку між характером і ступенем деформації їх шаруватої структури та місцерозташуванням границі її морфотропного переходу.

2.3 Кристалічна структура і взаємозв'язки склад – особливості будови п'ятишарових перовськітів $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$.

Одним із факторів, які найбільш суттєво впливають на властивості шаруватих перовськітів, є особливості будови їх кристалічної структури. Це зумовило ряд робіт направлених на визначення структури п'ятишарових сполук та ізоморфнозаміщених фаз типу $\text{A}_5\text{B}_5\text{O}_{17}$, встановлення для них взаємозв'язків склад – особливості будови п'ятишарової структури та співставлення особливостей їх будови із будовою інших відомих шаруватих перовськітів типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$.

2.3.1 Кристалічна структура $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$).

Дослідження кристалічних структур $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$) проведено в роботах [35,36] методом порошку на полікристалічних зразках синтезованих термообробкою (1670 К, $\tau = 2$ години) СОГК. Зазначена методика хімічного синтезу [6,7] забезпечила одержання однофазних зразків $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$), $SrLa_4Ti_5O_{17}$ та зразків $SrPr_4Ti_5O_{17}$ з незначною кількістю домішкового проміжного кристалічного продукту взаємодії сумісноосаджених гідроксикарбонатів стронцію, празеодиму і титану. Спроби ж авторів роботи [36] синтезувати у вищенаведених умовах $SrNd_4Ti_5O_{17}$ привели до одержання зразків із таким кількісним вмістом проміжного продукту, який унеможливив проведення надійного уточнення кристалічної структури цієї сполуки.

Дифрактограми $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) проіндексовано в ромбічній сингонії. Систематика погасань вказала на належність їх кристалічних структур до полярної групи симетрії $P2nn$ або ж до центросиметричної групи $Pmnn$ [35]. Враховуючи вищезазначене, авторами роботи [35] було проведено уточнення двох початкових моделей структури сполук $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$): нецентросиметричної ($P2nn$) і центросиметричної ($Pmnn$), при побудові яких використані координати атомів в структурах $Sr_5TiNb_4O_{17}$ (пр. гр. $Pmnn$) [37] та $Sr_5Nb_5O_{17}$ (пр. гр. $P2nn$) [38].

Індексування дифрактограм $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = Pr, Nd$) та $SrPr_4Ti_5O_{17}$ показало належність їх кристалічної структури до моноклінної сингонії. Систематика погасань відбиттів на дифрактограмах цих сполук відповідає центросиметричній просторовій групі симетрії $P2_1/b$. Початкові координатні параметри атомів у моноклінних моделях структури $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = Pr, Nd$) та $SrPr_4Ti_5O_{17}$ отримані в [36] шляхом перерахунку відповідних координатних параметрів атомів у ромбічних моделях структури $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) за допомогою матриці перетворення координат, визначеної із взаємозв'язку ромбічної та моноклінної установок цих сполук ($a_m = 2a_p$, $b_m = b_p/\sin\gamma$, $c_m = c_p$) [12].

Співставлення експериментальних і розрахункових значень інтенсивностей для уточнених моделей структури $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) показало їх задовільну збіжність. Уточнений при розрахунку склад цих сполук в межах похибки визначення відповідає експериментально заданому.

Кристалографічні та координатні параметри цих $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) наведені в [35,36].

Враховуючи незначну різницю в величинах R_w обох (пр. гр. $P2nn$ та $Pmnn$) моделей структури $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$), остаточний вибір між можливими центро- або нецентросиметричною просторовими групами досліджуваних сполук був здійснений в роботі [10] на підставі вимірів їх нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ цих зразків становить лише 0,005 - 0,006 $I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$ однозначно показав належність п'ятишарової структури $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) до центросиметричної групи $Pmnn$.

Структура $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) шарова, а її основними структурними одиницями є двовимірні (безкінечні в напрямках осей X і Z) перовськітні блоки, які зсунуті один відносно одного на половину періоду a в напрямку осі X та чергуються вздовж осі Y і складаються із п'яти шарів з'єднаних вершинами деформованих октаедрів TiO_6 [35,36] (рис. 2.6, 2.7).

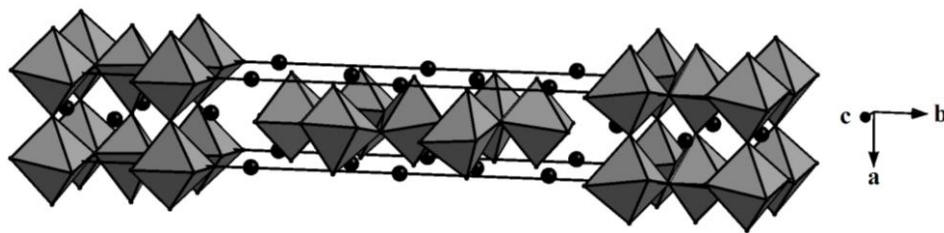


Рис. 2.6. Кристалічна структура $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (пр. гр. $Pmnn$) у вигляді октаедрів TiO_6 та атомів Ca та La (чорні кружечки) [35].

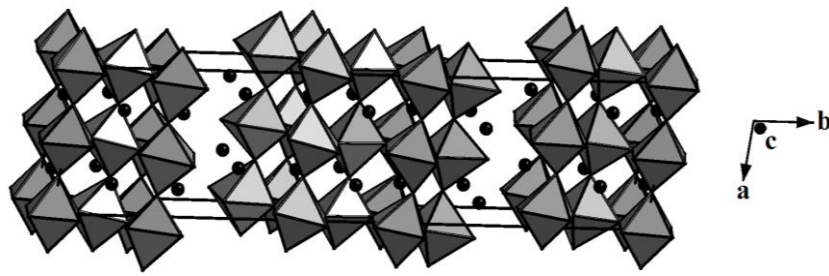


Рис. 2.7. Кристалічна структура $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ((пр. гр. $P2_1/b$)

у вигляді октаедрів TiO_6 та атомів Sr та Pr (чорні кружечки) [36].

Вказані перовськітні блоки розділені шарами деформованих, об'єднаних спільними ребрами дев'ятивершинників $(A^{\text{II}},\text{La})\text{O}_9$, в п'ятишаровій структурі $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$), та десятивершинників $(A^{\text{II}},\text{Ln})\text{O}_{10}$ в п'ятишаровій структурі $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) та $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, таким чином, що безпосередній зв'язок між октаедрами TiO_6 прилеглих перовськітних блоків відсутній, а з'єднання блоків між собою досягається за допомогою міжблокових зв'язків $-\text{O}-(A^{\text{II}},\text{La})(3)-\text{O}-$ у п'ятишаровій структурі $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та зв'язків типу $-\text{O}-(A^{\text{II}},\text{Ln})(1,2)-\text{O}-$ у п'ятишаровій структурі $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) та $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

Утворення такого роду зв'язків обумовлює зсув зовнішньоблокових атомів $(A^{\text{II}},\text{La})(3)$ ромбічної та атомів $(A^{\text{II}},\text{Ln})(1)$ і $(A^{\text{II}},\text{Ln})(2)$ моноклінних структур із кубооктаедричних пустот майже до границі перовськітного блоку, результатом чого є зменшення їх координаційного числа відповідно до 9 та 10. Так, у ромбічних $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) зовнішньоблокові атоми $(A^{\text{II}},\text{La})(3)$ оточені сімома атомами оксигену ($\text{O}(6)$, $2\text{O}(5)$, $2\text{O}(8)$, $2\text{O}(4)$) того ж самого блоку і двома атомами оксигену ($\text{O}(5)$ і $\text{O}(8)$) прилеглого блоку на відстанях від 0,232(6) до 0,321(5) нм ($A^{\text{II}} = \text{Ca}$) та від 0,235 до 0,319 нм ($A^{\text{II}} = \text{Sr}$) [35].

У моноклінній п'ятишаровій структурі $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) та $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ координаційне число зовнішньоблокових атомів $A(1)$ і $A(2)$ становить 10. При цьому в їх оточення входять 8 атомів оксигену того ж самого блоку і два атоми оксигену прилеглого блоку [36].

Діапазон відстаней між зовнішньоблоковими атомами $A(1)$ і атомами оксигену у моноклінних п'ятишарових перовськітах $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$

та $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ складає 0,235(3) - 0,317(2) нм, 0,232(1) - 0,322(2) нм та 0,235 - 0,319 нм відповідно [36]. Близькі відстані спостерігаються і між другим міжблоковим атомом $A(2)$ і атомами кисню у тому ж порядку сполук: 0,234(2) - 0,335(2) нм, 0,232(1) - 0,339(2) нм та 0,235 - 0,325 нм. Такий розподіл міжблокових зв'язків зумовлює легке сколювання кристалітів $A^{\text{II}}\text{Ln}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) вздовж міжблокових границь.

Координаційне число внутрішньоблокових атомів $(A^{\text{II}},\text{La})(1)$ і $(A^{\text{II}},\text{La})(2)$ в п'ятишарових $A^{\text{II}}\text{La}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($A^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та атомів $(A^{\text{II}},\text{Ln})(3)$, $(A^{\text{II}},\text{Ln})(4)$, $(A^{\text{II}},\text{Ln})(5)$ в п'ятишарових $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) та $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ дорівнює 12, а їх координаційний поліедр представляє собою деформований кубооктаедр.

Розрахована за формулою $\Delta = 1/n \sum [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2$ (де R_i – відстані $\text{Me} - \text{O}$, \bar{R} - середня відстань $\text{Me} - \text{O}$, n – координаційне число Me [15]) ступінь деформації октаедрів TiO_6 в п'ятишарових $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), $\text{SrLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, $\text{SrPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ мінімальна в октаедрів TiO_6 , які розташовані в центрі перовськітного блоку. Аналогічний характер залежності ступеня деформації октаедрів TiO_6 від їх положення в перовськітному блоці мають чотиришарові $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [3,39] та шестишарова структура $\text{Ca}_2\text{Nd}_4\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ [40].

Як показали результати уточнення структур, найбільш суттєва відмінність між п'ятишаровими структурами сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) і $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) полягає в характері розподілу катіонів лужноземельного та рідкісноземельного металів в межах п'ятишарового перовськітного блоку [35,36]. На відміну від $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, де локалізація катіонів Ca^{2+} і Ln^{3+} має частково впорядкований характер із переважним розміщенням Ln^{3+} у зовнішніх шарах перовськітного блоку, в п'ятишаровій структурі сполук $\text{SrLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ має місце статистичний розподіл різнотипних катіонів Sr^{2+} і Ln^{3+} у перовськітних блоках.

Згідно з [3,12] з кристалографічної точки зору утворення сполук $A_{n-4}^{\text{I}}A_4^{\text{II}}B_n\text{O}_{3n+2}$ ($A^{\text{I}} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $A^{\text{II}} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) із $n \geq 5$ можна розглядати як результат нарощування перовськітом $A^{\text{I}}\text{BO}_3$ числа шарів октаедрів BO_6 в

перовськітних блоках чотиришарових сполук складу $A_4^{\text{II}}B_4O_{14}$. Атоми A^{I} і A^{II} при цьому розташовуються як в кубооктаедричних внутрішньоблокових пустотах перовськітного блоку, так і на межі блоків в міжблоковому просторі. В роботі [36] проведено [36] з'ясування факторів, які визначають характер розподілу цих атомів по не однотипних пустотах блоків п'ятишарової структури сполук $A_{n-4}^{\text{I}}A_4^{\text{II}}B_nO_{3n+2}$.

Аналіз даних робіт [35,36] про особливості заповнення атомами типу A позицій в перовськітних блоках п'ятишарової структури $SrLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = Pr, Nd$) і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$), а також аналогічних відомих даних для інших індивідуальних сполук загального складу $A_{n-4}^{\text{I}}A_4^{\text{II}}B_nO_{3n+2}$ із $n \geq 5$ (табл. 2.14), дозволив автору роботи [10] встановити існування залежності характеру розподілу атомів A^{I} і A^{II} в п'ятишаровій структурі сполук $A_{n-4}^{\text{I}}A_4^{\text{II}}B_nO_{3n+2}$ від співвідношення розмірів атомів типу A^{I} , A^{II} і B та характеру хімічного зв'язку $Me - O$ в цих сполуках. Останній фактор враховували за допомогою співставлення величин йонності зв'язків i_{Me-O} , які визначалися із використанням шкали кристалічних електронегативностей [10].

Як видно з даних табл. 2.14, при відносно малій різниці у розмірах атомів типу A^{I} і A^{II} ($(R_{A_{\text{XII}}^{\text{I}}} - R_{A_{\text{XII}}^{\text{II}}})/R_{B_{\text{VI}}} \leq 0,09$ та $R_{A_{\text{XII}}^{\text{I}}}/R_{B_{\text{VI}}} \leq 1,99$) і у величинах йонностей зв'язків $A^{\text{I}} - O$ і $A^{\text{II}} - O$ ($i_{A^{\text{I}}-O}/i_{A^{\text{II}}-O} \leq 1,08$ та $(i_{A^{\text{I}}-O} - i_{A^{\text{II}}-O})/i_{B-O} \leq 0,13$) в п'ятишаровій структурі сполук $A_{n-4}^{\text{I}}A_4^{\text{II}}B_nO_{3n+2}$ із $n \geq 5$ має місце часткове упорядкування атомів типу A^{I} і A^{II} із переважною локалізацією атомів A^{II} на границях блоку. Участь зовнішньоблокових атомів типу A у "зшивці" сусідніх перовськітних блоків передбачає більшу направленість їх зв'язків $A - O$, ніж у внутрішньоблокових атомів типу A , для яких характерно координаційне число 12. Тому можна допустити, що у випадку незначного впливу розмірного фактору причиною вищезазначеного характеру локалізації атомів типу A^{II} в шаруватій структурі сполук $A_{n-4}^{\text{I}}A_4^{\text{II}}B_nO_{3n+2}$ є, в основному, більш ковалентний характер зв'язку $A^{\text{II}} - O$ в порівнянні із зв'язком $A^{\text{I}} - O$.

Таблиця 2.14.

Характер заповнення А-позицій в шаруватій структурі сполук $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$ та їх деякі кристалохімічні параметри [10].

| Сполука | Місцезнаходження шару в блоці | Заповнення позиції типу А в даному місці блоку ($xA^I + yA^{II}$) | Тип розподілу атомів A^I і A^{II} | $\frac{R_{A_{XII}^I}}{R_{B_{VI}}}$ | $\frac{R_{A_{XII}^I} - R_{A_{XII}^{II}}}{R_{B_{VI}}}$ | $\frac{i_{A^I-O}}{i_{A^{II}-O}}$ | $\frac{i_{A^I-O} - i_{A^{II}-O}}{i_{B-O}}$ |
|--|-------------------------------|---|---------------------------------------|------------------------------------|---|----------------------------------|--|
| $n = 5$ NaCa ₄ Nb ₅ O ₁₇ [41] | краї блоку | (0,00Na + 1,00Ca)* | частково упорядкований | 1,96 | 0,06 | 1,07 | 0,13 |
| | проміжне | (0,3735Na + 0,6265Ca)* | | | | | |
| | центр блоку | (0,253Na + 0,747Ca) | | | | | |
| $n = 5$ CaLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ | краї блоку | (0,23Ca + 0,77La) | – “ – “ – “ | 1,99 | -0,03 | 1,08 | 0,10 |
| | проміжне | (0,12Ca + 0,88La) | | | | | |
| | центр блоку | (0,25Ca + 0,75La) | | | | | |
| $n = 5$ CaPr ₄ Ti ₅ O ₁₇ | краї блоку | (0,135Ca + 0,865Pr)* | – “ – “ – “ | 1,99 | 0,03 | 1,08 | 0,10 |
| | проміжне | (0,25Ca + 0,75Pr)* | | | | | |
| | центр блоку | (0,23Ca + 0,77Pr) | | | | | |
| $n = 5$ CaNd ₄ Ti ₅ O ₁₇ | краї блоку | (0,135Ca + 0,865Nd)* | – “ – “ – “ | 1,99 | 0,09 | 1,08 | 0,10 |
| | проміжне | (0,25Ca + 0,75Nd)* | | | | | |
| | центр блоку | (0,23Ca + 0,77Nd) | | | | | |
| $n = 6$ Ca ₂ Nd ₄ Ti ₆ O ₂₀ [40] | краї блоку | доля Ca < статистичної доля Nd > статистичної | – “ – “ – “ | 1,99 | 0,09 | 1,08 | 0,10 |
| | центр блоку | доля Ca > статистичної доля Nd < статистичної | | | | | |
| $n = 5$ SrLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ | краї блоку | (0,20Sr + 0,80La) | статистичний | 2,12 | 0,11 | 1,12 | 0,15 |
| | проміжне | (0,20Sr + 0,80La) | | | | | |
| | центр блоку | (0,20Sr + 0,80La) | | | | | |
| $n = 5$ SrPr ₄ Ti ₅ O ₁₇ | краї блоку | (0,20Sr + 0,80Pr)* | – “ – “ – “ | 2,12 | 0,16 | 1,12 | 0,15 |
| | проміжне | (0,20Sr + 0,80Pr)* | | | | | |
| | центр блоку | (0,20Sr + 0,80Pr) | | | | | |

* - середнє значення двох позицій атомів типу А, які розташовані в даному місці перовськітного блоку (сполуки типу $A_{n-4}^I A_4^{II} B_n O_{3n+2}$ із $a \approx 2a_{\text{перовськіту}}$); в роботі використана система кристалічних йонних радіусів [15].

При одночасному зростанні розмірів атомів типу A^I і величин йонності зв'язку $A^I - O$ відбувається зміна частково впорядкованого розподілу атомів типу A^I і A^{II} в шаруватій структурі $NaCa_4Nb_5O_{17}$, $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) та $Ca_2Nd_4Ti_6O_{20}$ на їх повністю статистичне розміщення в перовськітних блоках п'ятишарової структури $SrLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr$) (табл. 2.14).

2.3.2 Кристалічна структура $CaLn_{4-x}Ln^I_xTi_5O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Ln^I = Gd, Dy$).

До числа основних чинників, які визначають межі ізоморфного заміщення, безсумнівно відносяться розміри атомів замісників, однак як саме цей фактор впливає на інтервали існування твердих розчинів на основі сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з п'ятишаровою структурою залишалося досі невідомим.

Очевидно, що суть цього впливу в певній мірі може бути встановлена шляхом аналізу особливостей шаруватої структури твердих розчинів загального складу $A_{n-x}A_x^I B_n O_{3n+2}$ в яких атоми A і A^I відрізняються лише своїми розмірами, а за рештою характеристик є повними аналогами. Серед п'ятишарових твердих розчинів найбільш точно зазначеним вимогам відповідають шаруваті фази $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I Ti_5 O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La - Nd, Ln = Sm - Lu$). Області існування зазначених фаз було детально розглянуто в підрозділі 2.2.1, однак досліджень особливостей будови структури будь яких п'ятишарових твердих розчинів досі не проводилось.

Враховуючи вищенаведене, авторами робіт [43,43] була поставлена задача визначення п'ятишарової перовськітної структури твердих розчинів $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I Ti_5 O_{17}$ та пошук зв'язків між особливостями їх будови та обмеженістю твердих розчинів із цим типом структури в ряду фаз $A^{II}Ln_{4-x}Ln^I Ti_5 O_{17}$.

За об'єкти дослідження в роботах [42,43] були обрані п'ятишарові перовськітні фази $CaLn_{4-x}Ln^I Ti_5 O_{17}$ зі ступенем заміщення атомів лантану близьким до максимально можливого, а саме: $CaLa_3GdTi_5O_{17}$, $CaLa_{3,25}Dy_{0,75}Ti_5O_{17}$ та $CaPr_3GdTi_5O_{17}$.

Визначення кристалічної структури фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ проведено в [42,43] методом порошкової рентгенівської дифракції на зразках одержаних термообробкою (1670 K, $\tau = 2$ години) СОГК. Дифрактограми цих шаруватих фаз подібні до дифрактограм відповідних п'ятишарових сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і аналогічно до них були проіндексовані в ромбічній ($\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$) та моноклінній ($\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$) сингоніях. Систематика погасань вказує на належність п'ятишарової структури фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ до однієї з можливих просторових груп: полярної групи симетрії $P2nn$ або до центросиметричної групи $Pmnn$, а п'ятишарової структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ до центросиметричної моноклінної просторової групи $P2_1/b$.

Враховуючи вищезазначену неоднозначність визначення просторової групи за систематикою погасань, в роботі [42] було проведено уточнення двох початкових моделей структури фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$: нецентросиметричної ($P2nn$) і центросиметричної ($Pmnn$), при побудові яких використані координати атомів в п'ятишаровій структурі $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [35]. Розрахований за обома зазначеними моделями склад цих фаз, відповідає (в межах похибки визначення) експериментально заданому [42].

Величини факторів недостовірності R_w виявились задовільними і близькими один до іншого як для центр-, так і для нецентросиметричної моделей структури $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Остаточний вибір просторової групи симетрії $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ був зроблений при дослідженні їх нелінійно-оптичних властивостей. Тести на генерацію сигналу другої оптичної гармоніки лазерного випромінювання показали, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ для $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ становить лише $\sim 0,005 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$ дозволяє однозначно віднести $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ до центросиметричної просторової групи симетрії $Pmnn$.

Побудову початкових моделей структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ в роботі [43] проведено із використанням координат атомів моноклінного $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [35].

Враховуючи близькість факторів атомного розсіювання празеодиму та гадолінію, на першому етапі було проведено уточнення трьох моделей структури $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ із локалізацією атомів Gd в центрі, в проміжному положенні та на краях перовськітоподібного блоку.

Результати уточнення цих моделей показали, що при розташуванні атомів Gd в центрі перовськітного блоку значення фактору недостовірності R_B має незадовільно високе значення ($R_B > 0,13$). Зміщення місця розташування атомів Gd в напрямку краю блоку знижує величину R_B , а найменше значення R_B (0,086) зафіксовано для моделі із розташуванням атомів Gd на краю перовськітоподібного блоку. Це дало авторам [43] підстави для висновку, що в п'ятишаровій структурі $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ має місце впорядкована локалізація атомів Gd в позиціях A(1) і A(2) на границях блоків і частково впорядковане розміщення атомів Pr із переважною локалізацією в центрі (позиція A(3)) та в проміжних положеннях (позиції A(4) і A(5)) перовськітного блоку.

Кристалграфічні та координатні параметри $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ наведені в [42,43].

Структура фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$, $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ і $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ типова для сполук ряду $A_nB_nO_{3n+2}$ і подібна до структури вихідних сполук $\text{CaLn}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$. Вона утворена п'ятишаровими блоками решітки перовськіту, які отримуються розрізанням її площинами паралельними площині (110) і послідовно чергуються вздовж осі Y. Сусідні перовськітні блоки зміщені один відносно одного в напрямку осі X на півребра перовськітового кубу (рис. 2.8, 2.9).

Необхідність утворення міжблокових зв'язків типу $-\text{O}-(\text{Ca},\text{Ln},\text{Ln}^{\text{I}})-\text{O}-$ для “зшивки” блоків зумовлює зсув зовнішньоблокових атомів $(\text{Ca},\text{Ln},\text{Ln}^{\text{I}})$ майже до границі перовськітного блоку, що знижує їх координаційне число до 10. Координаційне число розміщених у внутрішньоблокових деформованих кубооктаедричних пустотах атомів (Ca,Ln) дорівнює 12.

Серед поліедрів $(\text{Ca},\text{Ln})\text{O}_k$ найбільша ступінь деформації встановлена для зовнішньоблокових поліедрів $(\text{Ca},\text{Ln})\text{O}_{10}$, а серед октаедрів TiO_6 найменш деформовані октаедри розташовані в центрі перовськітного блоку.

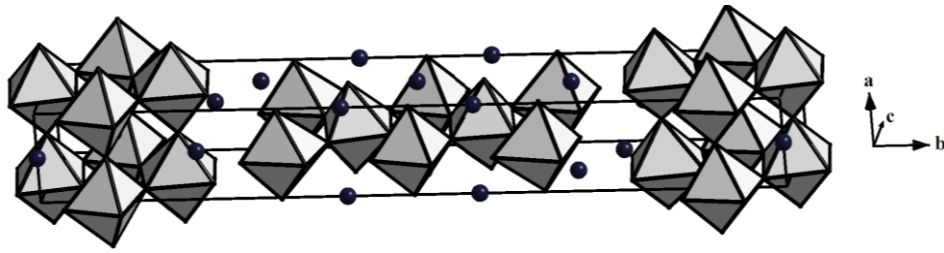


Рис. 2.8. Структура CaLa₃GdTi₅O₁₇ (пр. гр. *Pmnn*) у вигляді октаедрів TiO₆ та атомів Ca, La (чорні кружечки) [42].

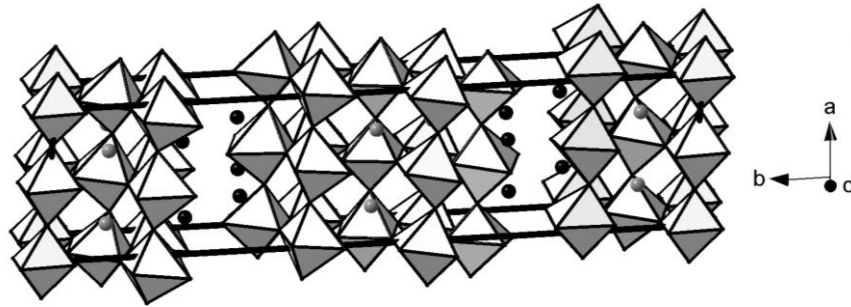


Рис. 2.9. Кристалічна структура CaPr₃GdTi₅O₁₇ у вигляді октаедрів TiO₆ та атомів (Ca,Pr,Gd)(1,2) – чорні кружечки і атомів (Ca,Pr)(3,4,5) – сірі кружечки [43].

Співставлення характеру розподілу атомів Ca, Ln і Ln^I в пятишаровій структурі сполук і фаз типу CaLn_{4-x}Ln^I_xTi₅O₁₇ (Ln = La, Pr, Nd, Ln^I = Gd, Dy) (ромбічна або моноклинна ґратка) (табл. 2.15) показало, що в усіх цих об'єктах має місце часткове упорядкування атомів Ca і РЗЕ із переважною локалізацією атомів РЗЕ на границях блоку, а атомів Ca в центрі та в проміжних шарах октаедрів TiO₆ перовськітного блоку. Це дає підстави для висновку, що переважне розташування атомів РЗЕ на границях перовськітних блоків фаз типу CaLn_{4-x}Ln^I_xTi₅O₁₇ не залежить від симетрії кристалічної ґратки і є типовим для їх шаруватої структури. Однією із основних причин такого характеру локалізації атомів Ln і Ca є, очевидно, більш ковалентний характер зв'язків Ln – O в порівнянні із зв'язками Ca – O, оскільки зшивка сусідніх перовськітних блоків вимагає суттєвої направленості зв'язків Me – O.

Аналіз способів розташування атомів Ln та Ln^I в пятишарових перовськітних блоках моноклинної та ромбічної пятишарової структури CaLn_{4-x}Ln^I_xTi₅O₁₇ (табл. 2.15) показав, що, характер їх локалізації також не

залежить від ступеня заміщення атомів Ln. Так, навіть при ступенях заміщення атомів Ln в $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ наближених до максимально можливого, атоми Ln^I розташовуються лише у зовнішніх поліедрах AO_{10} на границях перовськітоподібних блоків, які задіяні у „зшивці” блоків між собою через зв’язки $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$.

Таблиця 2.15.

Характер заповнення позицій типу A в ШПС сполук та фаз типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та їх деякі кристалохімічні характеристики.

| Сполука | Місцезнаходження шару в блоці | Заповнення позиції типу A в даному місці блоку ($x\text{A}^I + y\text{A}^{II}$) |
|---|-------------------------------|---|
| $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. Pmnn [35] | краї блоку | (0,12Ca + 0,88La) |
| | проміжне | (0,23Ca + 0,77La) |
| | центр блоку | (0,25Ca + 0,75La) |
| $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. Pmnn [42] | краї блоку | (0,13Ca + 0,37La + 0,50Gd) |
| | проміжне | (0,27Ca + 0,73La) |
| | центр блоку | (0,20Ca + 0,80La) |
| $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. Pmnn [42] | краї блоку | (0,13Ca + 0,58La + 0,29Dy) |
| | проміжне | (0,27Ca + 0,73La) |
| | центр блоку | (0,20Ca + 0,80La) |
| $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. P2 ₁ /b [36] | краї блоку | (0,135Ca + 0,865Pr)* |
| | проміжне | (0,25Ca + 0,75Pr)* |
| | центр блоку | (0,23Ca + 0,77Pr) |
| $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. P2 ₁ /b [43] | краї блоку | (0,15Ca + 0,36Pr + 0,49Gd)* |
| | проміжне | (0,25Ca + 0,75Pr)* |
| | центр блоку | (0,20Ca + 0,80Pr) |
| $\text{CaNd}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ пр. гр. P2 ₁ /b [36] | краї блоку | (0,135Ca + 0,865Nd)* |
| | проміжне | (0,25Ca + 0,75Nd)* |
| | центр блоку | (0,23Ca + 0,77Nd) |

* - середнє значення двох позицій атомів типу A, які розташовані в даному місці перовськітоподібного блоку (сполуки і фази типу $\text{CaLn}_{4-x}\text{Ln}^I_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ із $a \approx 2a_{\text{перовськіту}}$).

Співставлення довжин міжблокових зв’язків (Ca,La,Ln) – O та ступеней деформації міжблокових поліедрів (Ca,La,Ln)O_n (Δ) в структурі

$\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (табл. 2.16) показує, що входження менших за розмірами атомів замісників в п'ятишарову структуру $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ призводить до збільшення довжини міжблокових зв'язків $(\text{Ca},\text{La},\text{Ln})(3) - \text{O}$ та, як наслідок, ступеня деформації міжблокових поліедрів $\Delta(\text{Ca},\text{La},\text{Ln})(3)\text{O}_n$. Збільшення міжблокових відстаней послаблює зв'язок між суміжними перовськітними блоками і є, очевидно, тим фактором, який призводить до руйнації шаруватої структури та обмежує її область існування в фазах $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

Таблиця 2.16.

Довжина міжблокових зв'язків $(\text{Ca},\text{La},\text{Ln}) - \text{O}^*$ та ступінь деформації міжблокових поліедрів $(\text{Ca},\text{La},\text{Ln})\text{O}_n$ (Δ) в структурі $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$.

| Відстань | $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ | $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ | $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ |
|--|---|---|--|
| $(\text{Ca},\text{La},\text{Ln})(3) - \text{O}(5)^*$ | 0,232(2) | 0,250(2) | 0,252(2) |
| $(\text{Ca},\text{La},\text{Ln})(3) - \text{O}(8)^*$ | 0,255(2) | 0,274(2) | 0,273(2) |
| Ступінь деформації Δ | | | |
| $\Delta(\text{Ca},\text{La},\text{Ln})(3)\text{O}_n$ | $188 \cdot 10^{-4}$, n = 9 | $221 \cdot 10^{-4}$, n = 10 | $247 \cdot 10^{-4}$, n = 10 |

На відміну від ізовалентного заміщення атомів лантану на атоми гадолінію та диспрозію в п'ятишаровій структурі $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ [42], входження атомів Gd у п'ятишарову структуру моноклинного $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ не призводить до суттєвого зростання довжин міжблокових зв'язків $-\text{O} - \text{A} - \text{O} -$ і ступеня деформації зовнішньоблочних поліедрів AO_{10} [43]. Однак, слід відзначити, що середнє значення довжини міжблокової відстані $(\text{Ca},\text{Ln},\text{Ln}^{\text{I}}) - \text{O}$ для $\text{CaPr}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (0,262 нм) практично співпадає з таким як для $\text{CaPr}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (0,263 нм), так і для фаз $\text{CaLa}_3\text{GdTi}_5\text{O}_{17}$ (0,262 нм) $\text{CaLa}_{3,25}\text{Dy}_{0,75}\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ (0,263 нм) з близькими до максимальних ступенями заміщення атомів лантану. Це свідчить, що для цих фаз середня довжина міжблокової відстані 0,262 - 0,263 нм є максимально можливою і при її перевищенні відбувається дестабілізація їх структури внаслідок зменшення міцності зв'язування перовськітних блоків між собою.

2.3.3 Кристалічна структура $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$).

Досить ефективним способом регулювання фізичних та ряду інших властивостей шаруватих перовськітів типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є введення в їх шарувату структуру нетипових для неї катіонів, зокрема тривалентних катіонів B^{3+} , які певним, нестатистичним чином розподіляються по позиціях перовськітного блоку і зумовлюють суттєву зміну характеристик одержуваних матеріалів. Зокрема, автором [3] показано, що нестатистичний розподіл іонів Sc^{3+} та Nb^{5+} в чотиришаровій структурі $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Sc}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ призводить до збільшення величини спонтанної поляризації P_s в три рази, а термо- і вологостійкості потенціалу зовнішнього поля на декілька порядків. Однак, на відміну від тонкоблокових представників сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ із ($n = 2 - 4$), дані про особливості будови товстоблокової ($n \geq 5$) шаруватої структури сполук і фаз $A_n(B, B^{3+})_nO_{3n+2}$ із тривалентними атомами B^{III} у B -підрешітці в літературі взагалі були відсутні. Тому, дослідження впливу тривалентних атомів B^{III} на особливості будови п'ятишарових сполук викликають безсумнівний практичний інтерес.

На сьогодні надійно встановлено існування 6 п'ятишарових сполук $A_5(B, B^{\text{III}})_5O_{17} - \text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) [3,12], проте деталі їх будови залишались нев'ясненими.

Враховуючи вищенаведене, авторами робіт [44-46] було визначено будову кристалічної структури вищезазначених п'ятишарових сполук $A_5(B, B^{\text{III}})_5O_{17}$ та проведено порівняльний аналіз їх кристалохімічних особливостей, зокрема характеру локалізації атомів B^{III} у B -підрешітці.

Слід окремо відзначити, що досі визначення кристалічної структури товстоблокових ($n > 4$) представників сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ було проведено лише для таких сполук, в яких в ролі атомів типу B виступають виключно атоми d – елементів (Ti, Nb) [37,41,47-50]. Визначення кристалічної структури перших п'ятишарових сполук типу $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) з атомами p -елементу у B -підрешітці є важливим для з'ясування впливу

електронної будови атомів типу B на особливості кристалічної структури представників сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ із шаруватою структурою.

Дослідження кристалічної структури $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) проведено методом порошку на полікристалічних зразках синтезованих термообробкою (1620 К, $\tau = 2$ години) сумісноосаджених гідроксидів СОГ [3,7,10]. Полікристалічні зразки $Ln_5Ti_4GaO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) синтезували за описаною в [10] методикою, шляхом термообробки ($T = 1620$ К, $\tau = 2$ години) шихти сумісноосаджених гідроксиоксалатів. Сумісне осадження проводилось із метанольно-водних систем, що забезпечило одержання високодисперсних порошків (розмір частинок не більше 1 – 2 мкм) із рівномірним розподілом компонентів у співвідношенні $Ln : Ti : Ga = 5 : 4 : 1$.

Дифрактограми $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$) подібні до дифрактограм відповідних п'ятишарових титанатів $A^{II}Ln_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr, Ln = La, Pr, Nd$). Їх індексування показало належність кристалічної структури $La_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($B^{III} = Fe, Ga$) [44,45] до ромбічної, а структур $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($Ln = Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$) до моноклінної сингонії [44,46]. Систематичні погасання відбиттів на дифрактограмах $La_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($B^{III} = Fe, Ga$) відповідали таким можливим просторовим групам: центросиметричній $Pm\bar{m}n$ або нецентросиметричній полярній $P2nn$. Характер погасань на дифрактограмах $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($Ln = Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$) вказав на належність структур цих сполук до центросиметричної просторової групи $P2_1/b$.

Виходячи з вищенаведеного, в роботах [44,45] було проведено уточнення двох початкових моделей структури $La_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($B^{III} = Fe, Ga$): нецентросиметричної ($P2nn$) та центросиметричної ($Pm\bar{m}n$), для побудови яких використано координати атомів $CaLa_4Ti_5O_{17}$. Початкову оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моноклінних моделей структур $Ln_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($Ln = Pr, Nd, B^{III} = Fe, Ga$) було проведено за відомими структурними даними для $CaPr_4Ti_5O_{17}$ та $CaNd_4Ti_5O_{17}$ (пр.гр. $P2_1/b$) [36].

Співставлення результатів уточнення нецентро- і центросиметричної моделей структури $La_5Ti_4B^{III}O_{17}$ ($B^{III} = Fe, Ga$) показало, що для обох варіантів

величини факторів недостовірності мають задовільні і близькі значення (для $\text{La}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{17}$ $R_W = 0,065$ для моделі у пр. гр. $P2nn$ та $R_W = 0,080$ для моделі у пр. гр. $Pmnn$, для $\text{La}_5\text{GaTi}_4\text{O}_{17}$ $R_W = 0,067$ для моделі у пр. гр. $P2nn$ і $R_W = 0,081$ для моделі у пр. гр. $Pmnn$) [44,45].

Вибір просторової групи для $\text{La}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) був здійснений на підставі вимірів їх нелінійно-оптичних характеристик. Тест на генерацію сигналу другої гармоніки лазерного випромінювання полікристалічними зразками $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) показав, що відносна інтенсивність сигналу $I_{2\omega}$ цих зразків не перевищує $0,01 I_{2\omega}$ для нецентросиметричної чотиришарової сполуки $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$. Такий незначний сигнал $I_{2\omega}$ однозначно вказав на належність п'ятишарової структури $\text{La}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) до центросиметричної групи $Pmnn$ і підтвердив центросиметричний характер п'ятишарової структури $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$).

Кристалографічні та координатні параметри $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) наведені в [44-46]. Уточнений при розрахунку структури склад сполук в межах похибки визначення відповідав експериментально заданому.

П'ятишарова структура $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) утворена перовськітними блоками, що складаються з п'яти гофрованих шарів деформованих октаедрів $(\text{Ti}, B^{\text{III}})\text{O}_6$. [44-46]. Сусідні блоки зсунуті по відношенню один до одного на півребра перовськітового куба в напрямку осі X і чергуються вздовж осі Y . В структурі $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) за характером розташування в шарах перовськітних блоків можна виділити три типи атомів лантаноїду: зовнішньоблокові атоми $\text{La}(3)$ в структурі $\text{La}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) та $\text{Ln}(1)$ і $\text{Ln}(2)$ в структурі $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$), саме вони здійснюють зв'язок між октаедрами $(\text{Ti}, B^{\text{III}})\text{O}_6$ сусідніх перовськітних блоків, а їх КЧ < 12 , та ті, що займають проміжні і центральні позиції у середині перовськітових блоків і мають КЧ 12. Координаційні поліедри внутрішньоблокових атомів Ln представляють собою деформовані кубооктаедри (рис. 2.10).

Характерною особливістю п'ятишарової структури $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ є упорядковане розташування іонів заліза лише в середині перовськітних блоків, причому октаедричні позиції в центрі блоку заселені виключно атомами заліза.

Враховуючи особливий характер розподілу катіонів заліза в п'ятишаровій структурі титанатофериту $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$, було логічним провести порівняльний аналіз одержаних даних і даних про особливості будови шаруватої структури решти відомих на даний час залізовмісних представників сімейства сполук $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (зокрема чотиришарових фаз $\text{Ln}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_{x/2}\text{B}_{x/2}^{\text{V}}\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$, $\text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) [51]).

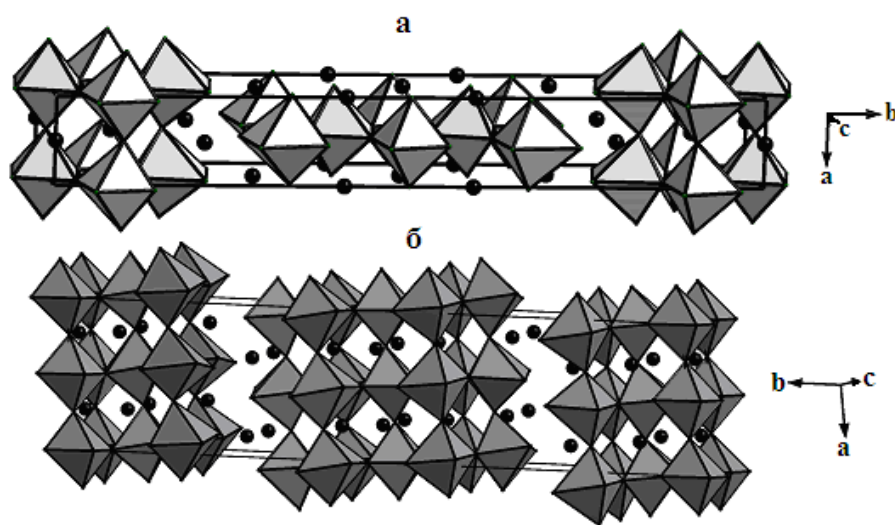
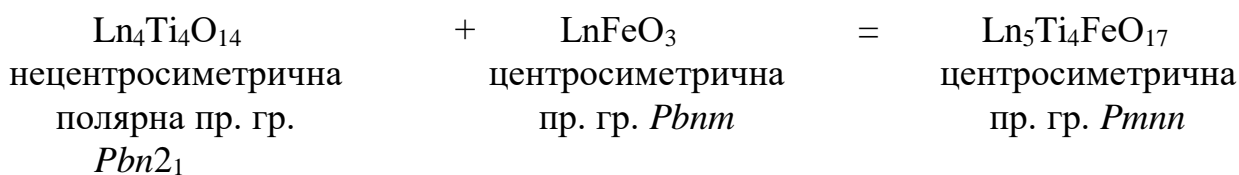


Рис. 2.10. Кристалічна структура $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{B}^{\text{III}}\text{O}_{17}$ у вигляді октаедрів $(\text{Ti}, \text{B}^{\text{III}}\text{O})_6$ та атомів Ln (●). а - $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($Pmnn$)[44], б - $\text{Nd}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ ($P2_1/b$)[46]).

З кристалохімічної точки зору утворення п'ятишарової структури $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ можна представити як “дорощування” числа шарів октаедрів BO_6 у чотиришаровому перовськітному блоці титанатів $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$) перовськітами складу LnFeO_3 за такою схемою:



в результаті чого утворюється центросиметрична п'ятишарова структура $\text{Ln}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{17}$.

Втрата ацентричності шаруватої структури при входженні катіонів Fe^{3+} в чотиришарову структуру $\text{Ln}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ (утворенні $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$), аналогічна зменшенню ацентричності твердих розчинів чотиришарових фаз $\text{Ln}_4\text{Ti}_{4-x}\text{B}_{x/2}^{\text{III}}\text{B}_{x/2}^{\text{V}}\text{O}_{14}$ ($\text{B}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{B}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$) при збільшенні ступеня заміщення [3,44]. Слід зазначити, що степінь ацентричності (відповідно і сегнетоелектричної активності) шаруватої структури при входженні в неї катіонів Fe^{3+} зменшується хоча і поступово, але досить стрімко. Так, за даними [3,51], величина $I_{2\omega}$ зменшується в 25 разів при заповненні катіонами заліза лише 12,5% октаедричних B -позицій чотиришарової структури (фаза $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$). Оскільки в п'ятишаровій структурі сполук $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ доля таких позицій в 1,6 рази більша, то центросиметричність цих сполук є закономірною.

Співставлення одержаних результатів про будову п'ятишарової структури сполук $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ з аналогічними даними для чотиришарових фаз $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ [51] свідчить про однотипний високовпорядкований характер розміщення атомів заліза лише в центральній частині перовськітного блоку сполук сімейства $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ незалежно від товщини їх блоків. Тенденція до упорядкування в йонних кристалах визначається, в основному, різницею йонних зарядів Δq і радіусів ΔR_B та електронною будовою катіонів. Оскільки різниця зарядів йонів титану та заліза мінімальна і тому недостатня для виникнення надструктури розміщення у вищезазначених об'єктах, а розміри йонів Fe^{3+} та Ti^{4+} відрізняються лише на 7%, можна стверджувати, що високовпорядкований характер розподілу катіонів Fe^{3+} у B – позиціях різнотовщинної шаруватої структури сполук типу $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ визначається, в основному, їх електронною будовою.

Аналіз особливостей будови шаруватої структури центросиметричних п'ятишарових $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ та чотиришарових сегнетоелектриків $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$ [12] показав різний характер деформації октаедрів BO_6 в перовськітних блоках цих сполук. Якщо для $\text{A}_4\text{B}_4\text{O}_{14}$ степінь деформації октаедрів BO_6 зростає від центру до країв блоку, то в п'ятишарових блоках $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ степінь деформації

центральних октаєдрів FeO_6 не є найменшою в блоці. Наслідком цього може бути порушення впорядкованого, некомпенсованого в межах елементарної комірки, зсуву сегнетоактивних йонів титану з центрів октаєдрів і, відповідно, зникнення спонтанної поляризації.

Співставлення даних про будову $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [45,46] та аналогічних за складом залізовмісних п'ятишарових сполук $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) [44] показало існування певної різниці в характері локалізації атомів B^{III} в октаєдричних позиціях їх перовськітних блоків. В п'ятишаровій структурі $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{FeO}_{17}$ всі атоми заліза упорядковано розташовані лише у центрі перовськітного блоку, причому позиції в центрі блоку заселені виключно атомами заліза. В п'ятишаровій структурі $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) атоми галію теж розташовані в центральній частині блоку, але вони більш розосереджені і займають половину центральних і чверть проміжних позицій перовськітних блоків. Октаєдричні позиції на краю блоку в п'ятишаровій структурі усіх сполук типу $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) заселені виключно атомами титану.

Аналіз даних про будову решти відомих Fe-, Ga – вмісних представників родини сполук типу $A_nB_n\text{O}_{3n+2}$ (чотиришарових фаз $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}B^{\text{III}}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ ($B^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Ga}$) [3,51,52]) показав, що входження атомів B^{III} в чотиришарову структуру відбувається шляхом їх розташування переважно у внутрішніх шарах перовськітних блоків. Але тут, як і у випадку п'ятишарових сполук $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{\text{III}}\text{O}_{17}$, спостерігається менш впорядкований (у порівнянні із залізом) розподіл атомів галію у шарах перовськітного блоку. Так, якщо у чотиришаровій структурі $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ атоми заліза розташовані тільки у внутрішніх шарах чотиришарового блоку, то в чотиришаровій структурі $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Ga}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ у внутрішніх шарах перовськітного блоку локалізовано $\sim 2/3$ атомів галію, а решта знаходиться на границях блоку. Зважаючи на те, що для обох пар $\text{Fe}^{3+} : \text{Ti}^{4+}$ та $\text{Ga}^{3+} : \text{Ti}^{4+}$ $\Delta q = 1$, а йонні радіуси заліза та галію відрізняються лише на 4% можна зробити висновок, що основною причиною такого менш впорядкованого характеру розподілу атомів галію (у порівнянні

із залізом) у шарах перовськітних блоків сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ є його електронна будова, а саме приналежність Ga до р-елементів.

2.3.4 Кристалічна структура $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ ($x = 0 - 4$).

Одним із основних чинників, які визначають властивості сполук $A_nB_nO_{3n+2}$, є спосіб розподілу різнотипних катіонів по *A*- та *B*-позиціям їх шаруватої структури. Установлений факт [4] існування безперервного ряду твердих розчинів у системі $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ - $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ та наявність літературних даних, що до кристалічної будови $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ [23] робили сполуки та фази типу $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ ($x = 0 - 5$) одними із найбільш прийнятних об'єктів для встановлення впливу різнотипних катіонів типу *A* на характер розподілу катіонів типу *B* у п'ятишарових перовськітних блоках.

Зважаючи на це, авторами робіт [11,53] була встановлена будова кристалічної структури індивідуального п'ятишарового титаноніобату кальцію $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ та п'ятишарових фаз в системі $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ - $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ і проведений аналіз особливостей розподілу катіонів кальцію, стронцію, титану та ніобію в п'ятишаровій структурі фаз $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$.

Визначення кристалічної структури індивідуального $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ та фаз $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ ($x = 1 - 4$) проведено методом порошкової рентгенівської дифракції на зразках одержаних термообробкою (1670 K, $\tau = 2$ години) СОГК. Дифрактограми $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ і шаруватих фаз $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ подібні до такої для п'ятишарової сполуки $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ [23] і були проіндексовані в ромбічній сингонії. Систематика погасань та незначне значення інтенсивностей сигналу генерації другої гармоніки лазерного випромінювання цих зразків ($I_{2\omega}$ для $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ з $x = 0 - 4$ становлять $\sim 0,001$ величини $I_{2\omega}$ для $Ca_2Nb_2O_7$ та $Sr_2Nb_2O_7$) дозволили однозначно віднести п'ятишарову структуру $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ $x = 0 - 4$ до центросиметричної просторової групи *Pmnn*.

Початкову оцінку координатних параметрів атомів для вихідних моделей структур $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$ $x = 0 - 4$ проведено за відомими структурними даними для п'ятишарової сполуки $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ [23]. Кристалографічні та

координатні параметри $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ і фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ($x = 1, 2, 3, 4$) наведені в [11,53]. Уточнений при розрахунку структури склад сполук в межах похибки визначення відповідав експериментально заданому.

Структура досліджуваних об'єктів подібна до п'ятишарової структури сполуки $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$. Її основними структурними одиницями є двовимірні (безмежні в напрямках осей X і Z) перовськітні блоки товщиною в 5 шарів з'єднаних вершинами деформованих октаєдрів $(\text{Nb},\text{Ti})\text{O}_6$, які зсунуті один відносно одного на половину періоду a в напрямку осі X і чергуються вздовж осі Y (рис. 2.11). Зазначені перовськітні блоки розділені шарами деформованих, об'єднаних спільними ребрами багатовершинників $(A^{\text{II}})\text{O}_n$ таким чином, що безпосередній зв'язок між октаєдрами BO_6 прилеглих перовськітних блоків відсутній, а з'єднання блоків між собою досягається за допомогою міжблокових зв'язків $-\text{O}-(A^{\text{II}})(3)-\text{O}-$. Утворення зв'язків такого роду обумовлює зсув атомів $(A^{\text{II}})(3)$ із кубооктаєдричних пустот майже до границі перовськітного блоку, результатом чого є зменшення їх координаційного числа (до 9 – 10). Координаційний полієдр внутрішньоблокових атомів типу $A^{\text{II}}(1)$ і $A^{\text{II}}(2)$ є деформованим кубооктаєдром.

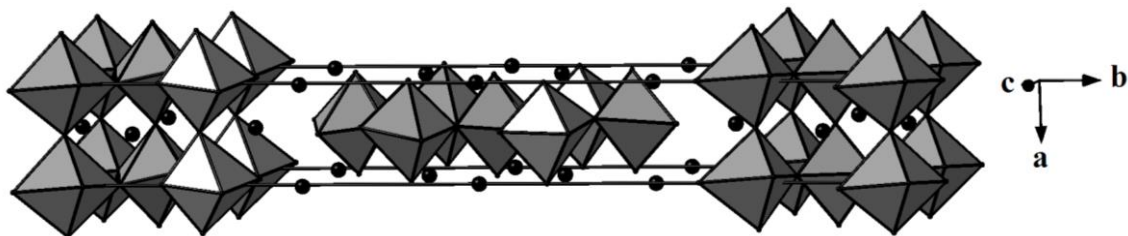


Рис. 2.11. Кристалічна структура $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ (пр. гр. $Pm\bar{3}n$) у вигляді октаєдрів $(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_6$ та атомів Ca (чорні кружечки) [53].

Аналіз заповнення катіонних позицій в п'ятишаровій структурі фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ показав, що числове співвідношення (або частка (ω)) катіонів кальцію і стронцію в позиціях типу A на краю та в проміжку перовськітних блоків близько до формульного співвідношення цих елементів (рис. 2.12).

Слід відзначити, що позиції типу A в центрі перовськітних блоків п'ятишарової структури $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ незначно збіднені катіонами кальцію і, відповідно, збагачені катіонами стронцію.

Незважаючи на сталі (на відміну від катіонів типу *A*) співвідношення титану та ніобію в усіх фазах типу $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$, залежності $\omega(\text{Nb},\text{Ti}) = f(x)$ для *B*-позицій їх перовськітних блоків є різнотипними (рис. 2.12), а розподіл катіонів титану та ніобію по позиціям блоку носить частково впорядкований характер. Так, із збільшенням вмісту катіонів стронцію у твердому розчині $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ відбувається зменшення числа катіонів титану на краю та в проміжку перовськітного блоку і суттєве (в два рази) збільшення числа катіонів титану в позиціях типу *B* у центрі блоку.

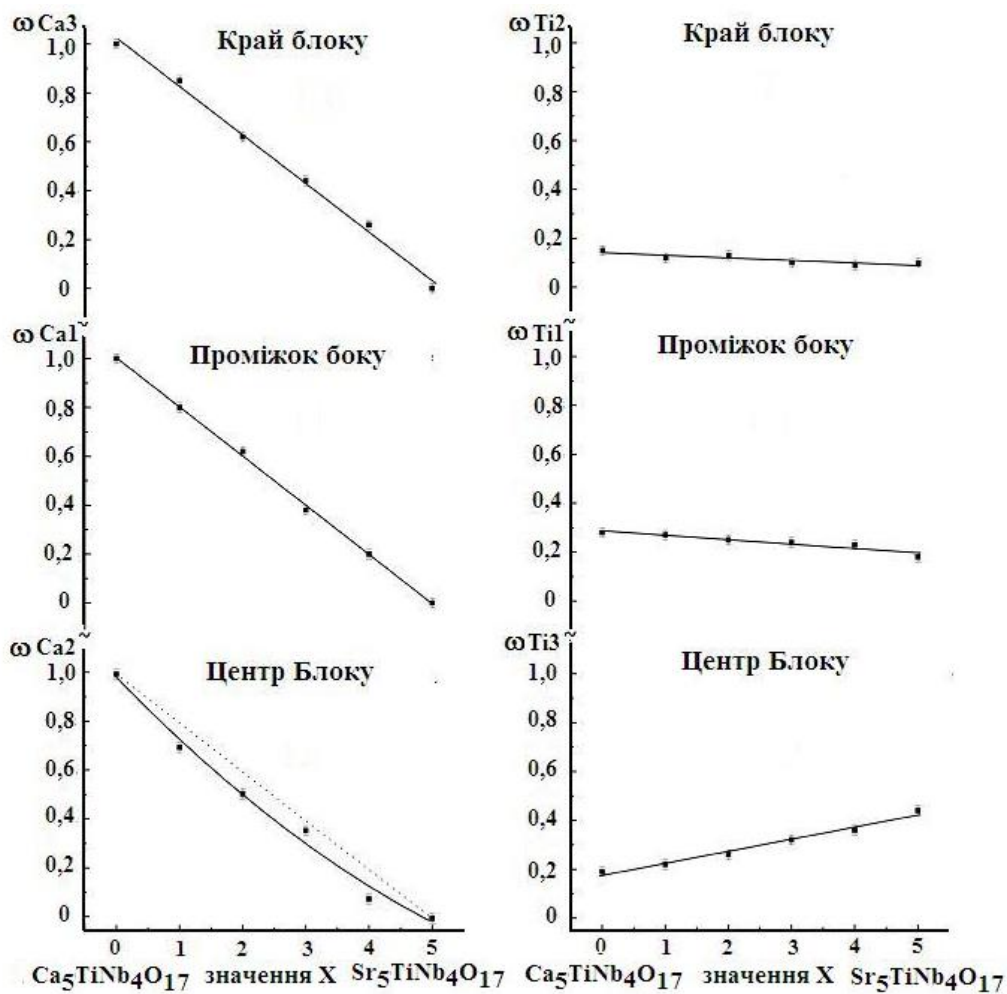


Рис. 2.12. Залежності частки заповнення (ω) катіонами Ca та Ti позицій на краю, в проміжку та в центрі перовськітного блоку сполук $\text{A}^{\text{II}}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) та твердих розчинів $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ від ступеня заміщення атомів *A*-позиції п'ятишарової структури (значення *x*) [11].

Зважаючи на лінійний характер залежності $\omega(B) = f(x)$, найбільш вірогідною причиною такого перерозподілу катіонів титану і ніобію в

п'ятишаровій структурі фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ є одночасний вплив обох катіонів кальцію і стронцію, які розташовуються в A -позиціях їх п'ятишарових перовськітних блоків. Залежність характеру розподілу катіонів титану і ніобію в перовськітних блоках п'ятишарових фаз $\text{Ca}_{5-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ від якісного складу та кількісного співвідношення атомів A -позиції ускладнює використання одержаних результатів для коректного виявлення факторів, які визначають розподіл катіонів типу B у шаруватій структурі сполук типу $A_nB_n\text{O}_{3n+2}$.

2.3.5 Особливості локалізації катіонів у B -позиціях п'ятишарових сполук.

Для встановлення коректних закономірностей розподілу різнотипних катіонів типу B у оксигенооктаедричних позиціях п'ятишарових перовськітних блоків представників родини сполук та фаз типу $A_nB_n\text{O}_{3n+2}$ авторами роботи [11] були використані дані про будову 7 п'ятишарових індивідуальних сполук загального складу $A_5B^I_4B^{II}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{II}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, B^I = \text{Nb}, \text{Ti}, B^{II} = \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ga}$), $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$) [44-46,53] та дані про будову $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ [23]. В п'ятишаровій структурі зазначених сполук всі позиції типу A заповнені лише однаковими атомами.

Співставлення особливостей розподілу катіонів типів B^I і B^{II} у п'ятишарових сполук сполук $A_5B^I_4B^{II}\text{O}_{17}$, їх кристалохімічних характеристик та характеру (ступеня йонності) зв'язків $A - \text{O}$, $B^I - \text{O}$, $B^{II} - \text{O}$ показало, що одним із основних чинників, які визначають характер заповнення позицій типу B у їх структурі, є заряд катіону типу B .

Для низькозарядних катіонів типу B^{II} характерна локалізація в центрі перовськітного блоку, високозарядні ж катіони типу B^I займають позиції на границях перовськітних блоків (табл. 2.17). Так, у шаруватій структурі усіх відомих індивідуальних п'ятишарових сполук загального складу $A_5B^I_4B^{II}\text{O}_{17}$, для яких проведено визначення будови кристалічної структури, оксигенооктаедричні позиції на краю блоку повністю заповнені більш високозарядними катіонами B^I (сполуки $\text{Ln}_5\text{Ti}_4B^{II}\text{O}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, B^{II} = \text{Fe},$

Ga)), або доля цих катіонів на краю блоку перевищує статистичну (сполуки $A^{II}_5Nb_4TiO_{17}$ ($A^{II} = Sr, Ca$)).

Найбільш цікавим виявився характер заповнення оксигенооктаедричних позицій в центрі перовскітного блоку. Так, якщо в п'ятишаровій структурі титанатоферитів $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) позиції в центрі блоку заселені виключно більш низькозарядними катіонами заліза, то в п'ятишаровій структурі титанатогалатів РЗЕ $Ln_5Ti_4GaO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) та ніобатотитанату $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ має місце переважна локалізація низькозарядних катіонів типу B у центрі та в проміжку блоку.

Лише в п'ятишаровому $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ частка катіонів титану в центрі блоку майже відповідає статистичному розподілу катіонів титану і ніобію (табл. 2.17), але слід зазначити, що в цьому випадку переважна локалізація катіонів титану має місце в проміжку перовскітного блоку шаруватої структури.

Аналіз особливостей розподілу катіонів B^I і B^{II} по позиціям перовскітних блоків індивідуальних п'ятишарових сполук $A_5B^I_4B^{II}O_{17}$ показав, що ступінь впорядкованості і характер розміщення катіонів типу B виявляють також залежність і від величини відносної йонності зв'язку $B^{II} - O$ ($I_{B^{II}O}$) (табл. 2.17). При низьких (0,28) значеннях $I_{B^{II}O}$ має місце повне впорядкування катіонів типу B^I і B^{II} по позиціям перовскітних блоків із розміщенням катіонів B^{II} лише в центрі блоків (сполуки $Ln_5Ti_4FeO_{17}$), збільшення величини $I_{B^{II}O}$ до 0,30 призводить до частково впорядкованого розміщення катіонів типу B^{II} у блоках з їх переважною локалізацією в центрі та в проміжку блоку (сполуки $Ln_5Ti_4GaO_{17}$ та $Sr_5Nb_4TiO_{17}$). У випадку $I_{B^{II}O} = 0,31$ (сполука $Ca_5Nb_4TiO_{17}$) переважна локалізація катіонів типу B^{II} (Ti^{4+}) має місце в позиціях проміжку перовскітного блоку.

Слід зазначити, що встановлені закономірності заповнення октаедричних позицій в п'ятишаровій структурі індивідуальних сполук $A_5B^I_4B^{II}O_{17}$ повністю виконуються і для більшості п'ятишарових фаз $Ca_{5-x}Sr_xNb_4TiO_{17}$, за винятком лише розподілу катіонів титану в перовскітних блоках фази $Ca_4SrNb_4TiO_{17}$.

Таблиця 2.17.

Характер заповнення B -позицій в п'ятишаровій структурі сполук $A_5B^I_4B^{II}O_{17}$ та величини відносної йонності зв'язку $B^{II} - O$ ($I_{B^{II}O}$)*.

| Позиція | Місце знаходження позиції в блоці | Склад | $I_{B^{II}O}$ | Заповнення позиції типу B в даному місці блоку ($xB^I + yB^{II}$) | Склад | $I_{B^{II}O}$ | Заповнення позиції типу B у даному місці блоку ($xB^I + yB^{II}$) |
|---------|-----------------------------------|----------------------------|---------------|---|----------------------------|---------------|---|
| $B2$ | край | $La_5Ti_4FeO_{17}$ [44] | 0,28 | $1Ti + 0Fe$ | $La_5Ti_4GaO_{17}$ [45] | 0,30 | $1Ti + 0Ga$ |
| $B1$ | проміжок | | | $1Ti + 0Fe$ | | | $0,75Ti + 0,25Ga$ |
| $B3$ | центр | | | $0Ti + 1Fe$ | | | $0,5Ti + 0,5Ga$ |
| $B1$ | край | $Pr_5Ti_4FeO_{17}$ [44] | 0,28 | $1Ti + 0Fe$ | $Pr_5Ti_4GaO_{17}$ [46] | 0,30 | $1Ti + 0Ga$ |
| $B2$ | | | | $1Ti + 0Fe$ | | | $1Ti + 0Ga$ |
| $B3$ | проміжок | | | $1Ti + 0Fe$ | | | $0,5Ti + 0,5Ga$ |
| $B4$ | | | | $1Ti + 0Fe$ | | | $1Ti + 0Ga$ |
| $B5$ | центр | | | $0Ti + 1Fe$ | | | $1Ti + 0Ga$ |
| $B6$ | | | | $0Ti + 1Fe$ | | | $0Ti + 1Ga$ |
| $B1$ | край | $Nd_5Ti_4FeO_{17}$ [44] | 0,28 | $1Ti + 0Fe$ | $Nd_5Ti_4GaO_{17}$ [46] | 0,30 | $1Ti + 0Ga$ |
| $B2$ | | | | $1Ti + 0Fe$ | | | $1Ti + 0Ga$ |
| $B3$ | проміжок | | | $1Ti + 0Fe$ | | | $0,5Ti + 0,5Ga$ |
| $B4$ | | | | $1Ti + 0Fe$ | | | $1Ti + 0Ga$ |
| $B5$ | центр | | | $0Ti + 1Fe$ | | | $1Ti + 0Ga$ |
| $B6$ | | | | $0Ti + 1Fe$ | | | $0Ti + 1Ga$ |
| $B2$ | край | $Ca_5Nb_4TiO_{17}$ [53] | 0,31 | $0,85Nb + 0,15Ti$ | $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ [23] | 0,30 | $0,90Nb + 0,10Ti$ |
| $B1$ | проміжок | | | $0,72Nb + 0,28Ti$ | | | $0,82Nb + 0,18Ti$ |
| $B3$ | центр | | | $0,81Nb + 0,19Ti$ | | | $0,56Nb + 0,44Ti$ |

* - величина відносної йонності зв'язку $B^{II} - O$ ($I_{B^{II}O}$) являє собою відношення йонності ізольованого зв'язку $B^{II} - O$ ($i_{B^{II}O}$) до суми йонностей ізольованих зв'язків $A - O$, $B^{II} - O$ та $B^I - O$: $I_{B^{II}O} = i_{B^{II}O} / \Sigma(i_{AO} + i_{B^IO} + i_{B^{II}O})$. Величини йонності ізольованих зв'язків i_{AO} , i_{B^IO} та $i_{B^{II}O}$ в сполуках $A_5B^I_4B^{II}O_{17}$ визначали із використанням шкали кристалічних електронегативностей [3].

Таким чином, в роботах [3,10,11,35,36,42-46,53] визначено структуру 12 п'ятишарових сполук та 6 фаз загального складу $A_5B_5O_{17}$ ($A = \text{Ca, Sr, La, Pr, Nd, Gd, Dy}$, $B = \text{Ti, Nb, Fe, Ga}$). Встановлено закономірності локалізації атомів типу A та B у п'ятишаровій структурі сполук типу $A_5B_5O_{17}$ та виявлено залежність характеру розподілу катіонів в A - і B -позиціях п'ятишарової структури від їх розмірів, заряду і величин йонності зв'язків $A - O$ і $B - O$.

На прикладі фаз типу $\text{CaLa}_{4-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ ($\text{Ln}^I = \text{Gd, Dy}$) встановлено характер змін у п'ятишаровій структурі при ізовалентному заміщенні атомів A -позиції. Показано, що входження в A -позицію п'ятишарової структури менших за розмірами атомів замісників призводить до збільшення довжин міжблокових відстаней $- O - A - O -$, збільшення напруженості (ступеня деформації поліедрів AO_n) на міжблокових границях і, як наслідок, до порушення зв'язків між блоками і руйнації шаруватої структури.

2.4 Властивості п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$.

2.4.1 Електретний ефект у оксидній кераміці п'ятишарового перовськіту $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$.

Особливості будови шаруватої структури сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$, зокрема наявність деформованих октаедрів BO_6 , які сполучені вершинами у нескінченні двовимірні шари, давали підстави очікувати виникнення в них явища залишкової поляризації. Для шаруватих перовськітів також можлива поява нових, специфічних лише цієї структури, типів пасток на границях між перовськітними блоками по механізму їх виникнення на міжфазних границях, що може значно поліпшувати електретні характеристики матеріалів на основі шаруватих сполук.

Ці припущення були підтверджені раніше результатами досліджень електретних властивостей ряду фаз на основі чотиришарового $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ [3,54,55], термо- і вологостійкість потенціалу зовнішнього поля яких набагато перевищує відповідні показники для промислових електретів на основі CaTiO_3

типу Т-150. Відповідно існували підстави очікувати наявність електретних властивостей і у решти представників сімейства сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$.

Враховуючи вищенаведене, безсумнівний науковий і практичний інтерес становило дослідження можливості створення і особливостей електретного стану в оксидній кераміці на основі п'ятишарових ($n = 5$) сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$.

В якості об'єкту дослідження в роботах [10,56] була обрана п'ятишарова сполука складу $Ca_5TiNb_4O_{17}$, в якій В-позиція зайнята різновалентними атомами титану та ніобію. Розмірні відмінності у кристалічних радіусах шестикоординованих іонів Ti^{4+} і Nb^{5+} та різна степінь деформації октаедрів BO_6 (в залежності від їх місця розташування у перовськітному блоці) повинні були обумовити утворення значного числа додаткових мінімумів потенційної енергії і сприяти підвищенням електретним параметрам одержуваного матеріалу.

Оскільки на електретні характеристики оксидної кераміки суттєво впливають її фізико-механічні параметри (густина, кількість і величина пор), значна увага в роботах [10,56] була приділена визначенню умов одержання високоякісної кераміки $Ca_5TiNb_4O_{17}$. Синтез полікристалічного $Ca_5TiNb_4O_{17}$ проводився за методом сумісного осадження, оскільки він дає змогу одержувати дрібнодисперсний матеріал із розмірами мікрочастінок щонайменше на порядок меншими ніж такі, що отримуються за твердофазною керамічною технологією, що значно полегшує його наступне спікання.

Умови одержання вихідної шихти сумісноосаджених гідроксикарбонатів із співвідношенням $Ca : Ti : Nb = 5 : 4 : 1$ були аналогічні описаним в [4,6], а її наступна обробка полягала у сушці при 370 К та попередньому прожарюванню при 1170 К впродовж 2 годин. Після цього порошок ретельно перетирався, в нього вводили пластифікатор (полівініловий спирт) і методом холодного пресування ($1 - 1,5 \cdot 10^7$ Па) з нього формували диски товщиною 1 мм і діаметром 10 мм. Аналіз температурних залежностей усадки і гідростатичної густини термооброблених за різних температур холоднопресованих дисків п'ятишарового $Ca_5TiNb_4O_{17}$ показав, що оптимальним режимом їх спікання є термообробка при 1670 К протягом 2 годин. Для отриманих керамічних зразків

$\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ величини густини складали 96 – 98% від рентгенографічної, а значення відкритої пористості не перевищувало 0,7% [10,56].

Як показано авторами робіт [3,54,55], оптимальними температурами термополяризації чотиришарових термоелектретів на основі $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ є 480 – 500 К, а значення величин їх початкового поверхневого потенціалу V_{S_0} суттєво залежать від напруженості поляризуючого поля. Тому в роботах [10,56] дослідження електретних характеристик кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ було проведено на зразках заполяризованих при різних напруженостях поляризуючого поля при температурі поляризації 493 К. Як видно з рис. 2.13, з ростом напруженості поляризуючого поля величина початкового поверхневого потенціалу V_{S_0} кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ зростає, причому залежність $V_{S_0} = f(F_{\Pi})$ носить експоненціальний характер. Так, найвище значення V_{S_0} (525 В) зафіксовано при поляризації кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ в полі напруженістю 25 кВ/см, але заполяризований за таких умов зразок показав одну з найбільших тенденцій до спаду величини V_S/V_{S_0} в часі (~ 60% за 17 діб). Найвища стабільність відносного поверхневого потенціалу кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ у часі була зафіксована після її поляризації при слідуючих умовах: $F_{\Pi} = 15$ кВ/см, $T_{\Pi} = 493$ К, час витримки $\tau_{\Pi} = 2$ години. Для заполяризованих у цих умовах зразків кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ спад V_S/V_{S_0} за досить таки тривалий період (316 діб) не перевищував 20%, а величина V_{S_0} складала 480 В, у той час як у промислового електрету Т-150 спад V_S/V_{S_0} за такий же період перевищує 70% (рис. 2.14).

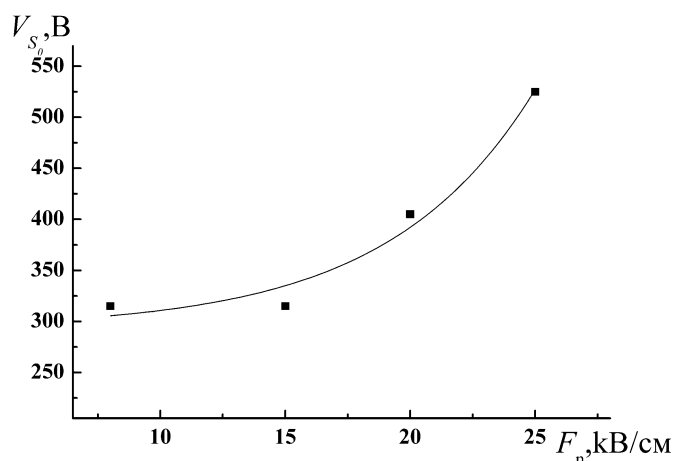


Рис. 2.13. Залежність початкового поверхневого потенціалу зовнішнього поля кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ від напруженості поляризуючого поля [10,56].

Крім значення потенціалу зовнішнього електричного поля і його стабільності у часі, однією з найбільш практично важливих характеристик електретних матеріалів є стійкість їх поверхневого потенціалу зовнішнього поля до дії підвищеної вологості оточуючого середовища.

Перевірка стійкості поверхневого потенціалу зовнішнього електричного поля керамічних електретів $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ до дії вологості оточуючого середовища була проведена за наступним алгоритмом: вимірювали V_S керамічного зразка безпосередньо перед його зануренням у вологу атмосферу, поміщали досліджуваний зразок в ексікатор із відносною вологістю 100%, виміри V_S виконували після перебування зразка у вологій атмосфері протягом 10 хвилин, 1 доби і т.д.. Спад потенціалу керамічного зразка визначали за формулою:

$$\% \text{ спаду} = 100 \cdot (V_{S_{\text{до випробування}}} - V_{S_{\text{після випробування}}}) / V_{S_{\text{до випробування}}}$$

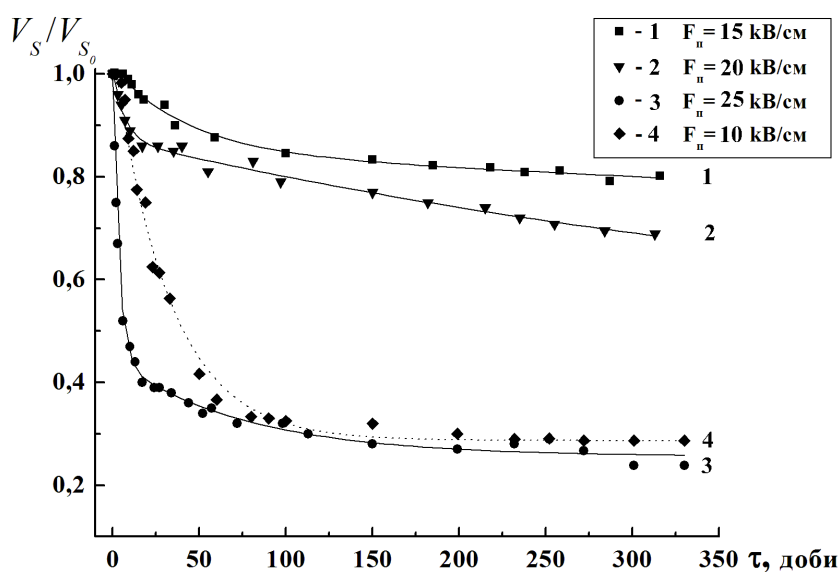


Рис. 2.14. Залежність відносного поверхневого потенціалу кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ (1-3) та промислової кераміки T-150 (на основі CaTiO_3) – 4 від часу [10,56].

Дані по стійкості потенціалу зовнішнього електричного поля кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ в умовах 100% вологості, а також аналогічні дані для відомого керамічного електрету на основі ніобатів натрію, літію і титанату стронцію [3] і електрету на основі CaTiO_3 наведені в таблиці 2.18.

Таблиця 2.18.

Стійкість потенціалу зовнішнього електричного поля V_S кераміки п'ятишарового $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ [10,56], відомого керамічного матеріалу [3] і промислової кераміки CaTiO_3 в умовах 100% відносної вологості.

| Керамічний електретний матеріал | Потенціал зовнішнього поля (V_S), В через 10 діб після поляризації | Час витримки в 100% відносній вологості | | | | | |
|---|--|---|---------------|------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|
| | | 10 хвилин | | 1 доба | | 7 діб | |
| | | V_S , В після випробування | % спаду V_S | V_S , В після випробування | % спаду V_S | V_S , В після випробування | % спаду V_S |
| $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ | 300 | 290 | 3,3 | 280 | 6,7 | 80 | 73,3 |
| Відомий керамічний матеріал [3] | 246 – 297 | 134- 204 | 31,4-45,6 | - | - | - | - |
| CaTiO_3 | 90 | 20 | 78 | 0 | 100 | - | - |

З даних табл. 2.18 видно, що керамічні зразки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ мають близькі вихідні значення потенціалу зовнішнього електричного поля з відомим керамічним матеріалом [3], але показують набагато більшу стійкість потенціалу зовнішнього електричного поля V_S в умовах високої вологості. Так, % спаду V_S для кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ після 10 хвилинної витримки в 100% відносній вологості складає $\sim 3\%$ (рис. 2.15), в той час як для відомого керамічного матеріалу [3] він знаходиться в межах $31,4 - 45,6\%$, а для кераміки CaTiO_3 дорівнює 78% . Після 24 годин перебування в такій вологій атмосфері CaTiO_3 повністю втрачає заряд, в той час як на керамічних дисках із $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ потенціал спадає \sim на 7% (табл. 2.18), повна ж розрядка електретної кераміки із $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ має місце на 15 добу знаходження в умовах 100% вологості.

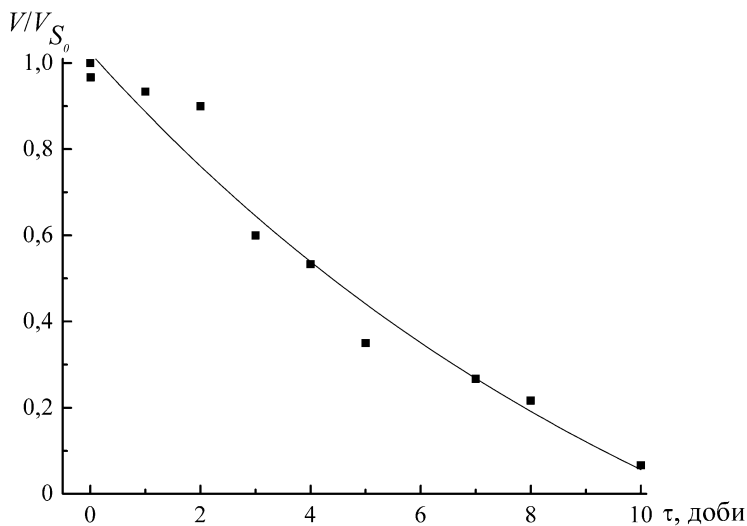


Рис. 2.15. Залежність відносного поверхневого потенціалу кераміки $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ від часу знаходження в умовах 100% відносної вологості.

Проведені в роботі [10,56] дослідження експериментально підтвердили очікувану можливість створення стійкої залишкової поляризації у п'ятишарових представників сімейства сполук типу $A_5B_5O_{17}$. Керамічні електрети на основі $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ характеризуються підвищеними значеннями потенціалу зовнішнього електричного поля та мають високу стабільність у часі, а по таких функціональних параметрах як стабільність потенціалу зовнішнього електричного поля в умовах підвищеної вологості оточуючого середовища значно перевищують відповідні показники як для інших відомих електретів, так і для промислового керамічного електретного матеріалу на основі CaTiO_3 . Одним з можливих факторів які обумовлюють таку підвищену здатність до електретування та забезпечують стійкість потенціалу зовнішнього електричного поля в часі, є наявність у п'ятишарових сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ специфічних додаткових центрів захвату носіїв заряду на міжблокових границях шаруватої структури.

2.4.2 Фотокаталітичні властивості п'ятишарових перовськітів $A_5B_5O_{17}$.

Існуючі технології охорони навколишнього середовища невпинно вдосконалюються. Це пов'язано із зростанням кількості та небезпечності забруднень, перш за все техногенного походження та прагненням поліпшити

стан оточуючого середовища. Особлива увага приділяється проблемі очищення стоків від органічних забруднювачів і одним із перспективних методів очищення води від такого роду речовин є рідкофазне окиснення за участю активованих форм кисню і насамперед гідроксильних радикалів. Мала селективність та значна активність гідроксильних радикалів дозволяють домогтися високого ступеня мінералізації органічних забруднювачів. Використання ж фотокаталізаторів та їх УФ-опромінення у присутності кисню значною мірою сприяє утворенню гідроксильних радикалів на межі розподілу фаз та прискорює окиснювально-відновні процеси. Послідовність реакцій при УФ обробці води в присутності фотокаталізаторів наведена у роботах [57,58]. Так, початковою стадією механізму деструкції органічних забруднювачів є димеризація OH^- з виникненням адсорбованого H_2O_2 . Цікаво, що загальна швидкість для цих реакцій, взаємодії OH^- та розкладу H_2O_2 , залежить від концентрації адсорбованих гідроксильних радикалів та коефіцієнта адгезії радикалів на поверхні твердого каталізатора, тобто, площа поверхні є важливим але не єдиним фактором від якого залежить каталітична активність фотокаталізатора.

Характерна особливість будови сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$, а саме складна шарувата структура в якій міжблоковий простір та різна ступінь деформації октаедрів BO_6 можуть відігравати значну роль у виникненні активних форм кисню та перш за все активованих гідроксильних радикалів OH^- , дозволяє припустити перспективність використання цих сполук як фотокаталізаторів. На користь такого припущення свідчать дані робіт [59-61] в яких показана можливість використання сполук типу $A_nB_nO_{3n+2}$ з чотиришаровою структурою для фотокаталітичного розкладу води, а міжблоковий простір є місцем активного протікання фотохімічних процесів.

Одним із завдань роботи [10] була принципова оцінка (активність//неактивність) п'ятишарових сполук сімейства $A_nB_nO_{3n+2}$ як фотокаталізаторів.

На фотокаталітичну активність випробовувалися п'ятишарові титанат кальцію-лантану - $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$, титаноніобат кальцію - $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ та чотиришарові $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (для порівняння залежності фотокаталітичної активності від числа шарів октаедрів VO_6 у перовськітному блоці), в якості зразка порівняння використано широко застосовуваний фотокаталізатор TiO_2 (виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу) який має складну будову і складається з рутильного ядра (34%) та анатазної оболонки (66%). Синтез як чотири- так і п'ятишарових представників сімейства сполук типу $A_nB_n\text{O}_{3n+2}$ здійснювався термообробкою шихти спільно осаджених гідроксиоксалатів. Обрання зазначеного методу хімічного осадження обумовлено в першу чергу розмірами отриманих мікрокристалітів, які є значно меншими у випадку використання саме гідроксиоксалатної посадки та нижчими температурами (при високих температурах має місце спікання мікрокристалітів) синтезу необхідними для формування однофазних зразків із шаруватою перовськітною структурою. Так синтез чотиришарових $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ проводився при температурі 1270 К, а п'ятишарових $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ та $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ при 1470 К впродовж 2 годин.

Оскільки для фотокаталізатора можлива зміна їх ефективності при різних довжинах хвилі опромінення автором [10] було проведено визначення оптимальних умов збудження. Спектри дифузного відбиття показали найбільшу активність досліджуваних каталізаторів в діапазоні (275 – 325 нм) (рис. 2.16).

В якості тестової реакції в [10] була обрана реакція фотокаталітичної деструкції ксантенового барвника (Родамін С). Перевірка каталітичної активності сполук із шаруватою структурою проводилася у вертикальному циліндричному барботажному реакторі об'ємом 500 мл який оснащено охолоджуючою сорочкою та розташованою коаксіально ртутною лампою потужністю 80 Вт. Кисень повітря подавався у розчин знизу, через диспергатор. Каталізатор використовувався у вигляді суспензії попередньо обробленої в 15 мл субстрату ультразвуковим генератором УЗДН-А (частота

генератора $22 \pm 1,65$ кГц) протягом 60 секунд. Відбір проб проводився періодично в процесі безперервної роботи реактора. Суспензія каталізатора видалялася на центрифугі ОС-6М. Контроль за перебігом деструкції ксантенового барвника (Родамін С) здійснювали шляхом вимірювання оптичної густини проб, що дозволяло отримати порівняльну інформацію про дію різних каталізаторів у реакціях послідовного руйнування цієї органічної сполуки. Відповідні залежності дозволили розглядати різні потенційні фотокаталізатори з точки зору ефективності їх використання. На рис. 2.17 зображені дані порівняння процесів фотолізу в присутності та за відсутності каталізаторів при ультрафіолетовому опроміненні ртутною лампою середнього тиску ($\lambda \leq 300$ нм). Отримані результати однозначно засвідчують вищу фотокаталітичну активність шаруватих сполук у порівнянні із фотокаталізатором TiO_2 . Так, швидкість напівдеструкції Родаміна С у присутності п'ятишарового титаноніобату $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ у 1,5 рази вища ніж за присутності TiO_2 , а у $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$ – ця характеристика вища за TiO_2 більше ніж вдвічі.

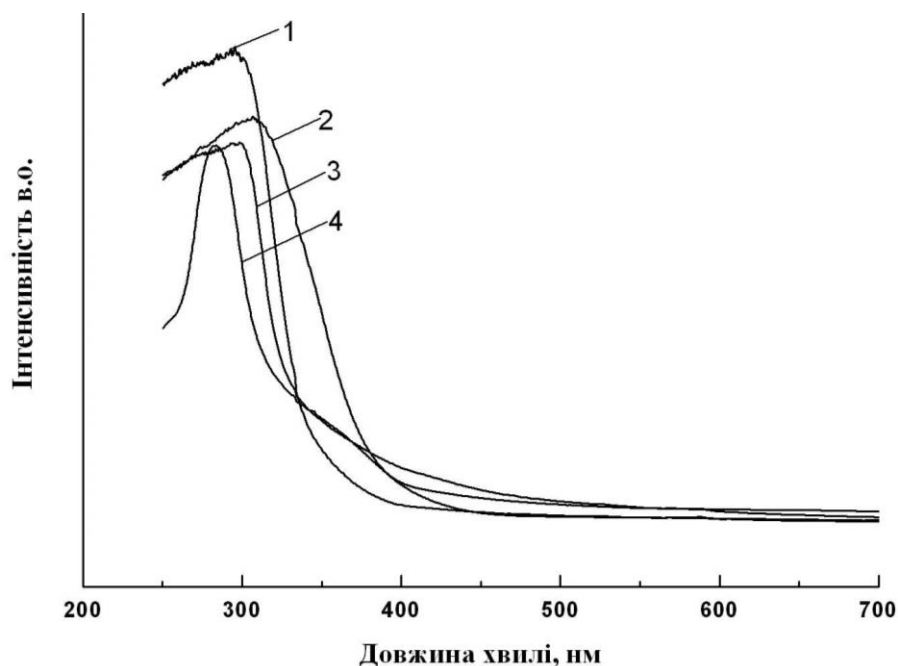


Рис. 2.16. Спектри дифузного відбиття (СДВ) каталізаторів
(1- $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$,
2 - $\text{CaLa}_4\text{Ti}_5\text{O}_{17}$,
3 - $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$,
4 - $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.)

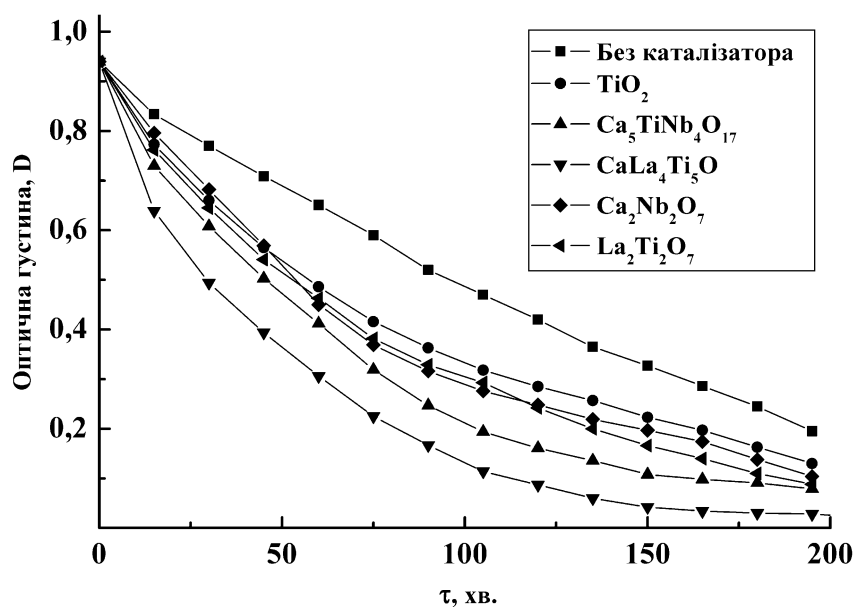


Рис. 2.17. Зміна оптичної густини у реакціях фотолізу водного розчину Родаміну С без каталізатора та в його присутності. Довжина хвилі реєстрації 270 нм.

Загальною причиною підвищеної швидкості хімічних реакцій на каталізаторах є збалансованість між адсорбційною та реакційною здатністю поверхні каталізатора. Компроміс між цими характеристиками поверхні обумовлює різну ефективність працюючого каталізатора, тому в роботі [10] було проведено визначення адсорбційної здатності каталізатора, яка корелює з величиною питомої поверхні $S_{\text{пит}}$, ($S_{\text{пит}} = a_m N_A \omega_0$, де N_A – число Авогадро, ω_0 – середня величина площадки, що займає адсорбована молекула в щільному мономолекулярному шарі, a_m – ємність моношару моль/г. Ємність моношару обчислювалася за методом БЕТ. Отримані дані таблиця 2.19 показали, що значення величин площ питомої поверхні у досліджених шаруватих перовськітів на порядок менші ніж площа промислового зразка TiO₂, що на фоні вищої каталітичної активності означає наявність у шаруватих перовськітів більш реакційноздатної поверхні. Слід зазначити, що каталітична активність при повторному використанні каталізаторів із шаруватою структурою дещо зменшується (~ 20%), поряд з цим процес регенерації (очищення від отруєнь продуктами деструкції) не потребує складних маніпуляцій і полягає у термообробці зразка при 870 К впродовж 30 хвилин.

Таблиця 2.19.

Характеристики досліджених фотокаталізаторів.

| Сполука | Площа питомої поверхні (БЕТ), м ² /г | Час напівдеструкції Родаміну С, хв. |
|---|---|-------------------------------------|
| CaLa ₄ Ti ₅ O ₁₇ | 3,46 | 29 |
| La ₂ Ti ₂ O ₇ | 3,84 | 57 |
| Ca ₅ TiNb ₄ O ₁₇ | 2,75 | 42 |
| Ca ₂ Nb ₂ O ₇ | 3,21 | 56 |
| TiO ₂ | 23 | 64 |
| Без каталізатора | - | 105 |

Таким чином, отримані в [10] експериментальні результати доводять, що сполуки із шаруватою перовськітною структурою значною мірою впливають на швидкість протікання процесу фотолізу, а синергетичний ефект, що виникає при взаємному впливі кисню, як окисника, фотокаталізатора і УФ випромінювання дозволяє добитися значного прискорення мінералізації органічних речовин.

2.5 Література до Розділу 2.

1. Schaak R.E. Perovskites by design: a toolbox of solid-state reactions / R.E. Schaak, T.E. Mallouk // *Chem. Mater.* – 2002. – Vol. 14, № 4. – P. 1455-1471.
2. Mitchel R.H. Perovskites. Modern and ancient / R.H. Mitchel. – Ontario, Canada: Almaz Press, 2002. – 318 p.
3. Тітов Ю.О. Синтез, будова і властивості шаруватих перовськітоподібних сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$. Дис. докт. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2003, 282 с.
4. Slobodyanik N.S. Phase transformations in formation of fivelayer perovskites $Ca_{5-x}Sr_xTiNb_4O_{17}$ ($x = 0 - 5$) from coprecipitated hydroxocarbonate systems / N.S. Slobodyanik, Yu.A. Titov, V.V. Chumak // *Theoretical and Experimental Chemistry* – 2005. – Vol. 41, №. 1. – P. 53-57.
5. Teneze N. Reinvestigation of the crystal structure of pentastronium tetranioate, $Sr_5Nb_4O_{15}$ / N. Teneze, D. Mercurio, G. Trolliard, J.C. Champarnaud-Mesjard // *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures.* – 2000. – Vol. 215, № 1. – P. 11-12.
6. Тітов Ю.О. Особливості утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук $A_5B_5O_{17}$ ($A = Ca, Sr, La; B = Ti, Nb$) з систем сумісно осаджених гідроксикарбонатів / Ю.О. Тітов, В.В. Чумак., М.С. Слободяник // *Укр. хім. жур.* – 2005. – Т. 71, № 1. – С. 19-23.
7. Titov Yu.A. Phase transformations in formation of layered perovskites from coprecipitated components / Yu.A. Titov, N.S. Slobodyanik // *Theoretical and Experimental Chemistry* – 2003. – Vol. 39, № 6. – P. 369-373.
8. Тітов Ю.О. Одержання та особливості синтезу п'ятишарових фаз і сполук $A_{1-x}La_{4+x}Ti_{5-x}Fe_xO_{17}$ ($A = Ca, Sr, x = 0 - 1$) з систем сумісно осаджених гідроксикарбонатів / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // *Укр. хім. жур.* – 2007. – Т. 73, № 1. – С. 9-14.
9. Тітов Ю.О. Особливості утворення п'ятишарових перовскітоподібних сполук $A_5B_5O_{17}$ ($A = La, Ca, Sr, B = Ti, Fe$) з систем сумісно осаджених

- гідроксиоксалатів / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Укр. хім. жур. – 2008. – Т. 74, № 2. – С. 74-79.
10. Чумак В.В. Особливості утворення, будова і властивості п'ятишарових перовскітоподібних сполук та ізоморфнозаміщених фаз типу $A_5B_5O_{17}$. Дис. канд. хім. наук: 02.00.01. – Київ, 2007, 226 с.
11. Тітов Ю.О. Особливості розподілу катіонів в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі сполук та фаз типу $A_nB_nO_{3n+2}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, В.П. Ящук // Доп. НАН України – 2008. – № 1. – С. 137-142.
12. Lichtenberg F. Synthesis of perovskite-related layered $A_nB_nO_{3n+2} = ABO_x$ type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties / F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, J. Mannhart // Prog. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 29, No 1-2. – P. 1-70.
13. Lichtenberg F. 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 $A_mB_{m-1}O_{3m}$ / F. Lichtenberg, A. Herrnberge, K. Wiedenmann // Prog. Solid State Chem. – 2008. – Vol. 36, № 4. – P. 253-387.
14. Тітов Ю.О. Условія ізовалентного замещення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $CaLn_4Ti_5O_{17}$ / Ю.О. Тітов, Н.С. Слободяник, В.В. Чумак // Укр. хім. жур. – 2006. – Т. 72, № 7. – С. 3-6.
15. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. A.32, № 5. – P. 751-767.
16. Тітов Ю.О. Ізовалентне замещення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $SrLn_4Ti_5O_{17}$ / Ю.О. Тітов, Н.С. Слободяник, В.В. Чумак // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка, серія Хімія – 2006. – № 43. – С. 5-7.
17. Тітов Ю.О. Умови ізовалентного замещення атомів РЗЕ в п'ятишаровій перовскітоподібній структурі $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ / Ю.О. Тітов, Н.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2006. – № 11. – С. 163-167.

- 18.Тітов Ю.О. Ізовалентне заміщення атомів лужноземельних металів в шаруватій структурі титанатів $A_{1-x}A_x^*Ln_4Ti_5O_{17}$ / Ю.О.Тітов, В.В. Чумак // Materialy X Mezinarodni vedecko-prakticka konference “Veda a technologie: krok do budoucnosti”, Dil 31 “Chemie a chemicka technologie”. – Praha, Publishing House “Education and Science”, 2014. – P. 84-87.
- 19.Iqbal Y. Low Loss $La_{5-x}Sr_xTi_{4+x}Al_{1-x}O_{17}$ Ceramics for Microwave Dielectric Applications / Y. Iqbal, M. Raz // Electronic Materials Letters – 2015. – 11, № 3. – P. 383-387.
- 20.Nanamatsu S. Crystallographic and dielectric properties of ferroelectric $A_2B_2O_7$ (A = Sr, B = Nb, Ta) crystals and their solid solutions / S. Nanamatsu, M. Kimura, T. Kawamura // J. Phys. Soc. Japan. – 1975. – Vol. 38, № 3. – P. 817-824.
- 21.Akishige Y. Dielectric Properties and Phase Diagram of $(Sr_{1-x}Ba_x)_2Nb_2O_7$ Single Crystals / Y. Akishige, M. Kamata, S. Tsukada // Ferroelectrics – 2015. – Vol. 485, № 1. – P. 73-79.
- 22.Kim K.Y. Photocatalytic Activities and Structural Changes of Barium-Doped Strontium Tantalate / K.Y. Kim, T.H. Eun, S-S. Lee, U. Chon // Resources Processing – 2009. – Vol. 56, № 3. – P. 138–144.
- 23.Drews A.R. Preparation and Crystal-Structure of $Sr_5TiNb_4O_{17}$ / A.R. Drews, W. Wong-Ng, R.S. Roth, T.A. Vanderah // Mat. Res. Bull. – 1996. – Vol. 31, № 2. – P. 153-162.
- 24.Manan A. The Effect of Sintering Temperature on Phase, Microstructure and Properties of $Sr_5Nb_4TiO_{17}$ / A. Manan, Y. Iqbal, I. Qazi // J. Physics: Conference Series – 2010. – Vol. 241. – P. 012028.
- 25.Тітов Ю.О. Механізми утворення шаруватих сполук типу $A_nB_{n-1}O_{3n}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Білявина, В.Я. Марків, В.В. Полубінський, В.В. Чумак // Матеріали за VIII міжнародна научна практична конференція „Образованието и науката на XXI век - 2012”, Т. 37 „Химия и химически технологии”. – София, 2012. – С. 85-88.

26. Titov Y.A. Crystal structure of NdTaO₄ high – pressure modification / Y.A. Titov, A.M. Sych, A.N. Sokolov, A.A. Kapshuk, V.Ya. Markiv, N.N. Belyavina // *J. Alloys Compd.* – 2000. – Vol. 311, № 2. – P. 252-255.
27. Titov Y.A. Crystal structure of the high – pressure modification of LaNbO₄ / Y.A. Titov, A.M. Sych, A.N. Sokolov, V.Ya. Markiv, N.N. Belyavina, A.A. Kapshuk // *High Pressure Research* – 2001. – Vol. 21. – P. 175-181.
28. Bocquillon G. Transformation de phase sous pression du composé pyrochlore Sm₂Ti₂O₇ / G. Bocquillon, F. Queyroux, C. Susse, R. Collongues // *C. r. Acad. Sci.* – 1971. – Vol. C272, № 7. – P. 572-575.
29. Bondarenko T.N. Phase transformation in oxides Sm₂Ti₂O₇, Eu₂Ti₂O₇ and their electronic structure / T.N. Bondarenko, V.N. Uvarov, S.V. Borisenko, Yu.A. Teterin, V.P. Dzeganovski, A.M. Sych, Y.A. Titov // *J. Korean Phys. Soc.* – 1998. – Vol. 32, № 2. – P. 65-67.
30. Тітов Ю.О. П'ятишарові модифікації високого тиску сполук типу A_nB_nO_{3n+2} / Ю.О. Тітов, В.В. Чумак, Д.А. Стратійчук // *Materialy IX Mezinarodni vedecko-prakticka conference “Moderni vymozenosti vedy”, Dil 66 “Chemie a chemicka technologie”*. – Praha, Publishing House “Education and Science”, 2013. – P. 33-36.
31. Сыч А.М. Область фаз со слоистой перовскитоподобной структурой в системе La₂Ti₂O₇ – LaNbO₄ – LaGaO₃ / А.М. Сыч, Ю.А. Тітов, Р.В. Максакова // *Укр. хім. жур.* – 1989. – Т. 55, № 6. – С. 563-566.
32. Тітов Ю.О. Взаємозв'язок особливостей будови та меж існування п'ятишарових сполук та фаз типу A₅B₅O₁₇ / Ю.О. Тітов, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // *Доп. НАН України*. – 2007. – № 6. – С. 149-153.
33. Titov Y.A. Characteristics of the structure and crystallochemical criteria for the existence of compounds of the type A_nB_nO_{3n+2} / Y.A. Titov, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak // *Theoretical and Experimental Chemistry* – 2006. – Vol. 42, № 2. – P. 102-105.
34. Armstrong R.A. Bismuth titanate solid solution / R.A. Armstrong, R.E. Newnham // *Mat. Res. Bull.* – 1972. – Vol. 7, № 10. – P. 1025-1034.

35. Тітов Ю.О. Кристалічна структура $A^{II}La_4Ti_5O_{17}$ ($A^{II} = Ca, Sr$) / Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2004. – № 10. – С. 147-152.
36. Слободяник М.С. Кристалічна структура $SrPr_4Ti_5O_{17}$ і $CaLn_4Ti_5O_{17}$ ($Ln = Pr, Nd$) / М.С.Слободяник, Ю.О. Тітов, Н.М.Белявіна, В.Я.Марків, В.В.Чумак // Доп. НАН України – 2005. – № 4. – С. 136-142.
37. Drews A.R. Preparation and crystal structure of $Sr_5TiNb_4O_{17}$ / A.R. Drews, W. Wong-Ng, R.S. Roth, T.A. Vanderah // Mat. Res. Bull. – 1996. – Vol. 31, № 2. – P. 153-162.
38. Schmalte H.W. A novel semiconducting perovskite-related phase – $Sr_5Nb_5O_{17}$ / H.W. Schmalte, T. Williams, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer, J.G. Bednorz // Acta Crystallogr. – 1995. – Vol. C51, № 7. – P. 1243-1246.
39. Scheunemann K. Zur kristallstruktur von $La_2Ti_2O_7$ / K. Scheunemann, Hk. Müller-Buschbaum // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1975. – 37, № 9. – P. 1879-1881.
40. Nanot M. Structure cristalline du compose $Nd_4Ca_2Ti_6O_{20}$, terme n = 6 de la serie $(Nd, Ca)_nTi_nO_{3n+2}$ / M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles // Acta Crystallogr. – 1976. – V. B32, № 4. – P. 1115-1120.
41. Zuniga F.J. $NaCa_4Nb_5O_{17}$: a layered perovskite $A_nB_nO_{3n+2}$ compound / F.J. Zuniga, J. Darriet // Acta Crystallogr. – 2003. – Vol. C59. – P. i18-i20.
42. Тітов Ю.О. Взаємозв'язок характеру локалізації атомів РЗЕ та меж ізоморфного заміщення в шаруватій структурі $CaLa_{4-x}Ln_xTi_5O_{17}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Чумак, В.П. Ящук // Доп. НАН України – 2005. – № 10. – С. 153-158.
43. Тітов Ю.О. Особливості будови п'ятишарової структури ізоморфнозаміщених фаз типу $CaLn_{4-x}Ln_xTi_5O_{17}$ / Ю.О. Тітов, Н.М. Белявіна, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, В.В. Чумак // Доп. НАН України – 2014. – № 3. – С. 133-139.
44. Тітов Ю.О. Кристалічна структура $Ln_5Ti_4FeO_{17}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) / Ю.О.Тітов, Н.М.Белявіна, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Чумак, В.П. Ящук // Доп. НАН України – 2005. – № 12. – С. 149-154.

45. Titov Y.A. Crystal structure of $\text{La}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, V.Ya. Markiv, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak, V.P. Yaschuk // *J. Alloys Compd.* – 2007. – Vol. 430, № 1-2. – P. 81-84.
46. Тітов Ю.О. Кристалічна структура $\text{Ln}_5\text{Ti}_4\text{GaO}_{17}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) / Ю.О.Тітов, Н.М.Белявіна, В.Я.Марків, М.С.Слободяник, В.В.Чумак // *Доп. НАН України* – 2006. – № 8. – С. 181-186.
47. Williams T. On the crystal structures of $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_{17}$: High resolution electron microscopy / T. Williams, H.W. Schmalle, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer, J.G. Bednorz // *J. Solid State Chem.* – 1993. – Vol 93. – P. 534-548.
48. Sayagues M. Structural characterization of the $n = 5$ layered perovskite neodymium titanate using high-resolution transmission electron microscopy and image reconstruction / M. Sayagues, K. Titmuss, R. Meyer, A. Kirkland, J. Sloan, J. Hutchison, R. Tilley // *Acta Crystallogr.* – 2003. – Vol. B59. – P. 445-455.
49. Abrahams S.C. Centrosymmetric or Noncentrosymmetric - Case-Study, Generalization and Structural Redetermination of $\text{Sr}_5\text{Nb}_5\text{O}_{17}$ / S.C. Abrahams, H.W. Schmalle, T. Williams, A. Reller, F. Lichtenberg, D. Widmer, J.C. Bednorz, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Gunter // *Acta Crystallogr.* – 1998. – Vol. B54. – P. 399-416.
50. Nanot M. Structure cristalline du compose $\text{Nd}_4\text{Ca}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$, terme $n = 6$ de la serie $(\text{Nd}, \text{Ca})_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ / M. Nanot, F. Queyroux, J-C. Gilles // *Acta Crystallogr.* – 1976. – Vol. B32, № 4. – P. 1115-1120.
51. Тітов Ю.О. Особливості локалізації гетероатомів Fe, Nb в шаруватій структурі сегнетоелектрика $\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$ / Ю.О. Тітов, А.М. Сич, В.Я. Марків, Н.М. Белявіна, А.О. Капшук, М.С. Слободяник // *Доп. НАН України* – 2002. – № 4. – С. 162-166.
52. Тітов Ю.О. Шарувата перовскітоподібна структура фаз $\text{La}_4\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{14}$ / Ю.О. Тітов, А.М. Сич, В.Я. Марків, Н.М. Белявіна, А.О. Капшук, М.С. Слободяник // *Доп. НАН України* – 2002. – № 9. – С. 147-150.

53. Titov Y.A. Crystal structure of $\text{Ca}_5\text{TiNb}_4\text{O}_{17}$ / Y.A. Titov, N.M. Belyavina, V.Ya. Markiv, M.S. Slobodyanik, V.V. Chumak // *J. Alloys Compd.* – 2005. – Vol. 387, № 1-2. – P. 82-85.
54. Пат. 9058 Україна, МПК Н 01g 7/02. Керамічний матеріал для виготовлення електретів / Сич А.М., Нестеренко П.С., Тітов Ю.О., Євсеева Р.Я.
55. Пат. 18310 Україна, МПК Н 01g 7/02. Керамічний матеріал / Сич А.М., Нестеренко П.С., Тітов Ю.О.
56. Titov Y.O.. Electret properties of the $\text{Ca}_5\text{Nb}_4\text{TiO}_{17}$ with five-layered perovskite-like structure / Y.O. Titov, M.S. Slobodyanik, N.M. Belyavina, O.I. Nakonechna, V.V. Chumak, R.M. Kuzmin // *Збірник матеріалів II Всеукраїнської наукової конференції “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”*, Житомир, 16.05.2018, с. 187-190.
57. Соболева Н.М. Гетерогенний фотокаталіз в процесах обробки води / Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук // *Хімія і технологія води.* – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 125-159.
58. Донцова Т. А. Механізм Фотокаталізу на TiO_2 / Т.А. Донцова; І.В. Бредихін // *Наукові вісті КІП.* – 2013. – С. 114-118.
59. Hwang D.W. Photocatalytic Water Splitting over Highly Donor-Doped (110) Layered Perovskites / D.W. Hwang, H.G. Kim, J. Kim, K.Y. Cha, Y.G. Kim, J.S. Lee // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 193. – P. 40-48.
60. Hwang D.W. Photocatalytic decomposition of water–methanol solution over metal-doped layered perovskites under visible light irradiation / D.W. Hwang, H.G. Kim, J.S. Jang, S.W. Bae, S.M. Ji, J.S. Lee // *Catalysis Today* – 2004. – Vol. 93–95. – P. 845-850.
61. Kim K.Y. Photocatalytic Activities and Structural Changes of Barium-Doped Strontium Tantalate / K.Y. Kim, T.H. Eun, S.S. Lee, U. Chon // *Resources Processing* – 2009. – Vol. 56. – P. 138-144.

РОЗДІЛ 3

ШАРУВАТІ СКЛАДНООКСИДНІ СПОЛУКИ ЯК ОСНОВА ДЛЯ НОВІТНІХ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ МАТЕРІАЛІВ

Підвищений інтерес академічної та прикладної науки до складнооксидних сполук на основі тетраедричних аніонів пов'язують зі значним потенціалом їх застосування як активних твердотільних матеріалів, що володіють поліфункціональними властивостями і допускають їх використання у полімерних та склоподібних матрицях у вигляді мікро/нанопорошків, керамік і монокристалів [1-2]. Завдяки широким можливостям ізо- та гетеровалентного заміщення в межах шаруватих оксидних каркасів досягається не тільки контрольована зміна складу, але й оптимізація фізико-хімічних властивостей одержаних сполук, що використовуються у багатьох галузях науки та техніки [3-4].

Одним з найбільш перспективних напрямків є використання складнооксидних сполук як основи для створення люмінофорів для світлодіодів білого світіння, що володіють високою термічною та хімічною стабільністю, підвищеною інтенсивністю фотолюмінесценції в широкому інтервалі довжин хвиль [5]. Особливе місце серед складнооксидних матеріалів посідають катіон-дефіцитні представники родини перовськіту, в яких завдяки високій упорядкованості октаедрів в межах шарів з'являються додаткові важелі впливу на спектральні характеристики матеріалів при умові зміни заселеності катіонних позицій та перерозподілу катіонів.

Таким чином, поєднання в одній складнооксидній сполуці різних за своєю природою і розміром катіонів може призводити до підсилення її функціональних властивостей і розширяти уявлення щодо природи процесів, які супроводжують зміну оптичних властивостей і встановлюють роль ізо- та гетеровалентного заміщення, контрольованих дефектів у вигляді вакансій та

локальної симетрії каркасу на активні центри шаруватих складнооксидних сполук.

Тому пошук та оптимізація ефективних шляхів отримання нових складнооксидних сполук з цікавими структурними та функціональними особливостями є актуальною проблемою в області сучасної неорганічної хімії.

3.1 Шаруваті складнооксидні фосфато-молібдати на основі рідкісноземельних катіонів та бісмуту

Змішаноаніонні шаруваті фосфато-молібдати загальної формули $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ (M^{III} – La-Lu, Y; M^{VI} – Mo, W) розглядаються як одні з найбільш перспективних люмінесцентних матриць з квантовими виходами емісії, близькими до 100 %. Перший представник цієї групи сполук, $Na_2Y(PO_4)(MoO_4)$ [6] отриманий в 1987 році методом кристалізації з розплаву $Na_2MoO_4 - P_2O_5-Y_2O_3$ та був ідентифікований в моноклінній сингонії, просторовій групі $C2/c$. В цьому ж році структура була уточнена як така, що належить до орторомбічної сингонії, просторової групи $Ibca$ [6]. Інтерес до цього класу сполук почав набирати обороти після публікації структури $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ [7], де вперше було передбачено високу інтенсивність емісії активованих катіонами рідкісноземельних елементів твердих розчинів.

Для створення нового класу люмінофорів були досліджені такі представники $M_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ (M^I -Na,K,Cs; M^{III} – La-Lu, Bi; M^{VI} – Mo, W) сімейства та охарактеризовані рентгеноструктурним аналізом монокристалів.

До складу елементарної комірки кристалічного каркасу входить один катіон рідкісноземельного елемента у спеціальній позиції $8e$, один атом Фосфору в спеціальній позиції $8e$, один атом Молібдену або Вольфраму в спеціальній позиції $8d$, один тип атомів Калію та чотири типи атомів Оксигену в загальних позиціях $18f$.

Оточені атомами Оксигену, координаційні поліедри розташовуються шарами перпендикулярно до кристалографічного напрямку $[100]$, так, що кожен

шар з фосфатних тетраедрів розділений двома шарами молібдатних або вольфраматних груп. Атоми калію та катіонів рідкісноземельних елементів мають восьмикоординаційне кисневе оточення.

Кожен катіон M^{III} у структурі оточений двома молібдатними тетраедрами і чотирма фосфатними; два з них координовані бідентно (рис. 3.1). Відстані Gd–O лежать в межах 2,678(7) – 3,180(1), а у випадку Eu–O довжини зв'язків складають 2,659(6) – 3,198(7) Å. Серед довжин зв'язків Gd – O найдовшими є ті, які відповідають бідентатно-координованим фосфатним групам і становлять 2,427(4) Å та 2,453(3) Å, відповідно. Ланцюги, побудовані з багатогранників $M^{III}O_8$, з'єднані між собою в шар фосфатними фрагментами в шари $[M^{III}PO_4]$ уздовж площини *ac*. Найближча відстань між $M^{III}...M^{III}$ у зигзагоподібному ланцюжку становить 3,9332(2)Å (Gd) та 4,1112(1) Å(Eu). Ажурні сітки $[M^{III}(PO_4)(MoO_4)]$ утворюються шляхом поєднання шарів $[M^{III}PO_4]$ і тетраедрів MoO_4 / WO_4 над і під цих шарів (рис. 3.1).

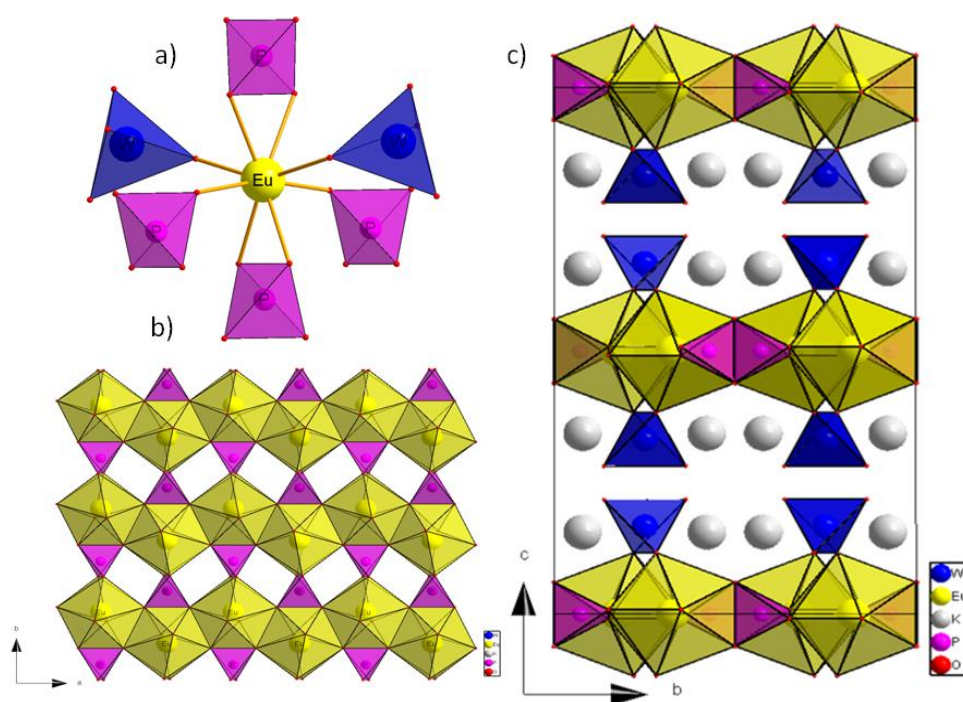


Рис. 3.1 – Найближче координаційне оточення атома M^{III} (a); принципи формування площин $[M^{III}PO_4]$; та загальний вигляд шаруватого каркасу $[M^{III}(PO_4)(MoO_4)]$

Важливо підкреслити, що атоми Фосфору та Молібдену (Вольфраму) в структурі знаходяться в тетраедричному оточенні, при цьому в структурі відсутні спільні атоми Оксигену. Тобто, відповідні тетраедри в структурі повністю ізольовані. Довжини зв'язків P – O для обох структур поділяються на дві пари і заходяться в межах: $1,515(5) \times 2$ та $1,543(6) \times 2$ Å у випадку $M^{III} = Gd$, та $1,529(3) \times 2$ $1,550(0) \times 2$ Å для $M^{III} = Eu$.

Така тенденція до деформації спостерігається для усіх катіонів рідкісноземельних елементів у структурі $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III} - Eu, Gd$; $M^{VI} - Mo, W$). Найбільш деформованим поліедром є KO_8 . Така особливість пов'язана з тим, що катіони калію розташовуються у міжшаровому просторі, та адаптуються до особливостей каркасу. Аналогічно по поліедрів $M^{III}O_8$, катіони калію утворюють зигзагоподібні ланцюжки вздовж напрямку осі *a* (Рисунок 1.3).

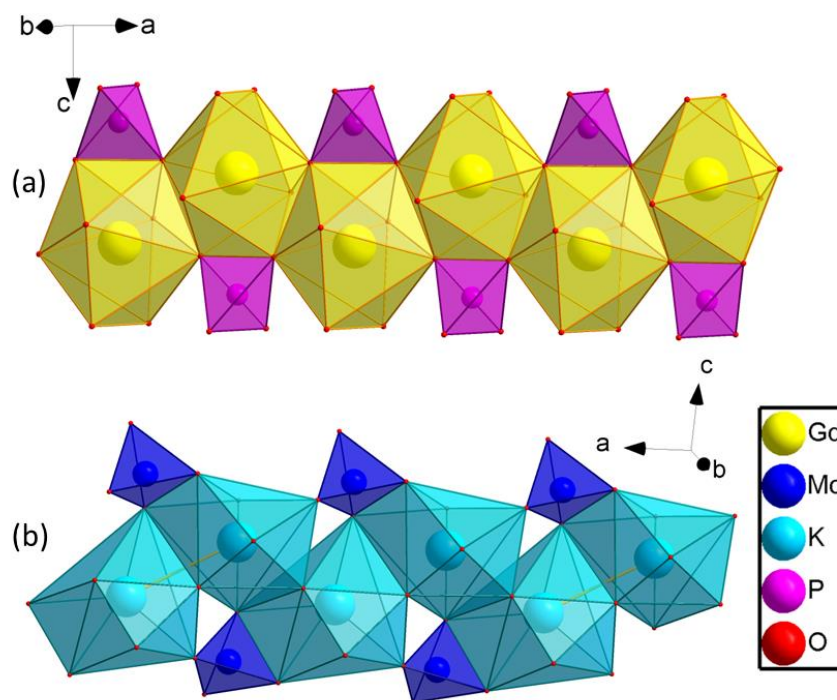


Рис.3.2 – Зигзагоподібні ланцюги GdO_8 (a) та KO_8 (б)

Для дослідженої родини, яка за останні 20 років набула величезного значення сфері сучасних люмінофорних покриттів, катіони лужних елементів мають принципове значення у кристалоформуванні. Так, серед численних

люмінофорів виділено каркаси, що містять Cs, K та Na. При цьому, найбільших деформацій зазнають координаційні поліедри саме натрію. Так, у досліджених структурах координаційний поліедр KO_8 описується як двохшапкова тригональна призма, тоді як координаційне оточення натрію розглядається як 3+3, де 3 – відносно наближені до центрального атома зв'язки Na – O, а решта три – порівняно віддалені.

Таким чином, для кристалічних структур $\text{K}_2\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)$ (M^{III} – Eu, Gd; M^{VI} – Mo, W) спільною рисою є шаруватий характер розміщення координаційних поліедрів вздовж напрямку [100], де площини $[\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)]$ межують катіонами лужних елементів.

Розглянемо детальніше сфери застосування та особливості модифікації матриці $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ (Таблиця 3.1).

Таблиця 3.1.

Синтез та модифікація матеріалів на основі $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$

| Використані активатори | Одержання | Властивості | Літ. |
|------------------------|--------------------------------|--|--------------|
| - | Твердофазне спікання при 550°C | Мікрохвильовий діелектричний керамічний матеріал | [8] |
| 1-100 % Sm | Твердофазне спікання при 600°C | Люмінофор для фітоламп | [9] |
| 20 % Yb, 5-20 % Er | Твердофазне спікання при 600°C | Антистоксівський люмінофор для конвертування інфрачервоного випромінювання в видиме світло | [10] |
| 1-50 % Pr | Твердофазне спікання при 600°C | Червоний люмінофор | [11] |
| 1-100 % Eu | Твердофазне спікання при 600°C | Червоний люмінофор | [12] [13] |
| 1 % Eu, 1 % Gd | Твердофазне спікання при 650°C | Червоний люмінофор | [14] |

Одним із визначальних розробок на основі вказаної матриці вважається розробка фіто-LED, де активатором використовується йон самарію(III).

Авторами [9] вдалося встановити ідеальний ізоморфізм для твердих розчинів ізовалентної пари катіонів Sm^{3+} – Bi^{3+} включаючи крайні точки представників цієї серії $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ та $\text{K}_2\text{Sm}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$. В спектрах збудження $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ легованого 0.5%, 5% та 50% Sm^{3+} при довжині хвилі реєстрації 598 нм основний набір смуг знаходиться в області 250–300 нм, що відносять до смуги переносу енергії $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ (рис.3.3а). Типові смуги збудження люмінесценції йонів Sm^{3+} в спектральному діапазоні 300–570 нм пов'язують з електронними переходами центрального атома з електронною конфігурацією $[\text{Xe}]4f^5$ з основного стану ${}^6\text{H}_{5/2}$ до більших за енергією станів: 363 нм (${}^4\text{D}_{3/2} + {}^4\text{P}_{3/2}$), 378 нм (${}^4\text{D}_{1/2} + {}^4\text{L}_{17/2} + {}^6\text{P}_{7/2}$), 390–405 нм (${}^4\text{L}_{13/2} + {}^4\text{F}_{7/2} + {}^6\text{P}_{3/2} + {}^6\text{K}_{11/2} + {}^4\text{M}_{21/2} + {}^4\text{L}_{15/2}$), 480 нм (${}^4\text{I}_{9/2} + {}^4\text{M}_{15/2} + {}^4\text{I}_{11/2} + {}^4\text{I}_{13/2}$).

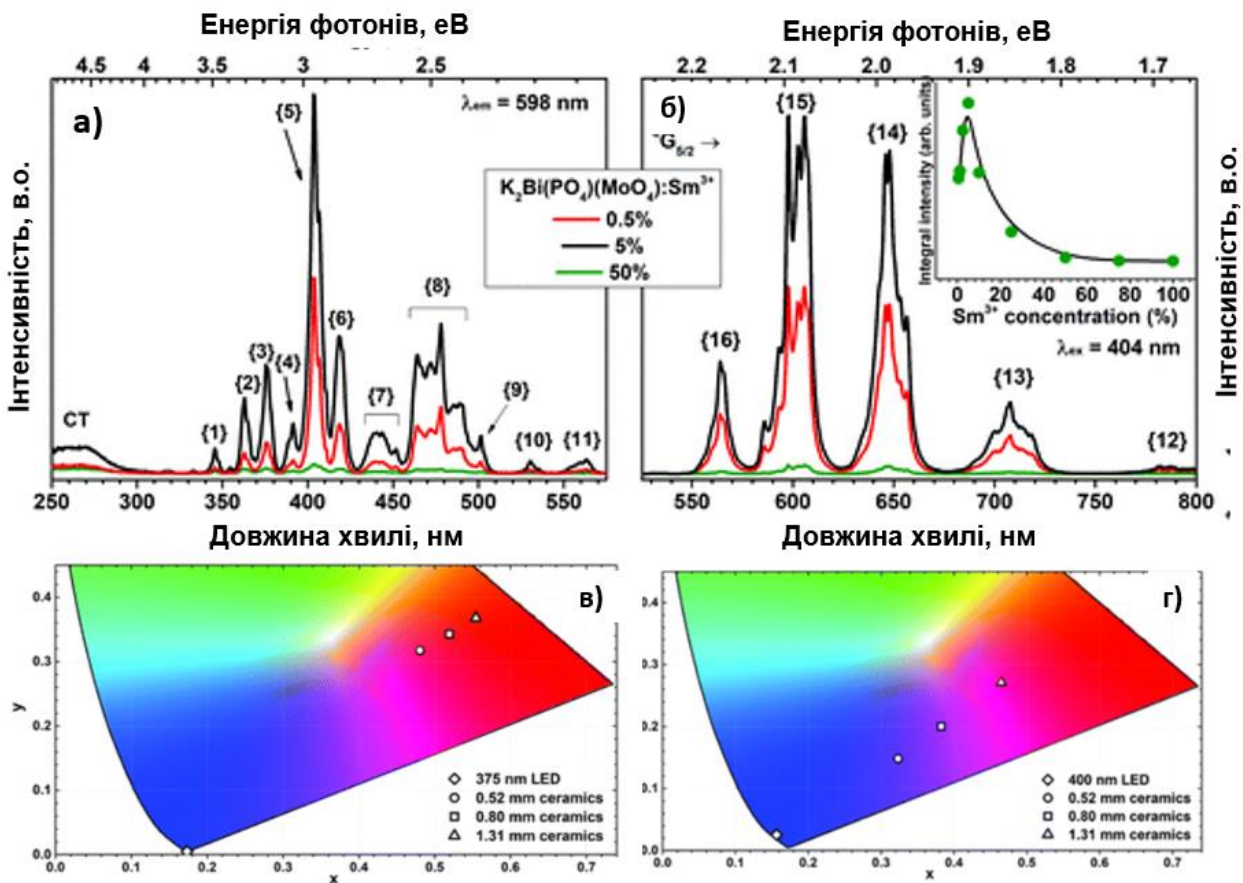


Рис.3.3. – Найважливіші спектральні характеристики $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Sm}^{3+}$: а) спектри збудження люмінесценції; б) спектри люмінесценції; координати кольору при збудженні 375 нм (в) та 400 нм (г).

Смути в спектрах емісії поділяють на п'ять груп (Рис.3.3.б), які відповідають електронним переходам з енергетичного рівня $^4G_{5/2}$ до: $^6H_{5/2}$ (565 нм), $^6H_{7/2}$ (600 нм), $^6H_{9/2}$ (650 нм), $^6H_{11/2}$ (710 нм), and $^6H_{13/2}$ (784 нм) йону Sm^{3+} відповідно. Уширення відповідних смуг зумовлене електрон-фононою взаємодією, яка реалізується при кімнатній температурі. Оскільки йон Sm^{3+} має неціле значення сумарного спінового моменту, кожен з $^{2S+1}L_J$ мультиплетів розщеплюється на $J + 1/2$ Штарківських компонент. Варто підкреслити, що найвища інтегральна інтенсивність емісії встановлено для вмісту самарію 5% мол. Наступне збільшення кількості активатора зумовлює концентраційне гасіння завдяки кросс-релаксаційним процесам у матриці [9]. Загалом, ці матеріали мають відмінну чистоту кольору і термічну стабільність, а також помірний квантовий вихід (34% для зразка, легованого 1% Sm^{3+}). Низькі значення адсорбції зразків з малими концентраціями Sm^{3+} може бути подолане шляхом виготовлення керамічних дисків, що збільшує довжину пробігу збуджуючого випромінювання. Всі ці особливості роблять люмінофори $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Sm^{3+}$ перспективними кандидатами для застосування в (In,Ga)N світлодіодах як червоно-випромінювальний компонент або для люмінесцентних датчиків температури. Спектри випромінювання розробленого прототипу фітодіоду на основі $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Sm^{3+}$ добре узгоджується зі спектрами поглинання основних рослинних пігментів - хлорофілів а та b, а також фітохромів. Крім того, доповнення прототипу зеленим або лаймовим світлодіодом значно покращує властивості передачі кольору та значення світловіддачі, що може бути дуже корисним для підвищення врожайності тепличних культур.

Серед визначних досягнень у сфері модифікації згаданої матриці є встановлення явища антистоксової люмінесценції, під час якого керамічний люмінофор перетворює низькоенергетичне інфрачервоне світло на більш високу енергію - видиме або навіть ультрафіолетове світло. Щоб досягти цього, необхідну кількість йонів Yb^{3+} - Er^{3+} було включено у шаруватий фосфатно-молібдатний каркас. Встановлено, що найбільш ефективно явище антистоксівської люмінесценції реалізується у випадку легування 20% Yb^{3+} і 0,5-20% Er^{3+} .

Однофазну серію люмінофорів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Pr^{3+}$ [11], що містять до 50 % мол. активатора також синтезовано методом твердофазного спікання (Таблиця 1.1.) Люмінофори демонструють оранжево-червону емісію при збудженні синім (448 нм) випромінюванням. Найбільша інтенсивність випромінювання має кераміка з 1% Pr^{3+} , подальше збільшення концентрації призводить до зменшення випромінювання внаслідок концентраційного гасіння. Електронний перехід $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (спектральна область 590-630 нм) демонструє концентраційне при вищих концентраціях активатора (Рис.3.4.). Колірні координати люмінофорів демонструють хорошу термічну стабільність. Було визначено [11], що зразок з найінтенсивнішим випромінюванням втрачає половину своєї ефективності лише при 625 К; отже, він може бути застосований в галузях де потрібні високі робочі температури. Ці властивості свідчать про те, що синтезовані матеріали можуть бути використані в дисплейній технології та захисних покриттях пігментів.

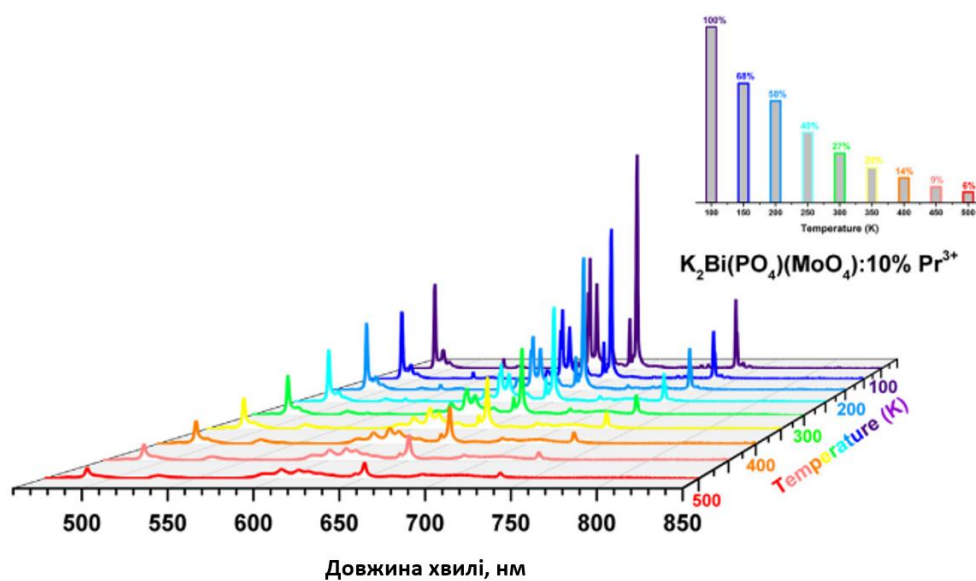


Рис.3.4. Концентраційне гасіння люмінофорів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4):Pr^{3+}$

Йони рідкісноземельних елементів часто характеризуються низьким поглинанням через заборону електронних переходів на f-підрівні. Така особливість ускладнює практичне застосування люмінофорів, для яких сильне поглинання зазвичай є однією з головних вимог. Цю проблему можна вирішити кількома способами. Перший - це збільшення концентрації активатора; однак, у

випадку йонів європію(III) та празеодиму(III) концентрація активатора не може бути додатково збільшена оскільки кінцевий член ряду вже має 100% концентрацію Eu^{3+} [12-13]. Інший спосіб - це введення додаткового сенсibilізатора в шаруватий каркас [14-17]. У цьому випадку сенсibilізатор буде поглинати енергію і передавати її іонам Eu^{3+} . Третій варіант - це підготовка кераміки, де поглинання збільшується за рахунок збільшення оптичного шляху падаючих фотонів, тобто варіювання товщини кераміки.

Таким чином, каркас з кристалографічної точки зору оптимально відповідає ізовалентній схемі заміщення бісмуту(III) на європій/гадоліній(III) в широкому діапазоні концентрацій з мінімальними деформаціями відповідного кисневого поліедра.

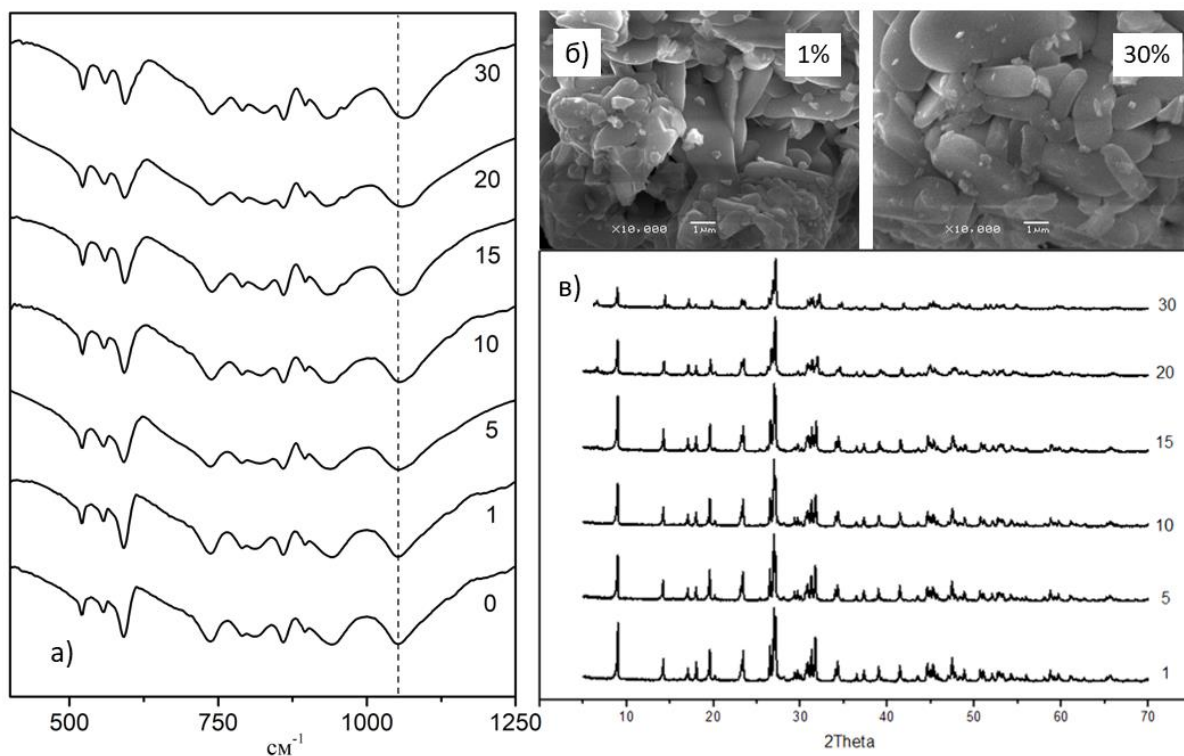


Рис 3.5. ІЧ спектри твердих розчинів $\text{K}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Gd}_{0,01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, де $x = 1, 5, 10, 15, 20$ або 30% (а); СЕМ зображення поверхні зразків з $x = 1$ та 30% (б) та рентгенограми твердих розчинів при температурі відпалу 650°C

В умовах твердофазного спікання реалізоване заміщення європієм(III) каркасу $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):0,01\text{Gd}$ в межах $x = 0,01-0,30$ (рис.3.5). При цьому, за

даними ІЧ спектроскопії підтверджено утворення ізольованих ортофосфатних та молібдатних груп (рис.3.5а). В області 500-650 cm^{-1} наявні три смуги при 520, 557 та 592 cm^{-1} , що відповідають за деформаційні коливання ортофосфатної групи, при цьому їх положення та інтенсивність співпадають з відповідними значеннями для каркасу $\text{K}_2\text{Vi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ [11].

Набір ліній в області 735 -900 cm^{-1} спостерігається суперпозиція валентних симетричних коливань тетраедрів MoO_4^{2-} та PO_4^{3-} . Варто підкреслити, що при збільшенні концентрації європію(III) до 30 % мол. відбувається зсув лише однієї смуги в спектрі (рис 3.5а, штихова лінія) від 1052 до 1067 cm^{-1} , що відповідає валентному асиметричному коливанню PO_4^{3-} . Така особливість пов'язана з тим, що поміж двох тетраедрів, що є у структурі, MoO_4^{2-} та PO_4^{3-} , тільки ортофосфатна має прямий зв'язок з заміщеним додекаедром $(\text{Vi}/\text{Eu})\text{O}_8$. Таким чином, смуга при 1052 cm^{-1} є чутливою до ізовалентного заміщення в катіонній підгратці.

Отримані при 650 $^{\circ}\text{C}$ зразки мають розвинену поверхню, а кристаліти мають видовжену призматичну форму з середніми розмірами $5 \times 1 \times 1$ мкм (рис.3.5б). Подібна морфологія зразків характерна для $\text{K}_2\text{Vi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ при температурі спікання 600-650 $^{\circ}\text{C}$ [11]. Подальше підвищення температури спікання є недольним у зв'язку з частковим плавленням фосфато-молібдатів наведеного складу [18].

Рентгенографія порошку (рис.3.5в) підтверджує формування твердих розчинів, що ізоструктурні до $\text{K}_2\text{Vi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, що кристалізується в орторомбічній сингонії, просторовій групі $Ibca$ [19].

Тверді розчини $\text{K}_2\text{Vi}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Gd}_y(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ демонструють яскраву червону люмінесценцію при збудженні в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектра. На основі аналізу спектрів збудження (рис. 3.6а) можна виділити кілька шляхів збудження цієї фотолюмінесценції. По перше, як для низьких ($x = 0,01$) так і для високих ($x = 0,30$) концентрацій іонів Eu^{3+} найбільш ефективним є пряме збудження через поглинальні електронні переходи з основного $^7\text{F}_0$ рівня на збуджені рівні цих іонів. При збільшенні вмісту європію(III) має місце

збільшення інтенсивності смуги в області 250-300 нм, яка пов'язана з перенесенням заряду від O^{2-} до Eu^{3+} .

При усіх збудженнях спостерігається виключно фотолюмінесценція йонів європію(III), яка пов'язана з переходами з рівня 5D_0 на рівні 7F_J (рис. 3.6б). Відсутність проявів люмінесценції Gd^{3+} пов'язана з тим, що відповідні смуги лежать в УФ ділянці спектру [20-21].

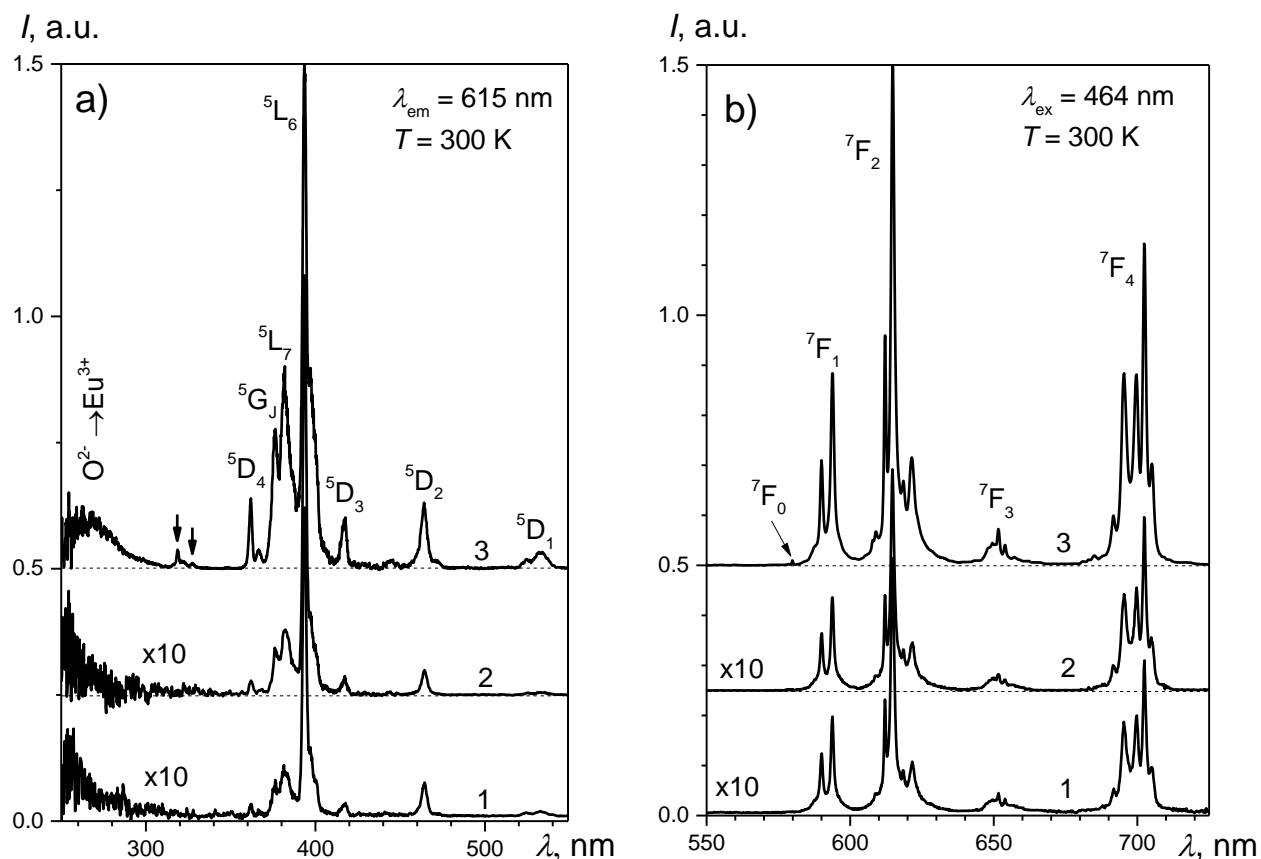


Рис. 3.6. Спектри збудження (а) та люмінесценції (б) зразків $K_2Bi_{1-x-y}Eu_xGd_y(PO_4)(MoO_4)$; $x = 0,01$ (1,2) та $0,30$ (3), $y = 0$ (1) та $0,01$ (2, 3). Рівень нульового сигналу для спектрів 2 і 3 наведено штриховими лініями.

Щодо власної фотолюмінесценції матриці $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, то вона є дуже слабкою в порівнянні з люмінесценцією РЗЕ іонів, навіть за низьких температур [22]. Слабка смуга при 580 нм, яка відповідає забороненому переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ спостерігалась при концентрації європію 10 мол. % та вище. Наявність цієї смуги підтверджує кристалографічні дані, щодо відсутності інверсної симетрії для позиції Eu^{3+} в матриці $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. В

таблиці 3.2 наведено ступінь асиметричності, $R = I(^7F_2)/I(^7F_1)$, який пораховано на основі інтегральних інтенсивностей спектрів ФЛ на ділянках 580-600 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) та 600 – 640 нм ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Його досить велике значення ($R > 1$) також вказує на досить низьку точкову симетрію позиції іонів Eu^{3+} . Загалом, спектри фотолюмінесценції для різних концентрацій $Eu(III)$ в матриці $K_2Bi_{0,99}Gd_{0,01}(PO_4)(MoO_4)$ відрізняються переважно за інтенсивністю. Щодо прояву ролі гадолінію в системі $K_2Bi_{0,99-x}Gd_{0,01}Eu_x(PO_4)(MoO_4)$, який, як уже зазначалось вище, може сенсibilізувати люмінесценцію іонів в різних матрицях [23-25], можна відмітити: а) дуже слабке зміщення координат кольору випромінювання в сторону стандарту NTSC для червоного кольору ($X = 0,66$; $Y = 0,33$) та б) зміну залежності пікової інтенсивності червоної фотолюмінесценції (I_{615}) при збільшенні вмісту європію. Згідно літературних даних [14], при збільшенні вмісту Eu^{3+} в системі $K_2Bi_{0,99-x}Eu_x(PO_4)(MoO_4)$ від $x = 0,1$ до $0,3$ інтенсивність I_{615} ($\lambda_{36} = 394$ нм) зростала приблизно на 10 %, в той час як в наших дослідженнях спостерігається майже трикратне збільшення інтенсивності при тих же змінах концентрацій Eu^{3+} . Можна стверджувати, що в матриці $K_2Bi_{0,99}Gd_{0,01}(PO_4)(MoO_4)$ концентраційне гасіння фотолюмінесценції іонів Eu^{3+} проявляється слабше ніж в матриці $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$.

Тверді розчини $K_2Bi_{1-x-y}Eu_xGd_y(PO_4)(MoO_4)$ демонструють яскраву червону люмінесценцію при збудженні в ультрафіолетовій та видимій ділянках спектра. На основі аналізу спектрів збудження (рис. 3.6а) можна виділити кілька шляхів збудження цієї фотолюмінесценції. По перше, як для низьких ($x = 0,01$) так і для високих ($x = 0,30$) концентрацій іонів Eu^{3+} найбільш ефективним є пряме збудження через поглинальні електронні переходи з основного 7F_0 рівня на збуджені рівні цих іонів. При збільшенні вмісту європію(III) має місце збільшення інтенсивності смуги в області 250-300 нм, яка пов'язана з перенесенням заряду від O^{2-} до Eu^{3+} . Цей результат узгоджується з літературними даними [14]. В області 315 - 335 нм є

сукупність смуг (стрілки на рис. 3.6а), які, ймовірно, пов'язані з суперпозицією поглинальних переходів в іонах Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{H}_J$) [26] та іонах Gd^{3+} (${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2,5/2}$) [27].

Таблиця 3.2.

Пікові інтенсивності фотолюмінесценції смуги на 615 нм (I_{615}), ступінь асиметричності (R) та координати кольору (x, y) зразків



| Вміст активатора, мол. % | | I_{615} , у.о. | | R , у.о. | Координати колірності CIE1931 | |
|-----------------------------|----|-------------------------|--------|------------|----------------------------------|-------|
| Eu | Gd | $\lambda_{36} = 394$ нм | 464 нм | 464 нм | 464 нм | |
| | | | | | X | Y |
| 1 | 0 | 3,5 | 0,7 | 2,9 | 0,649 | 0,350 |
| 1 | 1 | 5,1 | 0,7 | 2,8 | 0,651 | 0,349 |
| 5 | 1 | 13,7 | 2,0 | 3,1 | 0,653 | 0,347 |
| 10 | 1 | 33,6 | 4,5 | 2,9 | 0,652 | 0,348 |
| 15 | 1 | 56,6 | 7,2 | 3,1 | 0,653 | 0,347 |
| 20 | 1 | 68,2 | 10,1 | 3,0 | 0,652 | 0,347 |
| 25 | 1 | 74,9 | 13,4 | 3,2 | 0,654 | 0,346 |
| 30 | 1 | 100,0 | 12,9 | 3,1 | 0,653 | 0,347 |

Таким чином, зразки серії $\text{K}_2\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Gd}_{0,01}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$, де $x = 1, 5, 10, 15, 20$ або 30 % синтезовано методом твердофазної взаємодії при відносно низьких температурах відпалу: $500\text{-}650^\circ\text{C}$. З'ясовано, що кристалізація сполук серії відбувається в структурі матриці $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ незалежно від вмісту активатора європію(III). При кімнатній температурі всі досліджувані зразки характеризуються інтенсивною червоною фотолюмінесценцією, яка пов'язана з випромінювальними ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-4}$ переходами в іонах Eu^{3+} . Особливості спектрів люмінесценції та її збудження вказують на сенсабілізуючу роль співактиватора гадолінію(III). Відсутність концентраційного загасання та колірні характеристики зразків вказують на перспективи застосування сполуки $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4):\text{Eu,Gd}$ як червоного люмінофора.

3.2. Кристалохімія подвійних шаруватих фосфатів зі структурою арканіту

Шаруваті каркаси, що відносяться до структурних типів глазериту та ксенотиму відомі як перспективні матриці для дизайну люмінесцентних матеріалів шляхом їх легування в катіонній та аніонній позиціях [28-30]. Зважаючи на те, що в більшості випадків для дизайну люмінесцентних характеристик використовуються одні й ті ж самі активатори [31-33], покращення спектральних показників можливе саме за рахунок правильно підбраної матриці для легування з мінімальним вмістом введених центрів люмінесценції. У цьому аспекті взаємозв'язок між складом, будовою та люмінесценцією складнооксидних сполук є ключовим пошуковим напрямом на шляху вдосконалення спектральних характеристик світлодіодів.

Застосування методу кристалізації із багатокомпонентних сольових розплавів для синтезу складнооксидних сполук лужних та тривалентних металів дозволяє встановлювати закономірності формування матриць відомих структурних типів та цілеспрямовано одержувати нові їх різновиди. При цьому необхідним є встановлення кореляції між умовами синтезу (мольні співвідношення вихідних компонентів, температурний діапазон кристалізації, вплив швидкості охолодження на склад продукту, природи елементів та ін.) та складом утворюваних кристалічних фаз, з метою оптимізації умов вирощування їх монокристалів або мікро-наночастинок на їх основі.

В межах фосфатних розплавів, що містять оксиди рідкісноземельних катіонів відомо про кристалізацію таких типів фаз: $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$, $\text{KLn}(\text{PO}_3)_3$, LnPO_4 , KLnP_2O_7 та $\text{K}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) [33-34]. Завдяки застосуванню гідротермального методу та кристалізації із розчинів у розплаві визначені умови їх формування та особливості будови.

На початку 2000-х років до ряду перспективних люмінесцентних фосфатів, що містять рідкісноземельні йони додався новий тип архітектури $\text{K}_3\text{Ln}_5(\text{PO}_4)_6$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Gd}$) [35-36]. Важливо відмітити, що цей фосфат можна

одержати поки що тільки як домішку до інших фосфатів в умовах спонтанної кристалізації із розчинів у розплаві. Подвійні фосфати $K_3Ln(PO_4)_2$ ($Ln = La-Lu$) значно ширше досліджені і вже проявили себе як люмінесцентні температурні сенсори та фотолюмінесцентні покриття [37-40].

З точки зору особливостей одержання $A^I_3Ln(PO_4)_2$ ($A^I - Li, Na, K, Ag; Ln = La-Lu$), наведені фосфати можна синтезувати з фосфатних розплавів при співвідношенні $M^I/P = 2,0 - 3,0$, де $M^I - Na, K, Rb, Cs$ [41] (Таблиця 3.3).

Як видно з даних Таблиці 3.3, умовою для одержання подвійних фосфатів лужних та рідкісноземельних елементів є наявність комбінованого сольового розплаву. При цьому, в якості інертного високотемпературного розчинника застосовують як розплавлені фториди, хлориди, або евтектики на їх основі [42-45], так і молібдати лужних елементів.

Таблиця 3.3.

Застосування методу кристалізації $K_3Ln(PO_4)_2$ із розчинів -розплавів

| Фосфат, $M^I_3Ln(PO_4)_2$ | | Склад розчин - розплаву | Температура, °C | Літ. |
|---------------------------|-------|----------------------------|--------------------|------|
| M^I | Ln | | | |
| Na, K | La-Lu | $M^I_4P_2O_7$, | 1400 - 900 | [42] |
| Na, K | La-Pr | NaCl-KCl | 750 - 500 | [43] |
| K | Sm | KF | 900-600 | [44] |
| K | Dy | $K_2O - P_2O_5 - KF$ | 900-700 | [45] |
| K | La | $K_2MoO_4 - K_4P_2O_7$ | 900-800 | [46] |
| Na | Pr | Na_2MoO_4 | 800-650 | [47] |
| Na | Pr | $Na_4P_2O_7$ | 1400- 950 | [47] |
| K | Gd | $K_2O - P_2O_5$ | 1000-700 | [48] |

Зупинимося детальніше на особливостях будови каркасних фосфатів з формулою $A^I_3Ln(PO_4)_2$ ($A^I - Li, Na, K, Ag; Ln = La-Lu$)(Таблиця 3.3). Каркас подвійних фосфатів можна вважати побідним до структурного типу глазериту та арканіту, β - модифікації K_2SO_4 [48]. Він побудований з ізольованих поліедрів

LnO_7 , значна відстань між якими (більше 5\AA) реалізується завдяки зв'язуванню з фосфатними групами так, що у площині bc формується шарувата структура з чергуванням шарів $[\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, розділених прошарками з катіонів калію.

Таблиця 3.4.

Кристалографічні дані для $\text{K}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$

| Фосфат | Пр.гр. | Параметри ґратки, \AA | V , \AA^3 | КЧ (Ln) | Літ. |
|--------------------------------------|----------|--|----------------------|---------|------|
| $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 7,503(1)$ $b = 5,656(1)$ $c = 9,631(1)$ $\beta = 90,92(1)^\circ$ | 408,65(1) | 7 | 51 |
| $\text{K}_3\text{Ce}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 7,475(1)$ $b = 5,648(1)$ $c = 9,601(2)$ $\beta = 90,83(1)^\circ$ | 405,26(12) | 7 | 42 |
| $\text{K}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 7,458(1)$ $b = 5,632(1)$ $c = 9,551(1)$ $\beta = 90,87(1)^\circ$ | 401,11(10) | 7 | 43 |
| $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 7,439(1)$ $b = 5,6208(1)$ $c = 9,515(1)$ $\beta = 90,90(1)^\circ$ | 397,83(10) | 7 | 53 |
| $\text{K}_3\text{Sm}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 7,458(1)$, $b = 5,632(1)$, $c = 9,551(1)$ $\beta = 90,87(1)^\circ$ | 401,11(10) | 7 | 54 |
| $\text{K}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 5,749 \text{\AA}$ $b = 7,558 \text{\AA}$ $c = 9,684 \text{\AA}$ $\beta = 90,87(1)^\circ$ | 420,11(10) | 7 | 42 |
| $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 5,6206 \text{\AA}$ $b = 7,4153 \text{\AA}$ $c = 9,445 \text{\AA}$, $\beta = 90,72(1)^\circ$ | 393,62 (14) | 7 | 55 |
| $\text{K}_3\text{Dy}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 5,6136$ (7) $b = 7,3994$ (9), $c = 9,3944$ (11) $\beta = 90,866$ (1) $^\circ$ | 401,89 | 7 | 54 |
| $\text{K}_3\text{Ho}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 7,368(1)$ $b = 5,632(1)$ $c = 9,338(1)$ $\beta = 90,86(1)^\circ$ | 401,11(10) | 6 | 42 |
| $\text{K}_3\text{Tm}(\text{PO}_4)_2$ | $P2_1/m$ | $a = 7,368$ (1) $b = 5,632(1)$ $c = 9,311(1)$, $\beta = 90,81(1)^\circ$ | 383,11(10) | ,6 | 42 |

Таким чином, при легуванні такого каркасу рідкісноземельними катіонами з зарядом +3 найбільш імовірним є ізовалений тип заміщення [47-49], при якому катіони лантанідів розташовуються в позиціях A^{III} без значного спотворення як загального так і локального оточення і заряду [50].

Каркас $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ вже успішно використовується для розробки фото- та електролюмінофорів, що містять 0,5-2,5 % мол. Sm, Tb та комбінації Tm/Dy [55] або Tb/Eu [56]. Для випадку $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2:\text{Tb}$ [57-58] виявлено високу інтенсивність люмінесценції та доведено відсутність концентраційного

загасання у широкому інтервалі концентрацій активатора, що узгоджується з даними кристалохімічного аналізу, проведеного для цієї матриці.

Можливість керованої зміни довжини хвилі люмінесценції продемонстровано для співлегованого люмінофору $K_3Gd(PO_4)_2: Dy^{3+}, Tm^{3+}$ [57], де максимум свічення зсувається від жовтого до блакитного діапазону світла із зростанням концентрації Tm а при вмісті 1% Tm^{3+} та 8% Dy^{3+} спектр люмінесценції гарно відповідає білому випромінюванню.

Таким чином, шляхом ізо- та гетеровалентного заміщення в катіонній підґратці вдається контролювати спектральні характеристики одержаних твердих розчинів. Разом з тим, вплив аніонного заміщення як важеля впливу на структурні та люмінесцентні властивості практично не досліджено.

Можливість заміщення фосфатної групи на інші тетраедричні групи з формуванням твердих розчинів $K_3Ln(PO_4)_{2-x}(VO_4)_x$ вивчено лише для вузького кола представників. Так, у системі $K_3Ln(PO_4)_2-K_3Ln(VO_4)_2$ ($Ln = La, Gd$) виявлено обмежений ізоморфізм [59] та вплив співвідношення PO_4^{3-}/VO_4^{3-} на спектри фотолюмінесценції одержаних твердих розчинів при легуванні активатором Eu^{3+} [60].

Важливо відмітити, що при розгляді бінарних систем $A^I_3Ln(PO_4)_2-A^I_3Ln(VO_4)_2$, де $A^I = Na, K$; $Ln = La-Lu, Sc, Y$ є випадки повного ізоморфізму з утворенням твердих розчинів [42], так і обмеженого ізоморфізму. Однак, вплив концентрації ванадату у всіх досліджених системах [57] є очевидним як на загальну інтенсивність емісії, так і на кількість штарківських компонент для відповідних переходів [58].

Зважаючи на те, що в більшості випадків для дизайну люмінесцентних характеристик використовуються одні й ті ж самі активатори [67], покращення спектральних характеристик можливе саме за рахунок правильно підібраної матриці для легування з мінімальним вмістом введених центрів люмінесценції. У цьому аспекті взаємозв'язок між складом, будовою та люмінесценцією складнооксидних сполук є ключовим пошуковим напрямом на шляху вдосконалення спектральних характеристик світлодіодів

Таблиця 3.5.

Склад та межі існування ванадат-фосфатів рідкісноземельних елементів

| Склад | Значення x | Метод одержання | Літ. |
|---|-------------------|-----------------|------|
| $K_3La(PO_4)_{2-x}(VO_4)_x$ | $0 \leq x \leq 2$ | твердофазний | [9] |
| $K_3Gd(PO_4)_{2-x}(VO_4)_x$ | $0 \leq x \leq 2$ | твердофазний | [9] |
| $K_3Y_{-y}Eu_y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ | $0 \leq x \leq 2$ | твердофазний | [10] |
| $K_3La_{-y}Eu_y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ | $0 \leq x \leq 2$ | твердофазний | [1] |
| $K_3Gd_{1-y}Eu_y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ | $0 \leq x \leq 2$ | твердофазний | [2] |
| $KSrLa(PO_4)_x(VO_4)_{2-x} \cdot Eu^{3+}$ | 0,1; 2 | твердофазний | [3] |
| $Na_3Y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ | $0 \leq x \leq 2$ | твердофазний | [4] |
| $Na_3La(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ | $0 \leq x \leq 2$ | твердофазний | [5] |
| $Na_3La_{-y}Nd_y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ | $0 \leq x \leq 2$ | твердофазний | [6] |

Для одержання ряду люмінофорів на основі $K_3Gd(PO_4)_2$ легованого йонами Eu^{3+} було використано твердофазний метод спікання. Оскільки під час одержання монокристалів цієї сполуки використовуються досить високі температури (1225 °С), а вихід основної речовини порівняно низький, умови кристалізації із розчину у фосфатному розплаві не розглядалися. Натомість, було обрано класичну процедуру твердофазної взаємодії за схемою:



де $x = 0,01; 0,03; 0,07$ та $0,10$

Процес формування саме ортофосфату контролювався методом ІЧ спектроскопії (рис.3.7а).

З рисунку видно, що в області $400-1600 \text{ см}^{-1}$ спостерігається ряд смуг, характерних для ізольованих ортофосфатних груп. Так, багатокомпонентна широка смуга в області $980-1100 \text{ см}^{-1}$ відповідає внутрішнім симетричним та

асиметричним валентним коливанням аніона PO_4^{3-} , а лінії на частотах 544, 576, 586 та 604 см^{-1} є проявом деформаційних коливань цієї молекулярної групи.

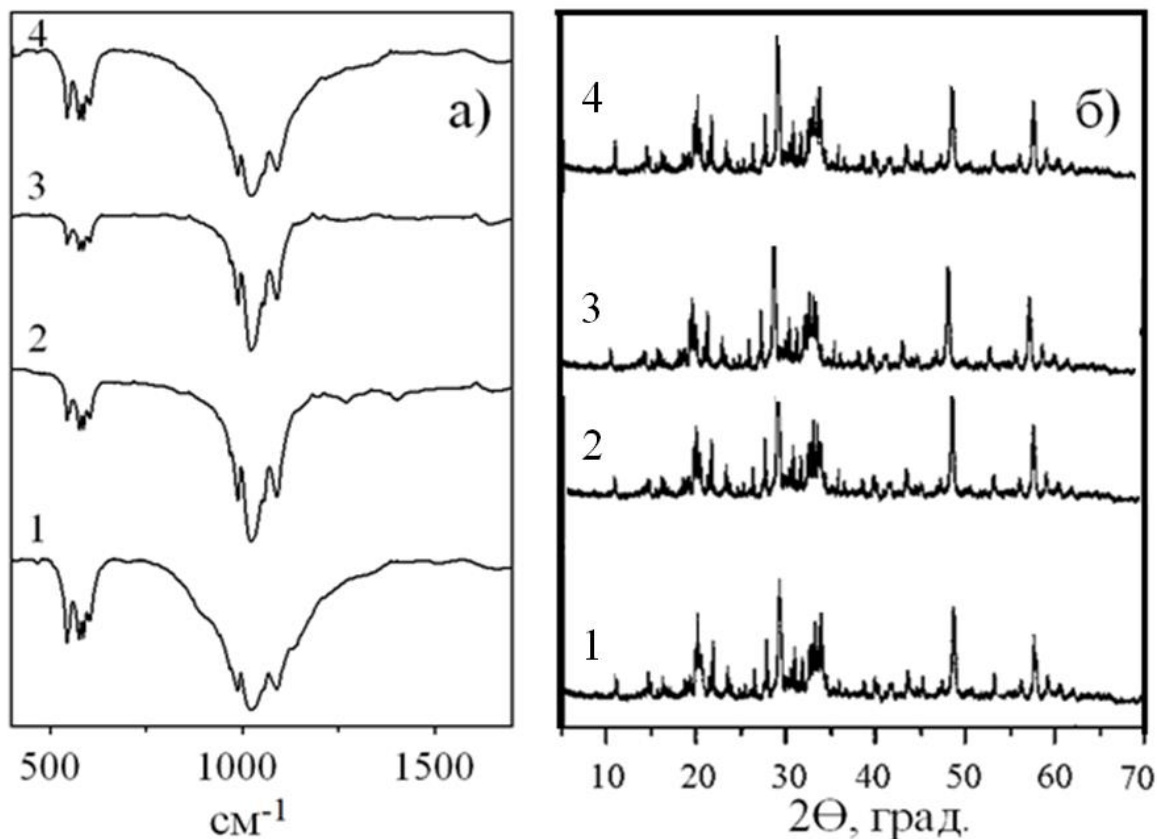


Рис.3.7 а) ІЧ - спектри та (б) рентгенограми твердих розчинів $\text{K}_3\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0,01$ (1); $0,03$ (2); $0,07$ (3) та $0,10$ (4))

Аналіз даних порошкової рентгенографії вказує на ізоструктурність отриманих твердих розчинів між собою та до матриці $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$. Отже, всі вони кристалізуються в моноклінній сингонії, пр.гр. $\text{P}2_1/\text{m}$.

Дослідження люмінесцентних властивостей показали, що всі зразки виявляють інтенсивну червону фотолюмінесценцію при збудженні в смугах поглинання іонів Eu^{3+} в видимому спектральному діапазоні. Зокрема, спектри фотолюмінесценції у випадку збудження в області поглинального переходу ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ в іонах європію(III) містять лише вузькі піки, обумовлені випромінювальними переходами в цьому рідкісноземельному іоні (рис. 3.8б). Власна фотолюмінесценція фосфатної матриці, за таких умов збудження, не

спостерігалася. Як видно з рис. 3.8б, найбільшу інтенсивність мають піки, що відповідають випромінювальним переходам ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (ділянка 585-600 нм) та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (600-635 нм). В спектрах всіх досліджених в роботі зразків в області синглетного переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ спостерігаються дві вузькі лінії на 578 та 580 нм, що вказує на наявність двох типів центрів люмінесценції та на те, що обидва типи не є центросиметричними. Як повідомлялося раніше, в спектрах люмінесценції зразка $K_3Gd_{0.6}Eu_{0.4}(PO_4)_2$ смуга переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ спостерігається при 580 нм, а для зразка $K_3Gd_{0.2}Eu_{0.8}(PO_4)_2$ – при 579 нм. Тобто наші результати узгоджуються з літературними даними. Відповідно до кристалографічних даних, в структурі $K_3Gd(PO_4)_2$ наявні 4 нееквівалентні катіонні позиції – одна для гадолінію та три – для калію. Кисневі поліедри GdO_7 та KO_{10} мають симетрію C_s . Таким чином, дані щодо кристалічної будови $K_3Gd(PO_4)_2$ та фотолюмінесцентних властивостей узгоджуються з погляду симетрії позицій, які може займати європій(III) в цій структурі. Згідно даних рентгенографії, структура матриці $K_3Gd(PO_4)_2$ зберігається в межах концентрацій європію 0 – 10 мол. %. Це є свідченням того, що європій займає лише позицію гадолінію, що є логічним як з погляду зарядового стану цих іонів, так і з погляду їх іонних радіусів. Прояв двох типів центрів випромінювання, обумовлених іонами Eu^{3+} , можна пояснити припущенням, що частина іонів активатора локалізуються всередині кристалітів, в той час як інша частина – на поверхні. Таке припущення пов'язано з тим, що для дослідження було обрано порошкоподібні зразки з достатньо малими розмірами зерен.

На наявність двох типів центрів люмінесценції Eu^{3+} в матриці $K_3Gd(PO_4)_2$ вказують і спектри збудження, які одержані в смугах свічення на переходів ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ та ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (рис. 2а). Широка смуга в області 250 – 300 нм відповідає, за положенням, так званому спектру з переносом заряду $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Вузькі лінії в спектрах збудження пов'язані з переходами із поглинанням світла в іонах Gd^{3+} (при 275,5 нм: перехід ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_{15/2}$; при 312 та 318 нм: ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{7/2,5/2}$) та іонах Eu^{3+} (при 380 нм: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$; 393 нм: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$; 415 нм: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$; 468 нм: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$; 530 нм: ${}^7F_{0-2} \rightarrow {}^5D_1$). Наявність в спектрах збудження люмінесценції Eu^{3+} ліній

обумовлених поглинальними переходами в іонах гадолінію (ці лінії на Рис. 3.8а, показано стрілками) вказує на передачу поглинутої енергії від матриці (іони Gd^{3+}) до іонів активатора. Стосовно широкої смуги в області 300 – 400 нм спектрів збудження, то її походження потребує подальших досліджень. Наразі можна припустити, що ця смуга пов'язана із дефектами структури матриці. На користь цього свідчить більша інтенсивність цієї смуги в спектрі збудження при реєстрації свічення на 610,7 нм. Це область переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в іонах європію(III), який називають надчутливим, оскільки його інтенсивність зростає при пониженні симетрії оточення іона. Так як дефекти є більш притаманними поверхні кристалічних зерен, то спостережене зростання інтенсивності є додатковим свідченням, щодо ролі поверхневих іонів Eu^{3+} , як одного з типів центрів люмінесценції зразків $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$.

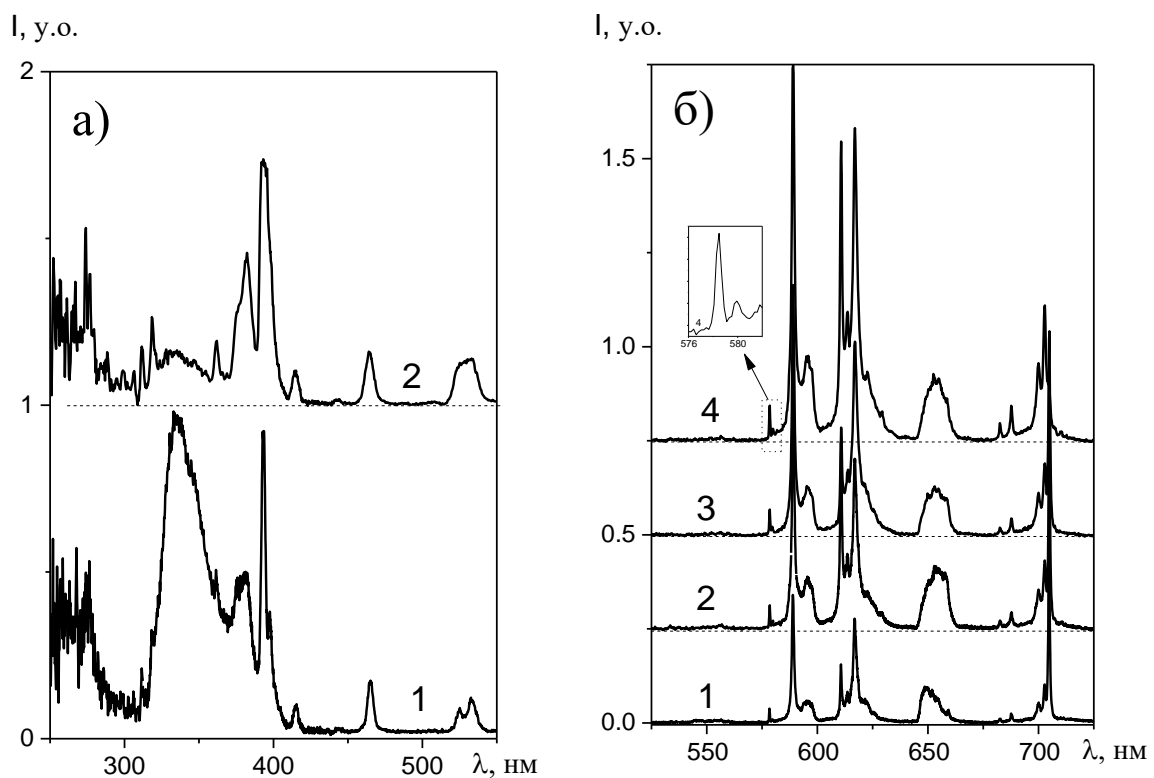


Рис. 3.8. а) Нормовані спектри збудження фотолюмінесценції зразка $K_3Gd_{0,9}Eu_{0,1}(PO_4)_2$ одержані для реєстрації на 610,7 (крива 1) та 590 нм (крива 2); б) нормовані спектри фотолюмінесценції одержані при збудженні на 473 нм при $T = 300$ К для зразків $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$, де $x = 0,01$ (крива 1), $0,03$ (крива 2), $0,07$ (крива 3) та $0,1$ (крива 4).

Як бачимо з рис. 3.8б, при зростанні вмісту домішки європію в межах від 1 до 10 мол. % спостерігається зростання інтенсивності фотолюмінесценції зразків $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$. Обчислені значення інтегральних інтенсивностей наведено в Таблиці 1. Інтенсивність I_{total} одержано шляхом знаходження площі під спектрами в діапазонах довжин хвиль 525-725 нм, а інтенсивності $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ та $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ – це площі під спектрами на ділянках 585-600 та 600-635 нм, відповідно. Повну інтенсивність для зразка $K_3Gd_{0,9}Eu_{0,1}(PO_4)_2$ було прийнято за 100. Виходячи з обчислених значень I_{total} можна стверджувати, що концентраційне гасіння не спостерігається для концентрацій європію в $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$ при $x < 10$ мол. %. При цьому зі збільшенням x зростають інтенсивності як переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ так і $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Ці інтенсивності можна використати для обчислення ступеню асиметричності оточення іона Eu^{3+} , який розраховують так: $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$. Для серії зразків, що досліджуються в цій роботі значення R зростають при зростанні вмісту Eu^{3+} , що вказує на пониження симетрії домішкових іонів. При цьому залежність між R та x є нелінійною, як і залежності інтенсивності від x , що може бути пов'язане з наявністю двох типів центрів.

З погляду застосування досліджуваних сполук як червоних люмінофорів, корисними є дані щодо їх колірних характеристик. Згідно стандарту NTSC, червоний колір має координати $X = 0,67$ та $Y = 0,33$. В таблиці 1 наведено значення координат кольору випромінювання зразків $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$. Як бачимо, збільшення вмісту Eu^{3+} призводить до зсуву координат в сторону стандарту. Таким чином, з погляду інтенсивності випромінювання та колірних характеристик найбільш перспективним для застосування є зразок з максимальним вмістом домішки. Варто зазначити, що як інтенсивність люмінесценції, так і колірні характеристики можуть покращитися при подальшому зростанні вмісту європію в системі. Це питання буде предметом наших подальших досліджень.

Таблиця 3.6.

Значення інтегральної інтенсивності люмінесценції, ступінь асиметричності та координати колірності зразків $K_3Gd_{1-x}Eu_x(PO_4)_2$ при збудженні люмінесценції на довжині хвилі 473 нм при $T = 300$ К.

| x | Інтегральні інтенсивності, у.о. | | | R | Координати колірності | |
|------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------|-----------------------|-------|
| | I_{total} | $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$ | $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$ | | X | Y |
| 0.01 | 33,9 | 6,8 | 10,9 | 1,60 | 0,603 | 0,386 |
| 0.03 | 65,6 | 15,1 | 24,4 | 1,62 | 0,617 | 0,375 |
| 0.07 | 73,6 | 17,7 | 28,9 | 1,63 | 0,622 | 0,371 |
| 0.10 | 100,0 | 25,6 | 43,9 | 1,71 | 0,626 | 0,370 |

Таким чином, при кімнатній температурі всі досліджувані зразки характеризуються інтенсивною червоною фотолюмінесценцією, яка пов'язана з випромінювальними $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ переходами в іонах Eu^{3+} . Особливості спектрів люмінесценції та її збудження вказують на наявність двох типів центрів люмінесценції, які можуть бути віднесені до іонів європію(III), що локалізовані на поверхні та всередині зерен. Відсутність концентраційного загасання та колірні характеристики зразків вказують на перспективи застосування сполуки $K_3Gd_{0,9}Eu_{0,1}(PO_4)_2$ як червоного люмінофора.

Можливості заміщення в аніонній підґратці досить активно вивчалось не тільки на прикладі різноаніонних складнооксидних сполук, але й фторзаміщених сполук. Так, для $Li_xY(VO_4)_{1-x}F_{4x}:15\%Eu$ ($x = 0.05, 0.07, 0.1$) [67] На основі аналізу твердофазної взаємодії комбінації фаз ортованадату YVO_4 і фториду $LiYF_4$ одержано нову кераміку $Li_xY(VO_4)_{1-x}F_{4x}:15\%Eu$ ($x = 0.05, 0.07, 0.1$) вже при $950^\circ C$. Їхні структури та фазовий склад визначено експериментально за допомогою рентгеноструктурного аналізу з уточненням профілю Рітвельда. Методом EDX-спектроскопії підтверджено присутність у досліджуваному твердому розчині елементів V, Y, F і O. Результати ЯМР-спектроскопії чітко свідчать про переважну асоціацію ванадатних форм з атомами літію та фтору у фазах твердого розчину. Зі збільшенням вмісту LiF інтенсивність люмінесценції зростає.

3.3. Унікальні кристалохімічні та функціональні властивості сполук Бісмуту(III)

Досить довгий час хімія бісмуту(III) залишалася в тіні більш досліджених тривалентних катіонів d –та f – елементів. На перший погляд Bi^{3+} з електронною конфігурацією $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^0$ та йонним радіусом $1,17\text{Å}$ [69] має схожі до лантанідів координаційні можливості, однак вклад у хімічний зв'язок неподіленої $6s^2$ електронної пари зумовлює ряд особливостей, які відповідають за значну асиметрію відповідних координаційних поліедрів BiL_n , де L – ліганд, а n – координаційне число [70-71]. Більш того, низька інформативність арсеналу традиційних фізико-хімічних методів дослідження для характеристики найближчого координаційного оточення в йоні Bi^{3+} досі обумовлюють невизначеність як характерних координаційних поліедрів, так і типових довжин зв'язків між центральним атомом і лігандом. На сьогодні відомо три основні підходи до опису координаційних поліедрів Бісмуту(+3) в складнооксидних сполуках (Таблиця 3.6., рис. 3.7):

- кристалічні фази на основі шарів $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, подібно до структури флюориту(рис. 3.7а,б);

- структури складнооксидних сполук з «відкритими поліедрами» BiO_5 , BiO_6 , де низька симетрія координаційного поліедру обумовлена стереоактивною $6s^2$ неподіленою парою електронів(рис. 3.7в);

- симетричні поліедри BiO_7 , BiO_8 , що описується віддаленими Bi-O зв'язки більше $3,0\text{Å}$ (рис. 3.7г).

Одна з найбільш досліджених груп складнооксидних сполук з шаруватою будовою, що описуються в моделі $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ ланцюжки включає також фази ізоморфні до перовськіту та флюориту. До них також відносять відомі фотокаталізатори розкладу води на основі молібдатів та вольфраматів [72]. Відомо, що найбільший вклад в п'єзоелектричних відгук BiTiO_3 обумовлений зміщенням катіонів бісмуту(III) вздовж напрямку (001) ромбодричної комірки, а структурна асиметрія твердих розчинів, в яких Bi^{3+}

ізовалентно заміщений на йони рідкісноземельних катіонів знижує температуру фазового переходу до антиполярної орторомбічної структури [73].

Таблиця 3.7.

Структурні фрагменти, що містять Бісмут(III) в різному координаційному оточенні та їх функціональні властивості.

| Фрагмент структури | d(Bi-O), Å | Сполука | Властивість | Літ. |
|---|-----------------|--|---|------|
| [Bi ₂ O ₂] ²⁺ | 2,14(1)–2,70(2) | Bi ₂ WO ₆ | Фотокатализатор розкладу води | [74] |
| | | Bi ₃ TiNbO ₉ | Фотокатализатор розкладу води | [74] |
| | | Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ | сегнетоелектрик | [74] |
| | | Bi ₂ O ₂ S | μ- провідність | [75] |
| | | Bi _{2.14} Sr _{0.75} Ta ₂ O _{9-x} | Люмінесцентні властивості | [76] |
| BiO ₆ ⁶⁻ | 2,11(1)–2,80(4) | Bi ₂ Ga ₄ O ₉ | Негативний коефіцієнт термічного розширення | [77] |
| | | Bi ₂ Cu ₅ B ₄ O ₁₄ | Нелінійно-оптичний матеріал | [78] |
| | | Bi ₃ B ₅ O ₁₂ | Негативний коефіцієнт термічного розширення | [79] |
| BiO ₇ ¹¹⁻ | 2,16(7)–2,93(4) | BiNbO ₄ | Фотокатализатор розкладу води | [80] |
| | | BiGa(SeO ₃) ₃ | Нелінійно-оптичний матеріал | [81] |
| BiO ₈ ¹³⁻ | 2,66(7)–3,21(4) | BiVO ₄ | Фотокатализатор розкладу води | [82] |
| | | K ₂ BiPMoO ₈ | Люмінесцентний матеріал | [7] |
| | | BiPO ₄ | Люмінесцентний матеріал | [83] |
| | | NaBi(MoO ₄) ₂ | Люмінесцентний матеріал | [84] |
| | | Bi ₂ W ₂ O ₉ | Фотокатализатор розкладу води | [85] |
| | | BiSbO ₄ | Негативний коефіцієнт термічного розширення | [86] |

Такий підхід до опису кристалічних структур має досить умовний характер і визначається в першу чергу властивостями одержаних сполук. Так, у випадку опису фази $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ часто використовують порівняльний з флюоритом фрагмент поліедрів $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ (рис. 3.9а) [85]. Однак, зустрічається опис в наближенні квадратних антипризм BiO_8 для того ж самого каркасу [7]. Формалізм у описі координаційних поліедрів часто пов'язується з проявом $6s^2$ неподіленої електронної пари, присутність якої обумовлює у координаційних поліедрах Бісмуту(III) п'яти або шести укорочених $\text{Bi}-\text{O}$ зв'язків в межах відстаней 2,11(1)–2,80(4) Å, а решта атомів Оксигену віддалені більш ніж на 3,0 Å і часто не включаються в координаційну сферу [84-86].

Безперечно, масив встановлених на сьогодні кореляцій між будовою та появою нелінійно-оптичних, сегнетоелектричних та фотокаталітичних властивостей вказує на те, що формування асиметричних координаційних поліедрів для йону Bi^{3+} є одним із ключових факторів, що визначають функціональні властивості складнооксидних сполук на його основі.

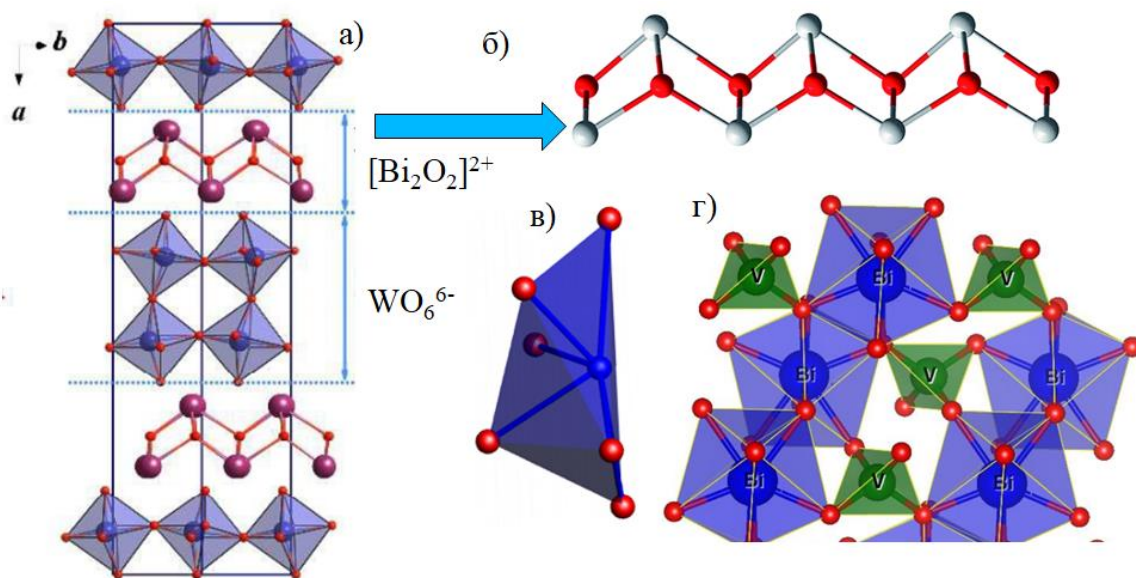


Рис.3.9. Типи координаційних поліедрів BiO_n : а) та б) ланцюжки $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ в структурі $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$; в) BiO_6 в $\text{Bi}_2\text{Cu}_5\text{B}_4\text{O}_{14}$; г) BiO_8 в $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$

Варто також підкреслити спектроскопічні особливості сполук бісмуту(III). Основний стан $^1\text{S}_0$ ізолюваного йону Bi^{3+} та збуджені рівні $^3\text{P}_{0,1,2}$,

1P_1 відповідають електронному переходу $6s^2 \rightarrow 6s^1 6p^1$ [87]. Серед наведених електронних переходів тільки $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ має вагомий вклад в люмінесцентні властивості, тоді як $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ дозволений за спіном, однак знаходиться в ультрафіолетовій області, а $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ заборонений за спіном і, відтак, має низьку інтенсивність [87]. Положення смуги електронного переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ відповідає червоній області спектру, а її інтегральна інтенсивність та температурні залежності визначаються координаційним оточенням йону Bi^{3+} [88]. Складність люмінесцентних властивостей оксидних сполук бісмуту також пов'язують з появою додаткових смуг, що відповідають з локалізацію екситону в кластерах на основі катіонів Bi^{3+} та можливому переносу заряду на d - та f -елементи, що визначає складних характер фотолюмінесцентних властивостей таких сполук. Ряд експериментальних досліджень показали можливість переносу заряду від Bi^{3+} до Eu^{3+} , ймовірно, за диполь-дипольним механізмом[89]. Так, у випадку $Gd_{4.67}Si_3O_{13}: 0,03Bi^{3+}, x Eu^{3+}$ показано поступове зниженні інтенсивності фотолюмінесценції в області 450-500 нм (рис. 3.10) при збільшенні вмісту європію(III) у складі силікату, що додатково свідчить на користь ефективного переносу заряду $Bi^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ [90-92].

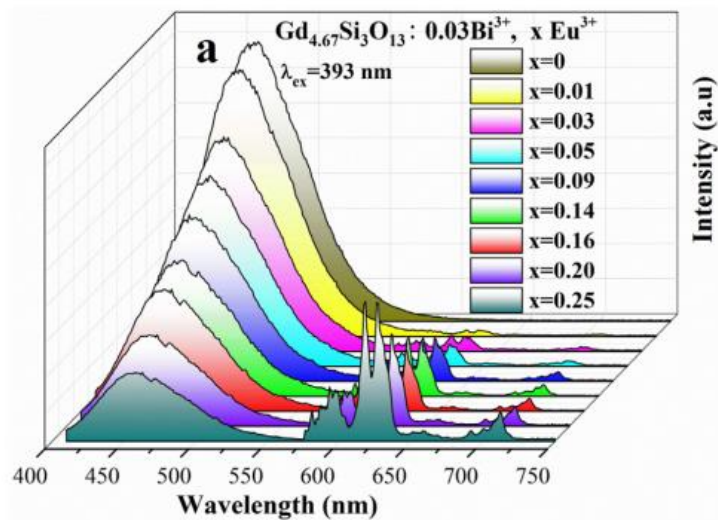


Рис. 3.10 Спектри фотолюмінесценції $Gd_{4.67}Si_3O_{13}: 0,03Bi^{3+}, x Eu^{3+}$ (взято з роботи [92])

У випадку $\text{GdNbO}_4:\text{Bi}^{3+},\text{Eu}^{3+}$ завдяки поєднанню активатора та сенсibilізатора вдалося отримати контрольований зсув координат кольору, інтенсивність та положення максимуму в спектрах емісії виявило також температурну залежність [93]. Для підвищення ефективності переносу збудження від йонів бісмуту(III) до активатора Eu^{3+} також було запропоновано використання додаткового сенсibilізатора на основі ванадатної групи у випадку твердих розчинів $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ [94]. Важливо підкреслити, що не тільки заміщенн/я в катіонній позиції, але й в аніонній впливають на ефективність переносу заряду $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. У випадку $\text{Y}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ [95] висока ефективність емісії досягається завдяки переносу заряду крізь такі молекулярні групи: $\text{WO}_6^{6-} \rightarrow \text{MoO}_6^{6-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Дослідження кристалізації у системі $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ проводили з урахуванням властивостей розплавів літійвмісних молібдатів та фосфатів. Діаграма стану $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ характеризує 5 сполук з інконгруентним плавленням: Li_4MoO_5 ($T_{\text{пл.}} = 720^\circ\text{C}$), Li_2MoO_4 ($T_{\text{пл.}} = 698^\circ\text{C}$), $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($T_{\text{пл.}} = 535^\circ\text{C}$), $\text{Li}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$ ($T_{\text{пл.}} = 547^\circ\text{C}$), $\text{Li}_2\text{Mo}_4\text{O}_{13}$ ($T_{\text{пл.}} = 570^\circ\text{C}$). Серед них $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ характеризується найнижчою температурою плавлення та в'язкістю, що дає змогу його успішно застосовувати в якості розплавного середовища для вирощування кристалів високоплавких сполук.

Враховуючи літературні дані, на першому етапі дослідження системи $\text{Li}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ здійснювалося в межах бінарного розрізу розплавів-розчинників складу $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7-\text{LiPO}_3$ при змінному вмісті оксиду бісмуту (III) 10, 15 та 20 % мол. Відповідні розплави з заданими співвідношеннями витримувалися ізотермічно при 1000°C протягом години для досягнення гомогенності. Надалі розплави охолоджували зі швидкістю $30-50^\circ/\text{год.}$, контролюючи процеси кристалізації шляхом пробовідбору. Для вибраного розрізу кристалоутворення спостерігалось в широких межах температур ($880-500^\circ\text{C}$) залежно від співвідношення компонентів. Одержані кристалічні фази після охолодження відмивали гарячим $0,01-0,1 \text{ M}$ розчином HNO_3 .

Як результат, при дослідженні процесів кристалізації для зазначеної системи у всьому інтервалі співвідношень компонентів було виявлено області кристалізації сполук трьох типів: BiPO_4 -НТ (High Temperature – далі BiPO_4), γ - Li_3PO_4 та $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$. За високого вмісту метафосфату літію (вище 50 % мол. для всіх досліджених значень Bi_2O_3) в інтервалі 880-640°C відбувається утворення придонної фази BiPO_4 (витягнуті призматичні кристали). За переважаючого вмісту димолібдату (частка LiPO_3 до 42 % мол.) на поверхні розплаву спостерігається кристалізація гексагональних плоских кристалів γ - Li_3PO_4 з лінійними розмірами до 20×30×0,1 мм (інтервал 710-565°C). Область співкристалізації є найбільшою за максимального вмісту Bi_2O_3 20 % мол. Лише у прилягаючій до розрізу Bi_2O_3 - $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ зоні спостерігається виділення подвійного молібдату $\text{Li}_8\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_7$ (тетрагональна сингонія, пр. гр. *I-4 a* =21,130(1), *c* =5,287(2) Å, *Z* = 4).

Тобто у бінарних фосфатно-молібдатних розплавах ймовірно утворення двох основних кристалічних фаз: BiPO_4 формує твердий залишок у переважно фосфатних розплавах, де його розчинність, звичайно, менша порівняно з розплавленим димолібдатовим літієм; і навпаки, розплави збагачені на $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ мають значну розчинність щодо ортофосфату бісмуту, що і приводить до формування в твердому залишку γ - Li_3PO_4 . Для більш детального дослідження ролі Bi_2O_3 у процесі формування γ - Li_3PO_4 розглянуто кристалізацію у системі LiPO_3 - $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ за відсутності оксиду бісмуту (III). Як результат, γ - Li_3PO_4 утворюється лише за переважаючого вмісту димолібдату (50-70 % мол.), але у вигляді «дрібніших» кристалів до 2,0×3,5×0,1 мм та за порівняно нижчих температур 640-470°C. Таким чином, Bi_2O_3 при кристалізації за даних співвідношень відіграє роль розчинника і створює сприятливі умови для формування кристалів значного розміру.

Перейдемо до розгляду відповідних натрій- та калієвмісних систем. На попередньому етапі дослідження кристалізації у системах $M^I_2\text{MoO}_4$ - MoO_3 - $M^I\text{PO}_3$ ($M^I = \text{Na}, \text{K}$) виявлено високу розчинність оксиду бісмуту (III) ($\leq 30\%$

мол.) при 1000°C у фосфатних, молібдатних та фосфатно-молібдатних розплавах лужних металів. Кристалоутворення вивчалось в межах складу розчин-розплавів $M^I_2MoO_4-MoO_3-M^IPO_3$ ($M^I = Na, K$) при фіксованому вмісті Bi_2O_3 відповідно 7, 15, 20 та 30 % мол. Гомогенізація розплавів відбувалася за 5-20 хв. при 900°C, а температури початку кристалізації змінювалися в широкому діапазоні, як правило, нижче 800°C. В усіх випадках спостерігалось утворення кристалічних продуктів, що легко відмивалися від плаву водою. Враховуючи розміри областей співкристалізації та поле утворення $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, саме 15 % мол. було обрано для детального дослідження умов кристалізації відповідних сполук (табл. 3.8).

Таблиця 3.8.

Умови кристалізації сполук у системі $M^I_2MoO_4-MoO_3-M^IPO_3$ ($M^I = Na, K$) при вмісті Bi_2O_3 15% мол.

| Отримані продукти | Склади розчинів-розплавів, мол % | | | Температурний інтервал кристалізації, °C |
|--|----------------------------------|------------|---------|--|
| | MoO_3 | K_2MoO_4 | KPO_3 | |
| $K_2MoO_4-MoO_3-KPO_3-Bi_2O_3$ | | | | |
| $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ | 6-12 | 25-61 | 27-70 | 780 - 730 |
| $K_5Bi(MoO_4)_4$ | 16-43 | 42-75 | 8-24 | 640 - 600 |
| $K_3Bi_5(PO_4)_6$ | 8-29 | 12-22 | 47-78 | 560 - 510 |
| $K_3Bi_5(PO_4)_6 + K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ | 30-33 | 30-33 | 33-40 | 750 - 550 |
| $BiPO_4$ (HT) | 33-68 | 4-10 | 30-67 | 620 - 550 |
| $BiPO_4 + K_3Bi_5(PO_4)_6$ | 33-51 | 3-22 | 25-60 | 600-500 |
| $Na_2MoO_4-MoO_3-NaPO_3-Bi_2O_3$ | | | | |
| $Na_3Bi(PO_4)_2$ | 5-21 | 27-54 | 33-61 | 720 - 620 |
| $BiPO_4$ (HT) | 26-42 | 2-16 | 40-70 | 530 - 460 |
| $NaBi(MoO_4)_2$ | 29-42 | 29-42 | 25-40 | 750 - 650 |

У натрій-вмісній системі виявлено утворення трьох сполук: $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ (моноклінна сингонія, пр. гр. $P2_1/c$; $a = 19,860(2)$, $b = 5,353(1)$, $c = 13,960(1)$ Å, $\beta = 110,6(1)^\circ$), $\text{BiPO}_4\text{-HT}$ (моноклінна сингонія, пр.гр. $P21/m$, $a = 4,87(1)$, $b = 7,07(1)$, $c = 4,71(1)$ Å, $\beta = 96,2(1)$) та $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ (тетрагональна сингонія, пр. гр. $I-4$, $a = 5,270(8)$, $c = 11,562(2)$ Å). Високотемпературна модифікація ортофосфату бісмуту кристалізується у вигляді видовжених об'ємних призматичних кристалів при порівняно низьких температурах (530-460°C).

В межах бінарних розрізів $\text{LiPO}_3\text{-WO}_3$, $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ та $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$ при концентрації Bi_2O_3 - 10 % мол. відбувається утворення $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ та $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$ (моноклінна сингонія пр. гр. $P2/n$ $a = 10,026(2)$, $b = 6,053(8)$, $c = 4,975(4)$ Å, $\beta = 92,13(3)^\circ$, $V = 301,77(2)$ Å³). Як правило, температури початку кристалізації у цій системі значно вищі (880-740°C) за відповідні у молібдатвмісних розплавах, а в області, де відбувався ріст BiPO_4 у молібдатвмісній системі, утворюється рентгеноаморфне скло. Для бінарного розрізу з максимальною "кислотністю" $\text{LiPO}_3\text{-WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ зафіксовано склування у всьому діапазоні концентрацій, що може бути зумовлено формуванням розгалужених полімерних ланцюжків за участю угруповань PO_4 , LiO_4 , WO_6 та BiO_8 . Для бінарних розплавів $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ з вмістом 70-85 % мол. $\text{Li}_2\text{W}_2\text{O}_7$ на поверхні розплаву проходить ріст гексагональних кристалів $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. За більшого вмісту дивольфрамату формуються кристали $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$ з голчатим габітусом. Більш «основні» розплави (розріз $\text{LiPO}_3\text{-Li}_2\text{WO}_4$) характеризуються меншою схильністю до відновлення вольфраму та склування. Так, в інтервалі 65-80 % мол. Li_2WO_4 формується $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, а за значень вищих 88 % мол. зафіксовано появу $\text{LiBi}(\text{WO}_4)_2$.

Розплави у системі $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-WO}_3\text{-NaPO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (900°C) є найменш в'язкими серед досліджених бісмутвмісних. Одержані результати також нанесено на проекцію областей кристалізації розплаву-розчинника, в результаті чого виділено два поля кристалізації індивідуальних сполук: $\text{Na}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_2$ та Bi_2WO_6 та область їх сумісного утворення.

Таким чином, складнооксидні сполуки бісмуту(III) представляють унікальне поєднання високої схильності до утворення низькосиметричного кисневого оточення та значного потенціалу як з точки зору формування нецентросиметричних структур, так і розвитку фотокаталізу й люмінесцентних матеріалів. В цьому аспекті роль бісмуту як каркасоформуєчого елемента та його вплив на фізико-хімічні властивості залишався досить довгий час поза увагою у зв'язку із браком надійних фізико-хімічних методів дослідження, однак із розвитком рентгеноструктурного аналізу та люмінесцентної спектроскопії точність визначення найближчого координаційного оточення набула нового рівня розвитку, що дозволить надолужити уявлення щодо структурної і функціональної різноманітності складнооксидних сполук бісмуту(III) та розкрити їх потенціал як основи матеріалів для потреб сучасного матеріалознавства.

3.4. Шаруваті оксидні сполуки зі структурою перовськіт як люмінесцентні матеріали

Розробка ефективних люмінофорів з можливістю переналаштування довжини хвилі люмінесценції вважається одним із ключових напрямків досліджень для зменшення споживання енергії за останні кілька десятиліть. Люмінофори, леговані рідкоземельними елементами, широко використовуються в таких сферах, як дисплеї з польовою емісією, плоскі дисплеї, світлодіоди, кольорові телевізори, телекомунікації, тощо. Ці пристрої потребують неорганічних люмінесцентних матеріалів з довготривалою стабільністю, підвищеною яскравістю, швидшим відгуком і кращою квантової ефективності [96-97]. Білі світлодіоди з люмінофорним перетворенням (pc-WLED) з високим квантовим виходом, відповідним індексом кольоропередачі (CRI) та корельованим коефіцієнтом передачі кольору (КПК) є одним з таких матеріалів.

Матеріали зі структурою перовськіту широко застосовуються в різних сферах, таких як сонячні батареї, лазери з можливістю перенастроювання, оптоелектронні пристрої, інфрачервоні та видимі світлодіоди, а також п'єзо- і фероелектричні ПЧ- та видимі світлодіоди, а також у п'єзо- та сегнетоелектриці [98].

Одними із найбільш вивчених сполук цього класу є CaTiO_3 та CaZrO_3 . Нелегований зразок CaZrO_3 демонструє широку смугу випромінювання з центром при 392 нм при збудженні з довжиною хвилі 312 нм [99]. Механізми збудження та випромінювання нелегованого CaZrO_3 ретельно вивчені як теоретично, так і експериментально в попередніх дослідженнях. Слабка смуга збудження при 237 нм (5,23 еВ) може бути віднесена до поглинання CaZrO_3 (тобто забороненим переходом) в результаті перенесення електронів $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ в октаедрі ZrO_6 (рис. 3.11а).

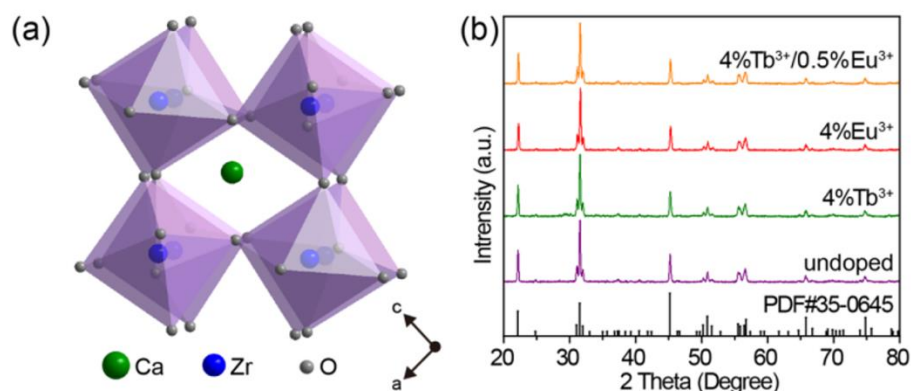


Рис.3.11. Схема утворення твердих розчинів CaZrO_3 : а) кристалічний каркас; б) рентгенограми одержаних твердих розчинів.

Спільне легування іонами Eu^{3+} забезпечує червону компоненту за рахунок випромінювання на 590 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) та 614 нм ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) [100].

Мікропорошки червоного люмінофору $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ синтезують золь-гель методом з використанням оцтової кислоти (Таблиця 3.9.). Ксерогелі отримували при додаванні ізопропанолу з наступним пракалюванням в Отримані ксерогелі

прожарювали при різних температурах (600, 800, 1000 і 1200°C) протягом 4 годин.

З кристалографічної точки зору шаруваті структури оксидного типу з архітектурою перовськіту має неймовірне майбутнє як функціональний матеріал, в межах якого реалізуються незвичні координаційні оточення та зарядові стани. Так, для розглянутого каркасу CaTiO_3 , що належить до сімейства перовскіт показано ряд легувань в позицію Кальцію, а саме: рідкісноземельними елементами від Лантану до Лютецію. При цьому одержано ряд відомих люмінофорів та фотокаталізаторів.

Особливе місце в розгляді легування займають системи, в яких реалізується заміщення по позиції Титану на Ферум. З точки зору розмірів йонів та зарядів таке заміщення є особливо привабливим з точки зору реалізації ізовалентної пари $\text{Ti}^{4+} - \text{Fe}^{4+}$ (Таблиця 3.9).

Таблиця 3.9.

Модифікація каркасу CaTiO_3 та отримані матеріали

| Модифікатор | Синтез | Сфери застосування | Літ. |
|-------------|------------------|--|-------|
| Pr | Золь-гель синтез | Червоний люмінофор | [101] |
| Eu | Золь-гель синтез | Фотокаталізатор розкладу води | [102] |
| Fe | З розплавів NaCl | Напівпровідниковий матеріал з регульованою шириною забороненої зони. | [103] |
| Fe | Цитратний метод | Каталізатор окиснення метану | [104] |

Перші відомі дані щодо формування $\text{CaTiO}_3: \text{Fe}^{4+}$ були опубліковані у 2022 році [102]. Завдяки поєднанню мессбауерівської спектроскопії спектроскопії та радіоізотопному аналізу було підтверджено факт часткового окиснення йонів феруму(III) до (IV) (рис. 3.12)

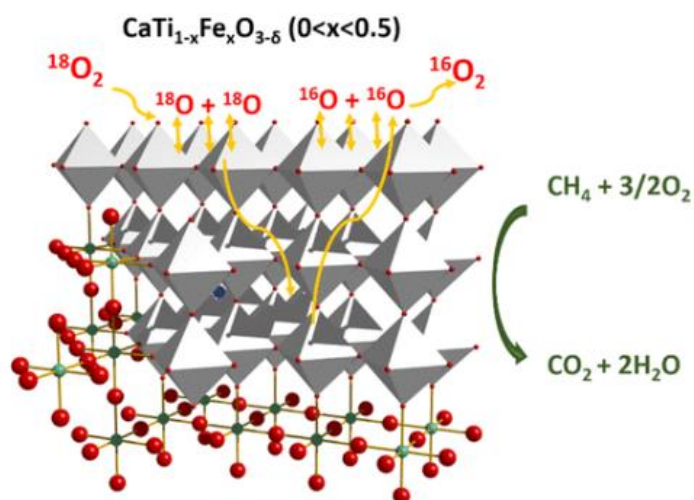


Рис.3.12. Схема визначення механізму формування $\text{CaTiO}_3: \text{Fe}^{4+}$

3.5. Змішаноаніонні сполуки з двома тетраедричними аніонами

З масиву складнооксидних сполук з двома тетраедричними аніонами умовно виділяються тверді розчини заміщення на основі відомих структурних типів та змішаноаніонні матриці з унікальними структурними мотивами. Серед існуючих сполук, що комбінують два тетраедричні аніони, значна частина утворюється саме за рахунок заміщення частини аніонів на інші в межах одного структурного типу. Наприклад, родина фосфатів з матрицею типу NZP ($\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$) відома суперіонною провідністю, каталітичною активністю, використанню каркасу для утилізації радіоактивних або токсичних відходів. З метою покращення вже існуючих фізико-хімічних характеристик досліджено ряд твердих розчинів складу $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{MoO}_4)_x$. Автори зазначають, що вони мають широкі межі існування ($0 \leq X \leq 0,6$) та можуть бути використані для іммобілізації Mo та Zr з рідких ядерних відходів шляхом формування жорсткої матриці каркасу NZP [103]. Наступні дослідження в межах згаданого структурного типу дозволили виявити ряд змішаноаніонних сполук цирконію та лужних металів (табл. 3.10).

З метою пошуку нових матеріалів з цінними оптичними, сорбційними, люмінесцентними та нелінійно-оптичними властивостями досліджено

фазоутворення у системі $K_2O-Ln_2O_3-P_2O_5-V_2O_5$ [106]. При цьому виявлено сполуки з двома типами кристалічних ґраток: арканіту $K_3Ln(PO_4)_2$ та глазериту $K_3Ln(VO_4)_2$. Поступове заміщення PO_4^{3-} групи на VO_4^{3-} виявило два типи твердих розчинів: $K_3Y(PO_4)_x(VO_4)_{2-x}$ для $0 \leq X \leq 0,44$ (структура глазериту) та $0,53 \leq X \leq 2,00$ (тип арканіту), а в межах $X = 0,44-0,53$ існує двофазна область. Аналогічне заміщення PO_4^{3-} на VO_4^{3-} також реалізується для Y, Sc, La, Eu, Gd та Yb у обмежених областях твердих розчинів на основі структур $K_3Ln(EO_4)_2$, де $E = V^{5+}$ та P^{5+} .

Таблиця 3.10.

Межі існування твердих розчинів для $A_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$, де $M^I - Na, K, Rb, Cs$.

| Склад твердого розчину | M^I | X_{max} |
|--------------------------------------|-------|-----------|
| $M^I_{1-x}Zr_2(PO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ | Na | 0,6 |
| | K | 0,3 |
| | Rb | 0,2 |
| | Cs | 0,1 |

Надалі докладніше зупинимось на змішаноаніонних сполуках одно- та полівалентних металів з індивідуальним структурним мотивом та методах їх одержання. За структурними характеристиками більшість відомих на сьогодні сполук лужних металів з різноаніонними мотивами характеризуються співіснуванням аніонів у одній кристалографічній позиції. Так, сполуки ряду $M^I_3(ReO_4)(M^{VI}O_4)$, ($M^I = K, Rb, Cs$; $M^{VI} = Mo, W$) та $Na_4Mn^{VII}_{0.5}P_{0.5}O_5$ мають лише одну позицію рівнозаселеною відповідними атомами.

Для двовалентних металів виявлено декілька структурних типів каркасу з двома тетраедричними аніонами. Сполуки складу $M_{2.5}(VO_4)(MoO_4)$, де $M = Mn, Zn, Mg, Co$ характеризується наявністю трьох типів поліедрів, зв'язаних ребрами та вершинами: октаедри $M(1)O_6$, що формують зигзагоподібні сітки, перпендикулярні до напрямку c ; октаедри $M(2)O_6$, які з'єднуються гранями та тригональні призми $M(3)O_6$, що мають спільні ребра і формують ланцюжки між цими сітками [105].

Таблиця 3.11.

Кристалохімічні характеристики сполук складу $M^{II}_{2.5}(VO_4)_x(MoO_4)_y$.

| Сполука | Заселеність M(2) O ₆ ,% | Пр.гр | a, Å | b, Å | c, Å | Z |
|------------------------------------|--|----------------------------------|----------|-----------|-----------|---|
| $Mn_{2.47}V_{0.94}Mo_{1.06}O_8$ | 70 | Pnma | 5,167(2) | 10,580(3) | 17,868(1) | 6 |
| $Mg_{2.54}V_{1.08}Mo_{0.92}O_8$ | 77 | Pnma | 5,058(1) | 10,307(3) | 17,402(4) | 6 |
| $Zn_{3.77}V_{1.54}Mo_{1.46}O_{12}$ | 81 | P2 ₁ 2 ₁ 2 | 5,048(4) | 10,400(2) | 17,560(7) | 4 |

Описані поліедри поєднуються дискретними (Mo,V)O₄ тетраедрами і формують трьохмірний каркас. Кристалографічні характеристики цих сполук наведені у табл. 3.11. Аналогічний каркас формується при заміщенні молібдату на вольфрамат. Особливий інтерес представляє кластер $Mn_{2.47}V_{0.94}Mo_{1.06}O_8$ [105], що є антиферомагнетиком і характеризується надзвичайно короткими відстанями Mn(2)-Mn(2), які є коротшими за такі у металічному мангані. Усі три зазначені сполуки є високоактивними селективними каталізаторами окиснення та дегідрування легких алканів.

В умовах розчин-розплавної взаємодії у плюмбум- та кадмійвмісних системах виявлено утворення чотирьох структурних типів змішаноаніонних сполук (рис. 3.13). Основною структурною особливістю даного сімейства сполук є утворення “напруженої” структури з нерівномірним координаційним оточенням атома Рb з КЧ= 69, та значна деформація тетраедричних аніонів.

Окремо проведено дослідження можливості одержання змішаноаніонних сполук близьких за структурою до глазериту. Авторами досліджено механізм поліморфного перетворення для NaBaPO₄ з α- у β-модифікацію за різних температур. Поліморфний перехід відбувається завдяки перебудові структурних фрагментів, а саме ротаційному обертанні тетраедра PO₄. Для детального дослідження цього процесу була синтезована модельна сполука, у якій частина PO₄ тетраедрів замінена на MoO₄. Як результат, було показано, що така заміна

приводить до зникнення поліморфного переходу від глазеритоподібної $\text{Na}_3\text{Ba}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ до $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ модифікації, що пояснено нееквівалентністю обох тетрадрів та жорсткістю утвореного каркасу.

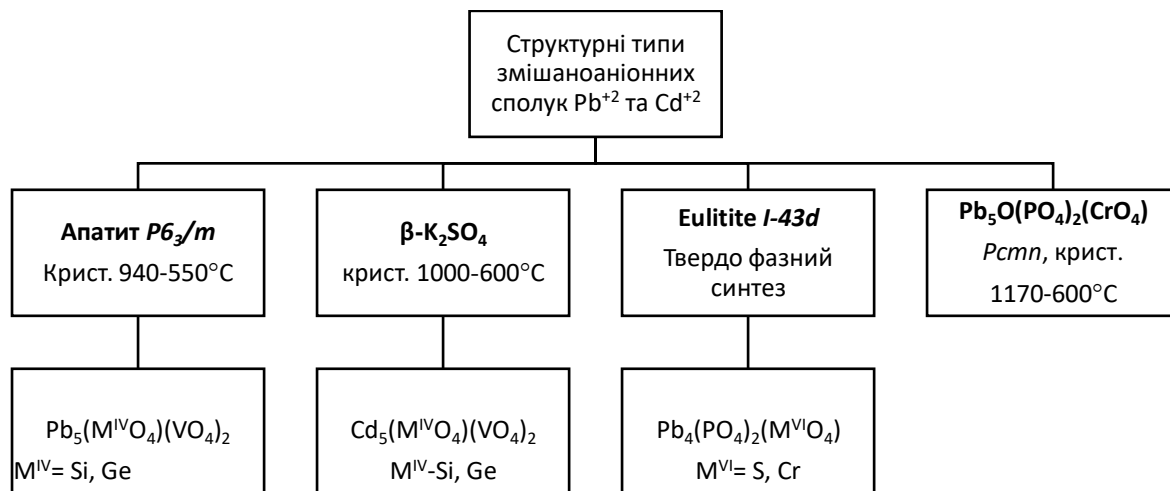


Рис. 3.13. Структурні типи та змішаноаніонні сполуки свинцю та кадмію.

З використанням методу кристалізації із багатоконпонентного розчин-розплаву отримано змішаноаніонний фосфато-молібдат $\text{Na}_2\text{Y}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$, для якого автори запропонували моноклінну сингонію (пр. гр. $C2/c$). Дана сполука є цікавою з точки зору дослідження люмінесцентних властивостей, оскільки ітрію проявляє восьми координаційне оточення, а тому може бути заміщений на люмінісцюючі центри лантаноїдів. Одержання відповідних фосфато-молібдатів, де атом ітрію повністю заміщений на РЗЕ, було здійснено використовуючи твердофазним синтезом. Як виявилось, змішаноаніонні сполуки з домішкою LnPO_4 формуються у ряду Nd-Lu. В основі структури знаходяться ланцюжки з додекаедрів $\text{M}^{\text{III}}\text{O}_8$, які об'єднуються у шари за допомогою фосфатних тетрадрів. Схожу архітектуру має мінерал $\text{Ca}_2\text{Y}(\text{AsO}_4)(\text{WO}_4)_2$, де додекаедри металу формують не ланцюжки, а сітку з димерів та AsO_4 . Неоднозначні результати одержано при спробі заміщення молібдату на хромат для ряду $\text{K}_2\text{Ln}(\text{CrO}_4)(\text{PO}_4)$ (Ln – La-Lu), у зв'язку з складною поведінкою хроматів за високих температур.

Змішаноаніонні складні оксиди, які утворено за участю двох кислотних оксидів та оксиду трьохвалентного металу не є ізоморфними до сполук з одним аніоном. Характерною особливістю є їх вибіркоче утворення лише для ряду РЗЕ. Зміна будови та складу в гомологічних рядах таких сполук РЗЕ є не випадковою. Виявлено, що зміна структури для La–Lu має „приспосувальний” характер (каркас „приспосовується” до природи елемента, іонного радіусу та координаційних вимог). З цих причин реалізація змішаноаніонного типу каркасу можлива лише для детермінованих груп РЗЕ (табл. 3.12).

При розгляді конкретних прикладів можна відзначити, що головною особливістю змішаноаніонних оксидів РЗЕ є шарувата будова з гофрованими нееквівалентними шарами, сформованими ланцюжками кисневих поліедрів лантаноїдів та дискретними тетраедрами аніонів. Структурні типи та їх характеристики наведені у табл. 3.12.

Структура $R_{11}O_{10}(GeO_4)(PO_4)_3$ формується за рахунок зшивання семи RO_7 , трьох RO_8 та одного RO_6 поліедра трьохвалентного металу за допомогою ізольованих тетраедричних аніонів. Вказані координаційні числа підтверджують існування сполук у ряду Pr–Ho.

На відміну від розглянутих вище сполук тип III (табл. 3.12) існує для всіх РЗЕ та утворює ізоstrukturний ряд. При цьому за участю комбінації аніонів GeO_4^{2-} , TiO_4^{4-} та WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} формуються ряди з шеєлітовим типом ґратки. При комбінації TiO_4^{4-} та WO_4^{2-} у випадку Tm–Lu спостерігається перехід від шеєлітової до близької за будовою фергюсонітової структури. Тут РЗЕ має КЧ 8, а титан знаходиться у вимушеному тетраедричному оточенні.

Можливість одержання фосфато-вольфраматів чотирьохвалентних металів з кристалографічно нееквівалентними тетраедрами WO_4^{2-} та PO_4^{3-} досліджено на прикладі $Zr_2(PO_4)_2(WO_4)$. При цьому автори передбачають для даної сполуки негативний термічний коефіцієнт розширення. При заміщенні WO_4^{2-} на SO_4^{2-} відбувається формування каркасу $Zr_2(PO_4)_2(SO_4)$ вже з іншою будовою: фосфор та сірка займають одну кристалографічну позицію.

Таблиця 3.12.

Змішаноаніонні сполуки у системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-M}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{-M}^{\text{V}}_2\text{O}_5$ ($\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{M}^{\text{VII}}_2\text{O}_7$) ($\text{M}^{\text{VI}}\text{-Mo, W; M}^{\text{V}}\text{-P, V, As; M}^{\text{IV}}\text{-Ti, Si; Ge, Sn}$)

| № | Загальна формула класу | Досліджені комбінації аніонів | Межі існування у ряду РЗЕ | Сингонія |
|-----|---|--|---------------------------|-----------------------------------|
| I | $\text{R}_{11}\text{O}_{10}(\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{V}}\text{O}_4)_3$ | $\text{R}_{11}\text{O}_{10}(\text{GeO}_4)(\text{PO}_4)_3$ | Pr-Ho | трикл. $\text{P}\bar{1}$ |
| | | $\text{R}_{11}\text{O}_{10}(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_3$ | La-Er | |
| | | $\text{R}_{11}\text{O}_{10}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_3$ | Pr-Er | |
| | | $\text{R}_{11}\text{O}_{10}(\text{SiO}_4)(\text{VO}_4)_3$ | La-Eu | |
| II | $\text{R}_3\text{O}(\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{V}}\text{O}_4)$ | $\text{R}_3\text{O}(\text{GeO}_4)(\text{PO}_4)$ | La-Er | монокл. $\text{P}2_1/\text{n}$ |
| | | $\text{R}_3\text{O}(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)$ | Pr-Dy | |
| | | $\text{R}_3\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)$ | La-Er | |
| III | $\text{R}_2(\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)$ | $\text{M}^{\text{VI}}\text{-Mo, W}$ $\text{M}^{\text{IV}}\text{-Ti, Si, Ge, Sn;}$ | La-Lu | тетраг. |
| IV | $\text{R}_2(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{VII}}\text{O}_4)_4$ | $\text{R}_2(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)_4$ | Dy-Ho | - |
| V | $\text{R}(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{VII}}\text{O}_4)$ | $\text{R}(\text{MoO}_4)(\text{ReO}_4)$ | La, Ce, Pr | куб. |
| | | | Ce-Lu | монокл. |
| | | $\text{R}(\text{WO}_4)(\text{ReO}_4)$ | La, Ce, Pr, Nd | куб. |
| | | | Pr-Lu | монокл. |

Таким чином, гетеровалентне заміщення по аніонній позиції може бути ключовим фактором контрольованого пониження загальної симетрії каркасу та концентрації дефектів по катіону. Даний висновок може бути застосований до структурного типу шееліту, каркасна організація якого дозволяє варіювати склад і заряд катіонної і аніонної підґратки у широких межах. Однак, представлений випадок є досить рідкісним серед неорганічних складноаніонних сполук (Табл. 3.13).

Структурні особливості заміщених по аніону складнооксидних сполук, що містять молибден(VI)

| Структурний тип | Формула | Межі твердих розчинів | Особливості входження молибдену(VI) в каркас |
|----------------------|--|--|---|
| Шеєліт (тетрагонал) | $(K_{0.5x}Bi_{1-0.5x})(Mo_xV_{1-x})O_4$ | $0 \leq x \leq 0.10$ (моноклинна) $0.15 \leq x \leq 0.64$ (тетрагональна) | Позиції V/Mo зі збереженням структурного типу |
| | $Ca_{1-x}Bi_x(Mo_xV_{1-x})O_4$ | $0.10 \leq x \leq 0.10$ (тетрагональна) | Позиції V/Mo зі збереженням структурного типу |
| | $Na_5Eu(MoO_4)_{4-x}(PO_4)_x$ | $0 \leq x \leq 0.10$ (моноклинна) | Позиції V/Mo зі збереженням структурного типу |
| Лангбейніт (кубічна) | $K_2Sc_2(PO_4)_2(MoO_4)$ $K_2Fe_2(PO_4)_2(MoO_4)$ | - | Позиції V/Mo з сталою заселеністю по Mo, що дорівнює 1/3 зі збереженням симетрії |
| | $Zr_2(MoO_4)(PO_4)_2$ | - | Позиції V/Mo з сталою заселеністю по Mo, що дорівнює 1/3 з пониженням симетрії до орторомбічної |
| Власний тип | $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$ | - | Позиції для P та Mo утворюються нарізно |

Для більшості сполук змішаного типу, що кристалізуються у структурних типах шеєліт та лангбейніт, для довжин P/Mo-O та V/Mo-O має місце усереднення вкладу аніонних тетраєдрів у зв'язки зі збереженням структурного типу або з пониженням симетрії каркасу. При цьому гнучкість кристалічного каркасу щодо гетеровалентного заміщення в аніонній підгратці визначається саме можливістю каркасу до перебудови, зниженню симетрії шляхом зміщення з початкових положень певних кристалографічних позицій.

Так, для $\text{V}_{0,98}\text{Mo}_{0,05}\text{V}_{0,95}\text{O}_4$ за рахунок псевдошаруватої структури з шаховим розташуванням катіонних і аніонних поліедрів і завдяки зміщенню позиції V/Mo на $0,025\text{\AA}$ відбувається деформація кристалічного каркасу і як наслідок, стабілізація моноклінної модифікації.

У випадку жорстких трьохвимірних структур, таких як лангбейніт (Таблиця 3.13), існування твердих розчинів обмежується стехіометрією і щільністю катіонних упаковок з низькою ймовірністю утворення вакансій. Зовсім інший випадок – шаруваті структури - де наявність різних аніонів призводить до їх кристалографічного розділення на окремі позиції, і як наслідок, формування власного структурного типу. Таким чином, значне коло змішаноаніонних сполук родини шееліту займає проміжне положення з оптимальним складом, що відноситься до псевдошаруватих каркасів з середніми класом симетрії. На думку авторів, одну із ключових ролей у структурній гнучкості розглянутого класу сполук також відіграє бісмут(III), який здатен утворювати високодеформовані координаційні поліедри, що можуть сполучатися через спільні вершини і ребра.

На основі огляду літератури можна зробити висновок, що катіон-дефіцитні сполуки зі структурою шееліту ABO_4 , мають досить складні способи упорядкування катіонів: від повністю статистичного до частково або повністю упорядкованого. На противагу, заміщення в аніонній підгратці потребують більш детального вивчення структури на глибшому рівні, ніж рутинне дослідження їх рентгенографічних характеристик. Завдяки тому, що при нестехіометричному заміщенні в А- підгратці можливо впорядкування як катіонів так і вакансій, в даних структурах може спостерігатися додатковий порядок завдяки комбінації $\text{MoO}_4^{2-}/\text{WO}_4^{2-}/\text{VO}_4^{3-}$. На прикладі опублікованих даних щодо спектроскопії активованих рідкісноземельними катіонами та фотокаталітичними властивостями складнооксидних сполук, що містять декілька тетраедричних груп показано можливість впливу на поліфункціональні властивості таких матеріалів шляхом зміни складу саме аніонної підгратки.

3.6. Література до Розділу 3.

1. Supriya S. Tailoring layered structure of bismuth-based aurivillius perovskites: Recent advances and future aspects/ *Coordination Chemistry Review* – 2023 - 479 – P. 215010.
2. Weng Z. Coordination Tailoring of epitaxial perovskite-derived iron oxide films for efficient water oxidation electrocatalysis./ Z.Weng, H. Huang, X. Li, Y. Zhang, R.Shao, Y. Yi, C. Huang, // *ACS Catalysis* – 2023 – Vol. 13(4) – P. 2751-2760.
3. Dang P. Hetero-valent substitution strategy toward orange-red luminescence in Bi³⁺ doped layered perovskite oxide phosphors for high color rendering index white light-emitting diodes/ Dang, P., Zhang, Q., Liu, D., Li, G., Lian, H., Shang, M., & Lin, J.// *Chemical Engineering Journal* – 2021 - Vol. 420 – P. 127640.
4. Kniec K. From quencher to potent activator–Multimodal luminescence thermometry with Fe³⁺ in the oxides MA₄O₇ (M= Ca, Sr, Ba)./ K. Kniec, W. Piotrowski, K. Ledwa, M. Suta, L. D. Carlos, L. Marciniak // *Journal of Materials Chemistry C* – 2021 – Vol. 9(19) – P. 6268-6276.
5. Zeng Q. Insight into luminescence properties of Li⁺ co-doped Sr₂SnO₄: Eu³⁺ phosphors by co-precipitation assisted hydrothermal synthesis/ Q. Zeng, W. He, N. Zhang, D. Guo // *Journal of Luminescence* – 2023 – Vol. 253 – P. 119452.
6. Marsh, R. E. The structure of Na₂Y(MoO₄)(PO₄). Corrigendum. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*/ - 1987 – Vol. 43(12) – P. 2470-2470.
7. Zatovsky, I. V. Synthesis, characterization and crystal structure of K₂Bi(PO₄)(MoO₄) / I. V. Zatovsky, K. V. Terebilenko, N. S. Slobodyanik, V. N. Baumer, & Shishkin, O. V. *Journal of Solid State Chemistry*, - 2006 – Vol. 179(11) – P. 3550-3555.

8. Qing Z. Structure, bond features, and vibrational spectra of novel $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4)$ microwave dielectric ceramic with ultra-low sintering temperature./ Z. Qing, H. Zou, X. Zhou, H. Li, Y. Li // *Ceramics International* – 2023 – Vol. 49(23) – P. 37800-37807.
9. Grigorjevaite J. Luminescence and luminescence quenching of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4): \text{Sm}^{3+}$ phosphors for horticultural and general lighting applications/ J. Grigorjevaite, E. Ezerskyte, J.Páterek, S.Saitzek, A. Zabaliūtė-Karaliūnė, P. Vitta, A. Katelnikovas // *Materials Advances* – 2022 – Vol. 1(5) – P. 1427-1438.
10. Grigorjevaite J. Optical spectroscopy studies of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4): 20\% \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ phosphors for upconversion applications./ J. Grigorjevaite, A. Katelnikovas // *Journal of Luminescence* – 2022 – Vol. 252 – P. 119384.
11. Grigorjevaite J. Synthesis and optical properties investigation of blue-excitable red-emitting $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4): \text{Pr}^{3+}$ powders/ J. Grigorjevaite, A. Katelnikovas // *Journal of Materials Research and Technology* – 2020 – Vol. 9(6) – P. 15779-15787.
12. Grigorjevaite, J. Luminescence and luminescence quenching of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4): \text{Eu}^{3+}$ phosphors with efficiencies close to unity./ J. Grigorjevaite, A. Katelnikovas // *ACS applied materials & interfaces* – 2016 – Vol. 8(46) – P. 31772-31782.
13. He X. Synthesis and luminescence characteristics of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4): \text{Eu}^{3+}$ (M= Mo, W) red-emitting phosphor for white LEDs/ X. He, M. Guan, , N. Lian, J. Sun, T. Shang // *Journal of alloys and compounds* – 2010 – Vol. 492(1-2) – P. 452-455.
14. Zozulia V. O. Luminescence Properties of $\text{K}_2\text{Bi}(\text{PO}_4)(\text{MoO}_4): \text{Gd}, \text{Eu}$ Solid Solutions./ V. O. Zozulia, K. V. Terebilenko, S. G. Nedilko, V. P. Chornii, M. S. Slobodyanik, // *Theoretical and Experimental Chemistry*. – 2023. – V. 59. – P. 107-111.

15. Mahajan R. Effect of Eu^{3+} activator on spectral investigation of red emitting MgP_2O_6 phosphate/ R. Mahajan, R. Prakash // *Optik* – 2022 – Vol. 266 – P. 169611.
16. Nikiforov I. V. Co-Doping Effect of Mn^{2+} and Eu^{3+} on Luminescence in Strontio whitlockite Phosphors/ I. V. Nikiforov, D. A. Spassky, N. R. Krutyak, R. Y. Shendrik / *Molecules* – 2023 – Vol. 29(1) – P.124.
17. Boutinaud P. Making red emitting phosphors with Pr^{3+} / P. Boutinaud, E. Pinel, M. Oubaha, R. Mahiou, R. E. Cavalli // *Optical Materials* – 2006 – Vol. 28(1-2) – P. 9-13.
18. Терещіленко К.В. Складнооксидні сполуки гадолінію(III), одержані з молібдатно-фосфатних розплавів/ К.В. Терещіленко В. О. Зозуля, І. І. Токменко, М. С. Слободяник // *Укр. хім. журн.* - 2022 - Т. 88 - С.59-65.
19. Терещіленко К. В. Синтез $\text{M}_2\text{Ln}(\text{PO}_4)(\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4)(\text{M}^{\text{I}}-\text{Na, K; M}^{\text{VI}}-\text{Mo, W})$ в умовах кристалізації з розчинів-розплавів / К. В. Терещіленко, І. В. Затовський, Л. В. Терещіленко, М. С. Слободяник. // *Доповіді Національної академії наук України.* – 2011. – №. 8. – С. 117-122.
20. Murugavel R. Metal complexes of organophosphate esters and open-framework metal phosphates: synthesis, structure, transformations, and applications/ R. Murugavel, A. Choudhury, M. G. Walawalkar, R. Pothiraja, C. N. R. Rao/ *Chemical Reviews* – 2008 – Vol.108(9) – P. 3549-3655.
21. Terebilenko K.V. Crystal growth, layered structure and luminescence properties of $\text{K}_2\text{Eu}(\text{PO}_4)(\text{WO}_4)$ / Terebilenko K.V., V.P. Chornii, V.O. Zozulia, S.G. Nedilko, M.S. Slobodyanik // *RSC Advances* – 2022– 12(15), P. 8901–8907.
22. Kunti A. K. Structural properties and luminescence dynamics of $\text{CaZrO}_3: \text{Eu}^{3+}$ phosphors/ A. K. Kunti, N. Patra, , R. A. Harris // *Inorganic Chemistry Frontiers* – 2021 – Vol. 8(3) – P. 821-836.
23. Erol E. Recent progress in lanthanide-doped luminescent glasses for solid-state lighting applications/ E. Erol, N. Vahedigharehchopogh, O. Kıbrıslı, M. Ç.

- Ersundu, A. E. *Ersundu Journal of Physics: Condensed Matter* – 2021 – Vol. 33(48) – P. 483001.
24. Yang X. Stress Sensing by Ratiometric Mechanoluminescence: A Strategy Based on Structural Probe / X. Yang, Y. Cheng, J. Xu, H. Lin, Y. Wang // *Laser & Photonics Reviews* -2022 – Vol.16(11) – P. 2200365.
25. Gupta S. K. Lanthanide spectroscopy in probing structure-property correlation in multi-site photoluminescent phosphors/ S. K. Gupta, R. M. Kadam, P. K. Pujari // *Coordination Chemistry Reviews* 2020 – Vol. 420 -P. 213405.
26. Vashistha N. HSA functionalized $Gd_2O_3: Eu^{3+}$ nanoparticles as an MRI contrast agent and a potential luminescent probe for Fe^{3+} , Cr^{3+} , and Cu^{2+} detection in water/ N. Vashistha, A. Chandra, M. Singh// *New Journal of Chemistry* – 2020 – Vol. 44(33) – P. 14211-14227.
27. Chen Y. Luminescence properties of $Gd_2MoO_6: Eu^{3+}$ nanophosphors for WLEDs/ Y. Chen, Y. Lan, G. Zhang, W. Peng, Y. Chen, X. He, *Dalton Transactions* – 2021 – Vol. 50(18) – P. 6281-6289.
28. Bedyal A. K. Blue photons excited highly chromatic red light emitting $K_3La(PO_4)_2: Pr^{3+}$ phosphors for white light emitting diodes / A. K. Bedyal, , D. D. Ramteke, V. Kumar, H. C. Swart // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol. 103. – P. 173-180.
29. George N. C., Denault K. A., Seshadri R. Phosphors for solid-state white lighting // *Annual Review of Materials Research*. – 2013. – Vol. 43. – P. 481-501.
30. Lee G. H., Kang S. Solid-solution red phosphors for white LEDs // *Journal of luminescence*. – 2011. – Vol. 131. – №. 12. – P. 2582-2588.
31. Wu X. Tunable color of $Tb^{3+}/Eu^{3+}/Tm^{3+}$ -coactivated $K_3La(PO_4)_2$ via energy transfer: a single-phase white-emitting phosphor/ X. Wu, W. Bai, O. Hai, Q. Ren, J. Zheng, Y. Ren // *Optics & Laser Technology*. – 2019. – Vol. 115. – P. 176-185.
32. Lee G. H., Kang S. Solid-solution red phosphors for white LEDs // *Journal of luminescence*. – 2011. – Vol. 131. – №. 12. – P. 2582-2588.

33. Volkovich V. A., Griffiths T. R., Thied R. C. Formation of lanthanide phosphates in molten salts and evaluation for nuclear waste treatment // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 5. – №. 14. – P. 3053-3060.
34. Tahiri A. A. Crystal structure of new lanthanide diphosphates $\text{KLnP}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Ln= Gd, Tb, Yb) / A. A. Tahiri, B. El Bali, M. Lachkar, J. F. Piniella, F. Capitelli // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. – 2006. – Vol. 221. – №. 3. – P. 173-177.
35. Zhu J. Potassium gadolinium phosphate with a tunnel structure: Synthesis, structure, and optical properties of $\text{K}_3\text{Gd}_5(\text{PO}_4)_6$ / J. Zhu, W. D. Cheng, D. S. Wu, H. Zhang, Y. J. Gong, H. N. Tong, D. Zhao // *Crystal growth & design*. – 2006. – Vol. 6. – №. 7. – P. 1649-1652.
36. Dawar R. Thermodynamic investigations on $\text{K}_3\text{Ln}_5(\text{PO}_4)_6$ (Ln= Eu and Gd) compounds / R. Dawar, S. Bevara, S. N. Achary, P. D. Babu, R. Mishra, A. K. Tyagi, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 771. – P. 936-943.
37. Zhang J., Zhang Y., Jiang X. Investigations on upconversion luminescence of $\text{K}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_2: \text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ phosphors for optical temperature sensing // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 748. – P. 438-445.
38. Wang H. Large low-field reversible magnetocaloric effect in $\text{K}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$ at sub-Kelvin temperature / H. Wang, Z. Mo, J. Gong, H. Tu, G. Zhang, J. Shen, // *Journal of Rare Earths* – 2023 – Vol – Pre-proof- online 23.04.2023.
39. Bedyal A. K. Influence of an adjoining cation on the luminescence performance of the Dy^{3+} doped $\text{A}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_2$; (A= Na, K) phosphors/ A. K. Bedyal, V. Kumar, H. C. Swart // *Journal of Alloys and Compounds* – 2020 – Vol. 845 – P. 156352.
40. Ou Y. Cationic Effects on Photo-and X-ray Radioluminescence of $\text{K}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2: \text{Ce}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ (RE= La, Gd, and Y) Phosphors toward X-ray Detection/ Y. Ou, W. Zhou, P. Dorenbos, H. Liang // *Inorganic Chemistry* – 2023 – Vol. 62(15) -P. 6181-6188.

41. Guo Y. Preparation and luminescence properties of Tb³⁺-Sm³⁺ co-doped K₃Gd(PO₄)₂ crystalline glass ceramics / Y. Guo, Q. Wang, X. Zhao, L. Wang, Y. Wan, H. Zhang, & C. Su // *Optical Materials* – 2022 – Vol. 148 – P. 114830.
42. Farmer J. M. Structural and crystal chemical properties of alkali rare-earth double phosphates / J. M. Farmer et al. / J. M. Farmer, L. A. Boatner, B. C. Chakoumakos, C. J. Rawn, J. Richardson // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 655. – P. 253-265.
43. Volkovich V. A. et al. Formation of Rare Earth Phosphates in the Melts Based on NaCl–KCl Equimolar Mixture / V. A. Volkovich, A. B. Ivanov, A. V. Chukin, V. V. Sukhikh, T. R. Griffiths // *ECS Transactions*. – 2018. – Vol. 86. – №. 14. – P.329.
44. Toumi M., Smiri Dogguy L., Bulou A. Crystal Structure, Infrared, and Polarized Raman Spectra of K₃Sm(PO₄)₂ // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 1999. – Vol. 1999. – №. 9. – P. 1545-1550.
45. Zhao D. Self-activated luminescent material K₃Dy(PO₄)₂: Crystal growth, structural analysis and characterizations / D. Zhao, F. X. Ma, Y. C. Fan, , H. Y. Li, L. Zhang, // *Optik*. – 2016. – Vol. 127. – №. 22. – P. 10297-10302.
46. Terebilenko K. V. Flux Synthesis, Monoclinic Structure, and Luminescence of Europium (III)-Doped K₃La(PO₄)₂ / K. V. Terebilenko, D. V. Kyselov, V. N. Baumer, M. S. Slobodyanik, O. V. Petrenko, O. V. Khomenko, V. P. Dotsenko, // *Crystal Research and Technology*. – 2018. – Vol. 53. – №. 10. – P. 1800158.
47. Zhao D. Commensurately modulated structure and luminescent properties of Na₃Pr(PO₄)₂ / D. Zhao, F. X. Ma, P. G. Duan, C. K. Nie, J. F. Guo, R. J. Zhang, // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 192. – P. 129-135.
48. Zhao D. K₃Gd(PO₄)₂ / D. Zhao, F. F. Li // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2010. – Vol. 66. – №. 9. – P. i64-i64
49. Zhang S. Energy transfer, superior thermal stability and multi-color emitting properties of langbeinite-type solid-solution phosphor K₂Dy_{1.5-x}Eu_xTa_{0.5}(PO₄)₃ / S. Zhang, D. Zhao, S. Dai, H. Lou, R. Zhang // *Journal of Rare Earths* – 2021 – Vol. 39(8) – P. 921-929.

50. Zhao L. Tunable emitting phosphors $K_3Gd(PO_4)_2: Tm^{3+}-Dy^{3+}$ for light-emitting diodes and field emission displays / L. Zhao, D. Meng, Y. Li, Y. Zhang, H. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 728. – P. 564-570.
51. Terebilenko K. V. Flux Synthesis, Monoclinic Structure, and Luminescence of Europium (III)-Doped $K_3La(PO_4)_2$ / K. V. Terebilenko, D. V. Kyselov, V. N. Baumer, M. S. Slobodyanik, O. V. Petrenko, O. V. Khomenko, V. P. Dotsenko, // *Crystal Research and Technology*. – 2018. – Vol. 53. – №. 10. – P. 1800158.
52. Hong H. Y. P. Crystal structure and fluorescence lifetime of potassium neodymium orthophosphate, $K_3Nd(PO_4)_2$, a new laser material / H. Y. P. Hong, S. R. Chinn // *Materials Research Bulletin*. – 1976. – Vol. 11. – №. 4. – P. 421-428.
53. Gupta P. Photoluminescence and thermoluminescence properties of Tb^{3+} doped $K_3Gd(PO_4)_2$ nanophosphor / P. Gupta, A. K. Bedyal, V. Kumar, Y. Khajuria, S. P. Lochab, S. S. Pitale, H. C. Swart // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 60. – P. 401-411.
54. Toumi M. Crystal structure, infrared, and polarized raman spectra of $K_3Sm(PO_4)_2$ / M. Toumi, Smiri, L. Dogguy, A. Bulou // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 1999. – Vol. 1999. – №. 9. – P. 1545-1550.
55. Zhao L. Tunable emitting phosphors $K_3Gd(PO_4)_2: Tm^{3+}-Dy^{3+}$ for light-emitting diodes and field emission displays/ L. Zhao, D. Meng, Y. Li, Y. Zhang, H. Wang, // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 728. – P. 564-570.
56. Liu W. Investigation on energy transfer and luminescent properties of $K_3Gd(PO_4)_2: RE^{3+}$ (RE= Eu, Tb) under UV and VUV excitation/ W. Liu, D. Wang, Y. Wang, J. Zhang, H. Tao // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96. – №. 7. – P. 2257-2263.
57. Bedyal A. K. Influence of an adjoining cation on the luminescence performance of the Dy^{3+} doped $A_3Gd(PO_4)_2$; (A= Na, K) phosphors / A. K. Bedyal, V. Kumar, H. C. Swart // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 845. – P. 156352.

58. Ibragimov S. Structural peculiarities of compounds of double phosphates and vanadates of rare earth elements Structural peculiarities of compounds of double phosphates and vanadates of rare earth elements. / S. Ibragimov, F. Ruziev, B. Bobojonov, F. Khudoykulov // International Journal of Scientific and Technology Research – 2020 – Vol. 9(2) – P. 3133-3136.
59. Komissarova L. N. Synthesis, Structure, and Optical Properties of Complex Phosphate-Vanadates of K-Ln (Ln= Y, La, Eu, Gd) / L. N. Komissarova, A. N. Kirichenko, V. F. Charsika //Phosphorus Res. Bull. – 1999. – Vol. 10. – P. 194-198.
60. Kharsika V. F. Luminescence spectra of Eu^{3+} -activated potassium lanthanum and potassium gadolinium phosphate vanadates / V. F. Kharsika, L. N. Komissarova, A. N. Kirichenko, E. N. Murav'ev, V. P. Orlovskii, A. P. Chernyaev // Inorganic Materials. – 2001. – Vol. 37. – №. 9. – P. 963-967.
61. Vats B. G. The effect of vanadium substitution on photoluminescent properties of $\text{KSrLa}(\text{PO}_4)_x(\text{VO}_4)_{2-x}:\text{Eu}^{3+}$ phosphors, a new variant of phosphovanadates / B. G. Vats, S. K. Gupta, M. Keskar, R. Phatak, S. Mukherjee, S. Kannan // New Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 40. – №. 2. – P. 1799-1806.
62. Ryumin M. A. Investigation of phase formation and luminescence in $\text{Na}_3\text{REE}(\text{PO}_4)_2\text{-Na}_3\text{REE}(\text{VO}_4)_2$ (REE= Gd, Y) systems / M. A. Ryumin, I. S. Pikulin, A. V. Khoroshilov, S. A. Kozyukhin, K. S. Gavrichev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Vol. 94. – №. 13. – P. 2648-2653.
63. Zhao D. Four-dimensional incommensurate modulation and luminescent properties of host material $\text{Na}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ / D. Zhao, F. X. Ma, S. Q. Ma, A. Y. Zhang// Inorganic Chemistry – 2017 - Vol 56(4) - P. 1835-1845.
64. Parent C. Optical Properties of $\text{Na}_3\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_2$ and $\text{Na}_3\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{VO}_4)_2$ / C. Parent, C. Fouassier, G. Le Flem // Journal of The Electrochemical Society. – 1980. – Vol. 127. – №. 9. – P. 2049.
65. Yazdan Mehr M. Degradation of optical materials in solid-state lighting systems / M. Yazdan Mehr, A. Bahrami, W. D. van Driel, X. J. Fan, J. L. Davis, G. Q.

- Zhang // International Materials Reviews. – 2020. – Vol. 65. – №. 2. – P. 102-128.
66. Ltaief W. New solid solution ceramics $\text{Li}_x\text{Y}_{1-y}\text{Eu}_y(\text{VO}_4)_{1-x}\text{F}_{4x}$ ($0 < x \leq 0.1$; $0 < y \leq 0.2$): Synthesis, structural characterization and luminescence properties / W. Ltaief, A. Mbarek, M. El-Ghozzi, H. Naïli, D. Zambon // Journal of Solid State Chemistry. – 2020. – Vol. 284. - P. 121223.
67. Shannon R. D. Revised values of effective ionic radii /R. D. Shannon, C. T. Prewitt //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1970. – Vol. 26. – №. 7. – P. 1046-1048.
68. Qiying J. J. S. Synthesis of Bismuth (III) complexes and coordination chemistry of Bismuth (III) / J. J. S. Qiying //Progress in Chemistry. – 2006. – Vol. 18. – №. 12. – P. 1634.
69. Ramler J. Bismuth species in the coordination sphere of transition metals: synthesis, bonding, coordination chemistry, and reactivity of molecular complexes / J. Ramler, C. Lichtenberg // Dalton Transactions. – 2021. – Vol. 50. – №. 21. – P. 7120-7138.
70. Kudo A. H_2 or O_2 evolution from aqueous solutions on layered oxide photocatalysts consisting of Bi^{3+} with $6s^2$ configuration and d^0 transition metal ions / A. Kudo, S. Hijii //Chemistry Letters. – 1999. – Vol. 28. – №. 10. – P. 1103-1104.
71. Mircholi F. Study of electronic and optical properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$, BiTiO_3 , NaTiO_3 crystals using full potential linear argumented plane wave method / F. Mircholi, H. G. Moghadam // Optik. – 2015. – Vol. 126. – №. 17. – P. 1505-1509.
72. Jovalekić Č. X-ray photoelectron spectroscopy study of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric ceramics/ Č. Jovalekić, M. Pavlović, P. Osmokrović, L. Atanasoska // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 72. – №. 9. – P. 1051-1053.
73. Liang Y. Preparation of two-dimensional $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ -based layered materials: Progress and prospects / Y. Liang, X. Zhou, W. Li, H. Peng // APL Materials. – 2021. – Vol. 9. – №. 6. – P. 060905.

74. Li H. Defective $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ layers exhibiting ultrabroad near-infrared luminescence / H. Li, X. F. Jia, Q. Zhao, J. P. Ma, J. D. Liu, B. J. Ye, H. T. Sun // *Chemistry—A European Journal*. – 2019. – Vol. 25. – №. 55. – P. 12842-12848.
75. Back M. Revisiting Cr^{3+} -doped $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ spectroscopy: crystal field effect and optical thermometric behavior of near-infrared-emitting singly-activated phosphors / M. Back, J. Ueda, M. G. Brik, T. Lesniewski, M. Grinberg, S. Tanabe // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – P. 41512-41524.
76. Pan S. Synthesis, crystal structure, and nonlinear optical properties of $\text{Bi}_2\text{Cu}_5\text{B}_4\text{O}_{14}$ / S. Pan, J. P. Smit, M. R. Marvel, E. S. Stampler, J. M. Haag, J. Baek, K. R. Poeppelmeier // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Vol. 181. – №. 8. – P. 2087-2091.
77. Filatov S. The study of $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$: synthesis, crystal structure and thermal expansion of oxoborate $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ / S. Filatov, Y. Shepelev, R. Bubnova, N. Sennova, A. V. Egorysheva, Y. F. Kargin // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2004. – Vol. 177. – №. 2. – P. 515-522.
78. Muktha B. Crystal structures and photocatalysis of the triclinic polymorphs of BiNbO_4 and BiTaO_4 / B. Muktha, J. Darriet, G. Madras, T. G. Row // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – Vol. 179. – №. 12. – P. 3919-3925.
79. Ma Y. X. $\text{BiGa}(\text{SeO}_3)_3$: A phase matchable SHG material achieved by cation substitution/ Y. X. Ma, Y. P. Gong, C. L. Hu, F. Kong, J. G. Mao // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – №. 11. – P. 7852-7859.
80. Kweon K. E. Structural phase-dependent hole localization and transport in bismuth vanadate / K. E. Kweon, G. S. Hwang // *Physical Review B*. – 2013. – Vol. 87. – №. 20. – P. 205202.
81. Yang R. One step preparation of in-situ carbon-modified artificial leaf BiVO_4 for photocatalytic pollutants degradation / R. Yang, Y. Fan, R. Zhu // *Materials Research Bulletin*. – 2020. – Vol. 124. – P. 110756.
82. Hanuza J. Structure and vibrational properties of tetragonal scheelite $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ / J. Hanuza, A. Haznar, M. Maczka, A. Pietraszko, A. Lemiec, J.

- H. Van der Maas, E. T. G. Lutz // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 1997. – Vol. 28. – №. 12. – P. 953-963.
83. Tian X. Insights into the polymorphism of $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$: single crystal growth and a complete survey of the variable-temperature thermal and dielectric properties / X. Tian, Z. Gao, F. Chen, Q. Wu, C. Li, W. Lu, X. Tao // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – №. 19. – P. 2669-2680.
84. Errandonea D. High-pressure crystal structure, lattice vibrations, and band structure of BiSbO_4 / D. Errandonea, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, O. Gomis, S. Achary, N., C. Popescu, A. K. Tyagi // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – Vol. 55. – №. 10. – P. 4958-4969.
85. Boutinaud P. Revisiting the spectroscopy of the Bi^{3+} ion in oxide compounds // *Inorganic chemistry*. – 2013. – Vol. 52. – №. 10. – P. 6028-6038.
86. Wang L. Investigation and application of quantitative relationship between sp energy levels of Bi^{3+} ion and host lattice / L. Wang, Q. Sun, Q. Liu, J. Shi // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2012. – Vol. 191. – P. 142-146.
87. Awater R. H. P. The Bi^{3+} 6s and 6p electron binding energies in relation to the chemical environment of inorganic compounds / R. H. P. Awater, P. Dorenbos // *Journal of Luminescence*. – 2017. – Vol. 184. – P. 221-231.
88. Liao M. A red phosphor $\text{Mg}_3\text{Y}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ with high brightness and excellent thermal stability of luminescence for white light-emitting diodes / M. Liao, Z. Mu, S. Zhang, F. Wu, Z. Nie, Z. Zheng, D. Zhu // *Journal of Luminescence*. – 2019. – Vol. 210. – P. 202-209.
89. Takeshita S. Effects of the homogeneous Bi^{3+} doping process on photoluminescence properties of $\text{YVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ nanophosphor / S. Takeshita, T. Isobe, T. Sawayama, S. Niikura // *Journal of Luminescence*. – 2009. – Vol. 129. – №. 9. – P. 1067-1072.
90. Jin Y. Tuning luminescence and excellent thermal stability of $\text{Gd}_{4.67}\text{Si}_3\text{O}_{13}:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ with energy transfer from Bi^{3+} to Eu^{3+} / Y. Jin, Y. Wang, Y. Wang // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – №. 14. – P. 22927-22933.

91. Xue J. Dual-functional of non-contact thermometry and field emission displays via efficient $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ energy transfer in emitting-color tunable GdNbO_4 phosphors / J. Xue, H. M., Noh, B. C. Choi, S. H. Park, J. H. Kim, J. H. Jeong, P. Du // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 382. – P. 122861.
92. Chen L. Combinatorial approach to the development of a single mass YVO_4 : Bi^{3+} , Eu^{3+} phosphor with red and green dual colors for high color rendering white light-emitting diodes / L. Chen, K. J.Chen, C. C. Lin, C. I. Chu, S. F. Hu, M. H. Lee, R. S. Liu // *Journal of Combinatorial Chemistry*. – 2010. – Vol. 12. – №. 4. – P. 587-594.
93. Tian L. Luminescence properties of Y_2WO_6 : Eu^{3+} incorporated with Mo^{6+} or Bi^{3+} ions as red phosphors for light-emitting diode applications/ L. Tian, P. Yang, H. Wu // *Journal of Luminescence*. – 2010. – Vol. 130. – №. 4. – P. 717-721.
94. Bispo-Jr A. G. Lanthanide-doped luminescent perovskites: A review of synthesis, properties, and applications / A. G. Bispo-Jr, A. J. de Moraes, C. M. S. Calado, I. O. Mazali, F. A. Sigoli // *Journal of Luminescence*. – 2022. – Vol. 252. – P. 119406.
95. Ueda K. Effects of codoping on site-dependent Eu^{3+} luminescence in perovskite-type calcium zirconate and hafnate / K. Ueda, T. Ogata, T. Honma // *Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 62(5). – P. 2146-2152.
96. Xiang Y. Novel double perovskite $\text{Ca}_2\text{Gd}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{W}_{5x/6}\text{O}_6:0.5\text{Eu}^{3+}$ red phosphors with excellent thermal stability and high color purity for white LEDs / Y. Xiang, Z. Liu, Y. Gao, L. Feng, T. Zhou, M. Liu, ..., D. Gao // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 456. – P. 140901.
97. Sasidharan S. Perovskite titanates at the nanoscale: Tunable luminescence by energy transfer and enhanced emission with Li^+ co-doping / S. Sasidharan, G. Jyothi, S. Sameera, K. G. Gopchandran // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2020. – Vol. 288. – P. 121449.
98. Meroni D. Sol-gel synthesis of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ red phosphors: tailoring the synthetic parameters for luminescent and afterglow applications / D. Meroni, L. Porati, F. Demartin, D. Poelman // *ACS Omega*, (2017). 2(8), 4972-4981.

99. Park B. G. Photoluminescence of Eu^{3+} -doped CaTiO_3 perovskites and their photocatalytic properties with a metal ion loading / B. G. Park // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – Vol. 722. – P. 44-49.
100. Novianti D. R. Synthesis and characterization of Fe-doped CaTiO_3 polyhedra prepared by molten NaCl salt. / D. R. Novianti, F. Haikal, U. A. Rouf, A. Hardian, A. Prasetyo // *Science & Technology Indonesia*. – 2022. – Vol. 7(1). – P. 17-21.
101. Delporte M. High-surface-area synthesis of iron-doped CaTiO_3 at low temperatures: new insights into oxygen activation, iron states, and the impact on methane oxidation / M. Delporte, J. Cavailles, M. Martin Romo y Morales, N. Bion, L. Nodari, X. Courtois, ..., H. Kaper, // *Inorganic Chemistry*. – 2022. – Vol. 61(39). – P. 15432-15443.
102. (Na, Zr) and (Ca, Zr) phosphate-molybdates and phosphate-tungstates: I–Synthesis, sintering and characterization / M. E. Karaeva, D. O. Savinykh, A. I. Orlova, S. A. Khainakov, A. V. Nokhrin, M. S. Boldin, ..., N. Y. Tabachkova // *Materials*. – 2023. – Vol. 16(3). – P. 990.
103. Attafi Y. Conductivity and dielectric properties of $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses with varying amounts of Nb_2O_5 / Y. Attafi, S. Liu // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2016. – Vol. 447. – P. 74-79.
104. Wang X. Crystal growth and structure of $\text{Mn}_{2.47}\text{V}_{0.94}\text{Mo}_{1.06}\text{O}_8$ / X. Wang, K. R. Heier, C. L. Stern, K. R. Poepelmeier // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1998. – Vol. 267(1-2). – P. 79-85.
105. Tang J. N. & Subramanian M. A. Novel compositions and physical property comparisons for $(\text{A,A}')_{2.5}\text{VMoO}_8$ lyonsites (A= Zn, A'= Mn, Ni, Cu). *Journal of Solid State Chemistry* -2019 – Vol. 271 – P. 154-161.

РОЗДІЛ 4.

ВИКОРИСТАННЯ СКЛАДНООКСИДНИХ ШАРУВАТИХ МАТЕРІАЛІВ РІЗНОГО СКЛАДУ У РОЗРОБКАХ ТВЕРДОТІЛЬНИХ Li/Na-ЙОННИХ БАТАРЕЙ

Сучасна цивілізація значною мірою залежить від енергії, але таке традиційне паливо, як вугілля, нафта і газ значно впливають на навколишнє середовище через виділення діоксиду вуглецю в атмосферу. Останній є одним із основних чинників глобального потепління і становить серйозну загрозу для планети. Альтернативні джерела енергії, такі як вітер і сонце набувають все більшого значення як альтернативи традиційному викопному паливу. Однак ці джерела енергії є змінними як у просторі, так і в часі, що вимагає розробки високоефективних систем накопичення енергії [1]. Серед різноманітних енергодоступних технологій зберігання, літій чи натрій-іонні (Li чи Na-іонні) батареї стали одними з найбільш перспективними. Комерціалізація літій-іонних батарей компанією Sony у 1991 році призвела до їх широкого впровадження у багатьох галузях промисловості.

Батареї - це електрохімічні пристрої, які працюють шляхом перетворення хімічної енергії в електричну енергію. Батарея складається з одного або кількох електрохімічних елементів, які в основному містять позитивний електрод (катод), негативний електрод (анод), і електролітне середовище (іонний провідник). Під час роботи акумулятора міграція електронів по електронному провіднику (електродів) супроводжується міграцією іонів через іонний провідник (електроліт) в протилежному напрямку, що забезпечує збереження електронейтральності [2]. На основі оборотності хімічних реакцій, батареї можна класифікувати на первинні та вторинні. Первинні батареї призначені для використання лише один раз, оскільки реакції, що виникають, не є повністю оборотними. Вторинні батареї, також відомі як акумулятори, можна зарядити після використання, а застосування електричного струму змінює хімічні реакції, що відбуваються при заряджанні. Термін «лужно-іонна батарея»

відноситься до сімейства лужно-іонних речовин, для яких іони лужних металів діють як носії заряду. Лужно-іонні батареї, які також називають «крісло-гойдалка» або «батарея-гойдалка» (Рис. 4.1), є особливим типом акумуляторної батареї для якої іон лужного металу, наприклад Li, Na, K переміщується від негативно зарядженого електроду до позитивного при розрядці і назад при зарядці.

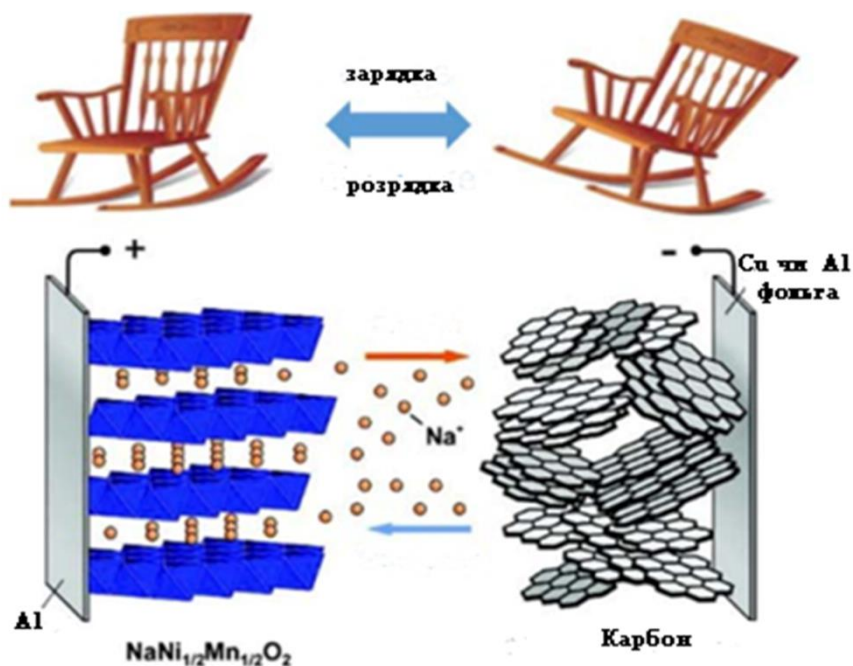


Рис. 4.1. Схема механізму «крісло-качалка» та натрій-іонна батарея [3]

У натрій-іонних батареях, що базуються на механізмі «крісло-гойдалка», як уже вказує назва, використовуються іони натрію як носії заряду, який може зворотно переміщатися між катодом і анодом в іонопровіднику-електроліті. Компоненти батареї та механізм накопичення електроенергії дуже схожі, як і у випадку літій-іонній технології. Однак між двома системами є деякі очевидні відмінності. Іонний радіус іонів Na^+ ($1,02 \text{ \AA}$) більший, ніж іонів Li^+ ($0,76 \text{ \AA}$), що впливає на фазову стабільність, транспортні властивості та утворення додаткових фаз. Натрій також важчий за літій (23 г моль^{-1} порівняно з $6,9 \text{ г моль}^{-1}$) і має вищий стандартний електродний потенціал; таким чином, натрій іонні батареї будуть характеризуватися меншою питомою густиною енергії в

порівнянні з літій іонними [4]. Тим не менш, через різке зростання попиту на системи зберігання енергії, натрій-іонні батареї є привабливою альтернативою через широку доступність натрію. Нещодавно прорив у матеріалознавстві призвів до розробки перспективних матеріалів для застосування в натрій-іонних батареях, що характеризуються покращеною електрохімічною продуктивністю і життєвим циклом. Незважаючи на значні досягнення на даний момент, варто відмітити, що дослідження все ще знаходяться на ранній стадії розробок, отже, подальші вдосконалення густини енергії, безпеки та вартість є необхідними для успішної широкомасштабної комерціалізації.

Матеріали для натрій-іонних батарей відіграють вирішальну роль у розробці високопродуктивних акумуляторних систем (Рис. 4.2.). Ефективність і безпека акумуляторних батарей сильно залежать від використовуваних матеріалів, а ідеальна акумуляторна система повинна відповідати вимогам продуктивності, вартості та безпеки. Всі ці параметри суттєво залежать від природи використовуваних електродних матеріалів і електролітичних середовищ.

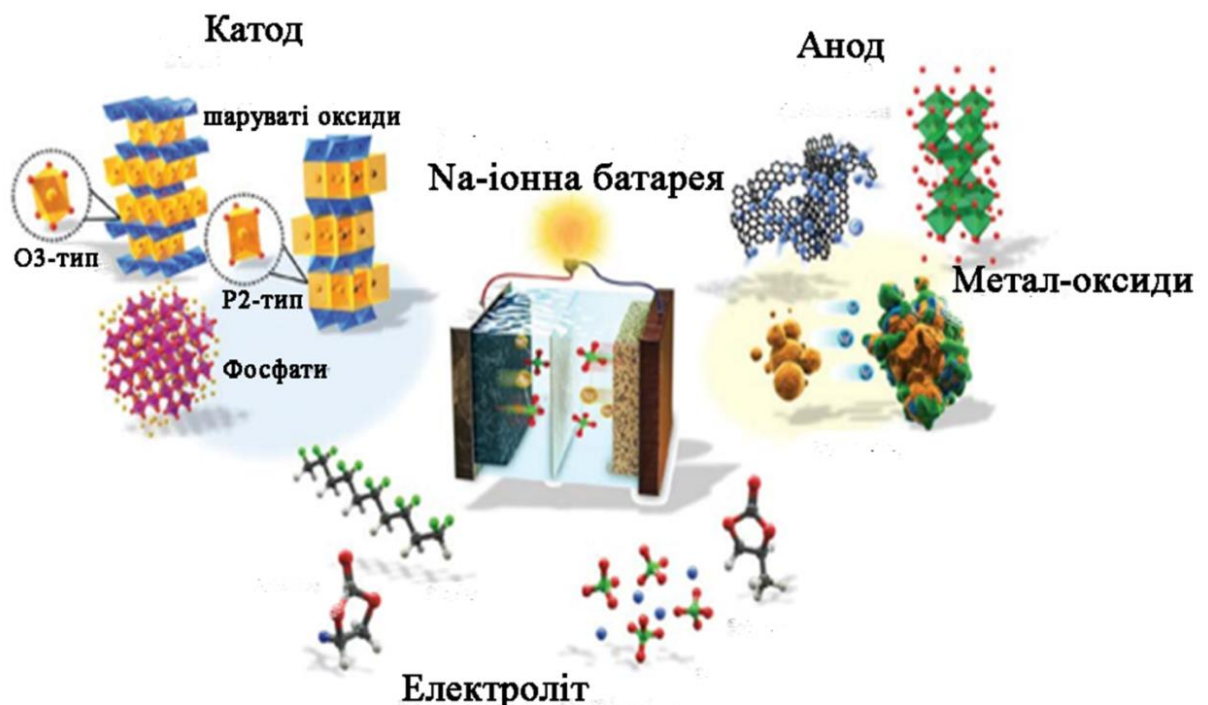


Рис. 4.2. Ілюстрація електродів та електролітів у натрій-іонних системах [5].

Так, використання нестабільних і легкозаймистих органічних рідких електролітів (ОРЕ) у звичайних комерційних літій/натрій-іонних батареях становлять проблему безпеки, а також досить складну процедуру комплектації через можливість витоків рідкого електроліту [6]. Вважається, що найкращим методом створення літій-іонних акумуляторів з високою густиною енергії є заміна звичайних анодів з металічного Лі. Ємність сучасних комерційних літій-іонних акумуляторів з рідким електролітом зазвичай становить близько 60~70 мА·год·г⁻¹, у той час як багато лабораторних твердотільних акумуляторів з літійєвим анодом мають початкову розрядну ємність понад 100 мА·год·г⁻¹. Однак, застосуванню металічного аноду-літію також заважає ріст дендритів літію та розпилення літію під час роботи батареї, що обмежує ємність звичайних Лі-вмісний акумуляторів [7-8]. Крім того, формування Лі дендритів в рідкому електроліті може призвести до внутрішнього короткого замикання.

Розробка повністю твердотільних літій-іонних акумуляторів шляхом заміни органічних рідких електролітів на тверді електроліти є одним із варіантів повного вирішення проблеми безпеки [9]. Електроліт є критично важливою компонентою твердотільної батареї, оскільки з'єднує два електроди. Тверді електроліти мають явні переваги перед рідкими електролітами завдяки своїй стабільності та сумісності з широким розмаїттям електродних матеріалів [10]. Ця характеристика дозволяє використовувати електроди, які не сумісні з рідкими електролітами, для батарей з вищою потужністю [11]. Крім того, тверді електроліти можуть спрощувати структуру батареї та полегшити процес її комплектації [12].

Основними категоріями твердих електролітів є неорганічні та полімерні речовини. Полімерні електроліти є відносно універсальними і можуть вміщати різні форми акумулятора на додаток до їх покращених характеристик безпеки та стабільності [13]. Однак, мають слабку термостабільність і обмежену електрохімічну стабільність, що може перешкодити їх практичному застосуванню в повністю твердотільних Лі-іонних акумуляторів [14]. Неорганічні представники мають перевагу негорючості, широкий діапазон

робочих температур, а також широке вікно електрохімічної стабільності, яке дозволяє повністю твердотільному літій-іонному акумулятору працювати в широкому діапазоні напруг [15-16].

В останні роки значні зусилля були спрямовані на вивчення потенціалу твердотільних електролітів для різних застосувань. Незважаючи на багатообіцяючі перспективи, практичність твердих електролітів залишається проблемою через ряд технічних ускладнень. Основними вимогами є висока іонна провідність ($>10^{-4}$ См · см⁻¹ при кімнатній температурі) і електронна ізоляція. Зменшення контактного опору між твердим електролітом і електродом є ще однією вимогою для практичного застосування [17]. Висока електрична та хімічна стабільність необхідні, оскільки електроліти повинні бути достатньо хімічно стабільними, щоб залишатися в контакті з електродом. Крім того, дуже важливо уникати утворення побічних продуктів, які впливають на хімічний склад і кінетику поверхонь в атмосферних умовах.

4.1 Твердофазні електроліти

Серед неорганічних твердофазних електролітів значну увагу привертають оксидні електроліти, такі як перовскіти та фосфати структурного типу NASICON [18-20]. Хоча оксидні електроліти не мають особливо високої іонної провідності, вони мають хороші механічні властивості, стійкість на повітрі та при контакті з електродами.

4.1.1 Електроліти типу перовськіт

На сьогодні значної уваги привертають розробки різних літій-іонних твердих електролітів перовськітного типу, включаючи $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ та $(\text{Li}, \text{Sr})(\text{B}, \text{B}')\text{O}_3$ (B = Zr, Hf, Ti, Sn, Ga тощо, B' = Nb, Ta тощо) [21]. Перевагами їх застосування порівняно з іншими електролітами є можливість реалізації різних типів заміщення атомів у позиціях та висока рухливість катіонів літію (10^{-3} См·см⁻¹).

Загальна формула для родоначальника матеріалів типу перовськіт - ABO_3 , де А і В – катіони, що координовані шістьма- та дванадцятьма атомами оксигену, відповідно.

На рис. 4.3а наведено «ідеальний» кубічний перовськіт, що належить до просторової групи $Pm\bar{3}m$. Позиція А може бути зайнята катіонами з великими іонними радіусами, такими як Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} та ін., тоді як позиція В - лише катіонами з малими іонними радіусами, такими як Sc^{3+} , In^{3+} , Al^{3+} , Sm^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , Ge^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} тощо.

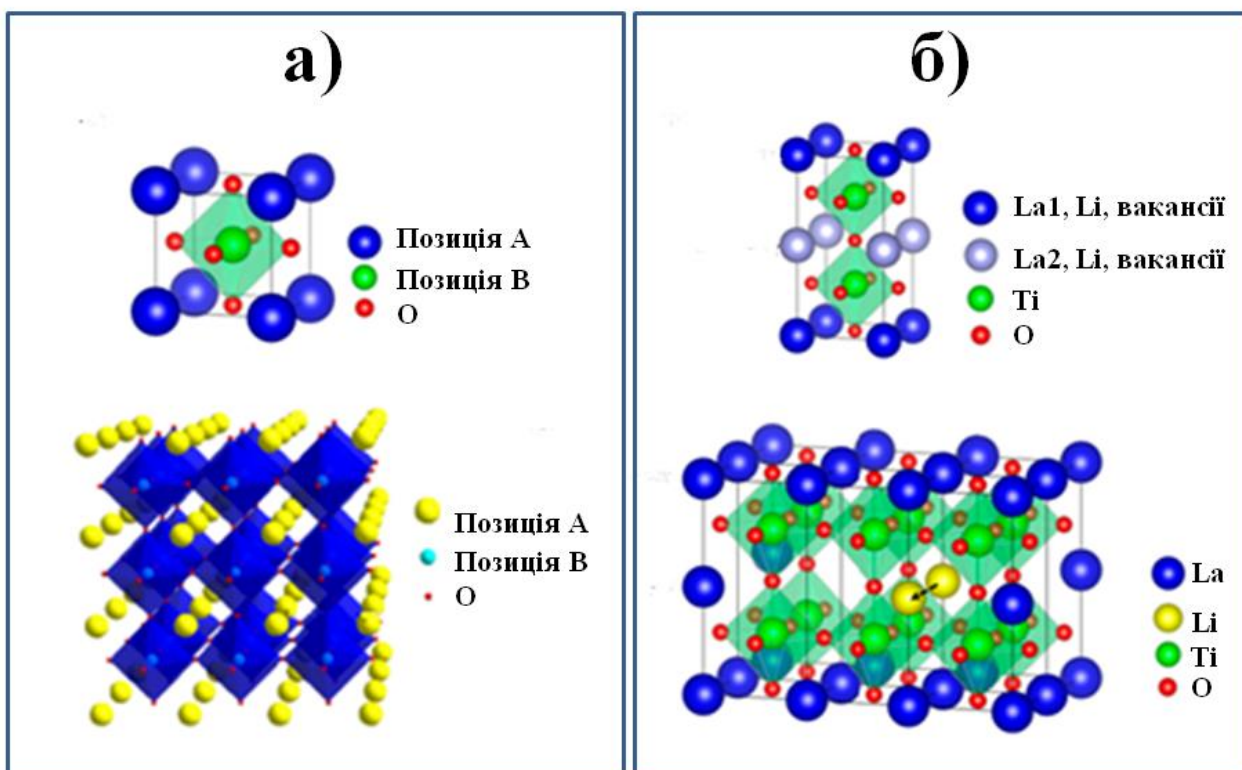


Рис. 4.3. Структура «ідеального- кубічного» перовськіту складу ABO_3 – (а) та тетрагональної фази – (б) [18].

Літій-йонні тверді електроліти перовськітного типу є матеріалами з вакансіями у позиції А. Розрізняють два різних типи їх кристалічних структур: кубічну та тетрагональну (Рис. 4.3). Показано, що чотирикомпонентні оксидні системи $(Li, Sr)(B, B')O_3$ ($B = Zr, Hf, Ti, Sn, Ga, B' = Nb, Ta, etc.$) належать до кубічної сингонії, а більшість матеріалів загального складу $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ – до тетрагональної.

Іонна провідність перовськітних матеріалів забезпечується катіонами літію в позиції А-типу, що рухаються від однієї позиції до іншої в каналах октаедричної форми (Рис. 4.4).

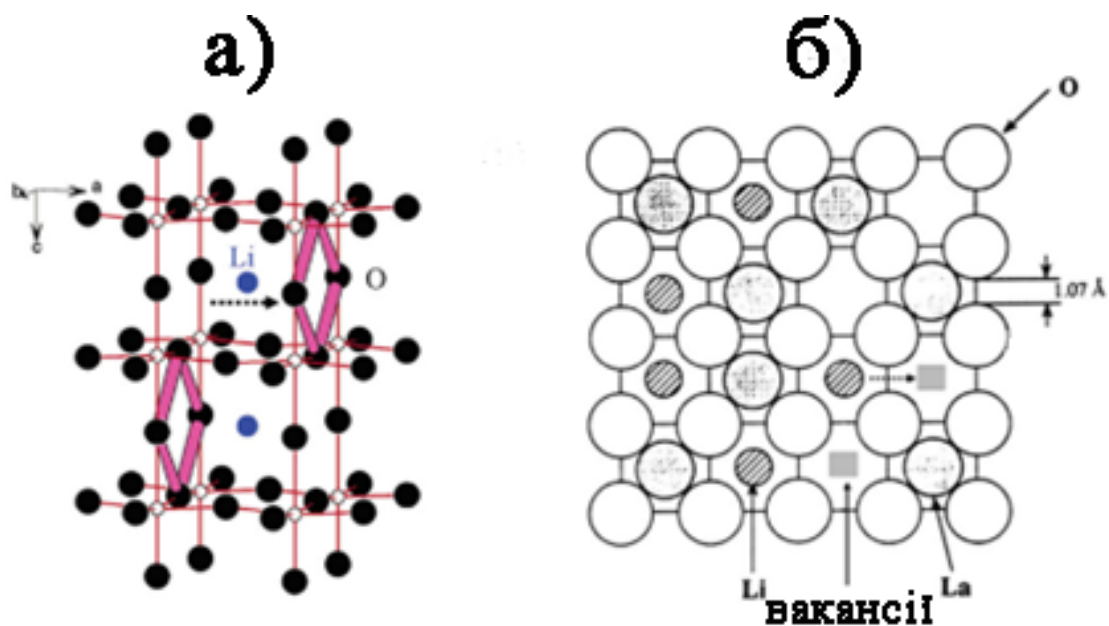


Рис. 4.4. Схематичне представлення 3Д-моделі (а) та вздовж осі c (б) руху катіонів літію у Li-La-Ti-O системі перовськітного типу [18].

Розглядаються два різні шляхи міграції літій-іонів у кристалічній структурі: один вздовж площини ab , а інший знаходиться вздовж осі c . Розміри каналу провідності вздовж осі c набагато менші, ніж вздовж площини ab . Це визначає більш оптимальний рух вздовж площини ab за низьких температур (<200 К). Разом з тим відмічається, що розмір каналів вздовж осі c збільшується з підвищенням температури (>200 К), що сприяє руху іонів в даному напрямку лише при нагріванні [23-24].

Основною стратегією для поліпшення іонної провідності та стійкості перовськітних твердих електролітів є легування структури іонами різновалентних металів, що дозволяє підвищити концентрацію катіонів літію, збільшити концентрацію вакансії в позиції А-типу та змінити розміри каналів руху літій-іонів. Важливим також є вирішення проблеми нестабільності твердого електроліту у присутності металічного літію.

Дослідження провідності $\text{Li}_{0,34}\text{La}_{0,51}\text{TiO}_{0,294}$ показало об'ємну провідність понад $1 \times 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі [25]. У структурі $\text{Li}_{0,34}\text{La}_{0,51}\text{TiO}_{0,294}$ (LLTO) катіони Li^+ і La^{3+} займають позицію А і відповідно також утворюються вакансії, тоді як позицію В займають Ti^{4+} . Було виявлено формування неупорядкованої кубічної фази при нагріванні зразка до $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ і різкого охолодження у рідкому азоті та тетрагональну фазу у структурі якої виявлено чергування Li- та La-«збагачених» шарів [26]. Неупорядкована кубічна фаза характеризується вищою провідністю, ніж тетрагональна фаза, однак складність її одержання обмежує проведення більш детальних досліджень. Для тетрагональної фази La нерівномірно розподілений по двох кристалографічних позиціях La1 і La2 (Рис. 4.3б), що призводить до нахилу TiO_6 -октаєдрів. Літій-катіони забезпечують провідні властивості [27]. La-збагачений (La1) і La-збіднений (La2) шари чергуються вздовж осі *c*. Було показано, що при низьких температурах Li^+ мігрує вздовж площини *ab*, що визначається більшими розмірами каналів провідності, порівняно з відповідними, що проходять вздовж осі *c* [28]. Було показано, що провідність такого матеріалу залежить від концентрації Li^+ і вакансій в позиції А [29]. Проте під час термічної обробки LLTO відбувається фазове перетворення спричинене переходом атомів La та збагаченням літійвмісного шару, який блокує дифузію літій-іонів і призводить до низької іонної провідності [30].

Проведено значну кількість досліджень для покращення електрохімічних характеристик $\text{Li}_{0,34}\text{La}_{0,51}\text{TiO}_{0,294}$ шляхом заміщення атомів у А і В позицій структури перовськіту. Введення великих іонів рідкоземельних або лужноземельних металів в позицію А дозволяє збільшити іонну провідність [29, 31]. У випадку реалізації заміщення атомів у позиції В атомом меншого розміру, зменшується довжина зв'язку $\text{Ti}-\text{O}$, зміцнюється $\pi(\text{Ti}-\text{O})$ зв'язок, що призводить до послаблення зв'язку $\text{Li}-\text{O}$ ($\sigma(\text{Li}-\text{O})$), і, відповідно, відмічається зростання провідності [32]. Підвищення провідності також спостерігається у випадку регулювання опору на границі зерен. Так, внесення Ag в LLTO, сприяє росту зерна та зменшує опір між зернами, що результується у підвищенні

загальної провідності до $4,2 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [33]. Крім того, виготовлення плівки з електроліту є одним із методів подолання опору на границі між зернами [34].

Таким чином, Li-La-Ti-O система характеризується досить хорошими електричними властивостями, однак схильність Ti^{4+} до взаємодії з металічним літієм обмежує подальше застосування матеріалу з Li анодом. Під час роботи відбувається формування дендритів Li в пустотах гранул LLTO, які ростуть вертикально вздовж межі зерен, які зрештою призводять до його розтріскування, а також короткого замикання батареї [35]. Під час прямого контакту LLTO з металічним Li анодом можливий також процес: $\text{Ti}^{4+} + \text{Li} \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{Li}^+$, що призводить до зниження хімічної стабільності літієвих електродів. На поверхні контакту LLTO/Li (анод) відмічається утворення фаз LiO_2 і La_2O_3 . Фаза LiO_2 утворюється при контакті атомів кисню з літій-металічним анодом, а вплив La на поверхню поділу фіксується в утворенні фази La_2O_3 [36]. Зазвичай використовується захисний шар з поліетиленоксиду для перовскітних електролітів або композитні матеріали. Такі конструкції запобігають прямому контакту між перовскітом і металічним літієм-анодом, уникаючи небажаної реакції між двома матеріалами [37-40].

Електроліти перовскітного типу, що не містять титану, виявляють набагато вищу стабільність щодо літієвого аноду. Наприклад, з цією метою досліджено систему типу перовскіту $(\text{Li}, \text{Sr})(\text{B}, \text{B}')\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{B}' = \text{Nb}, \text{Ta}$) для складів $\text{Li}_{2x-y}\text{Sr}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Zr}_{1-y}\text{O}_3$ (LSTZ, $x = 0,75$) з різними вмістом Ta ($y = 0,60, 0,70, 0,75, 0,77, 0,8$). Для зразків зі значеннями $y = 0,6-0,75$ встановлено максимальну загальну провідність на рівні $2,8 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ і $2,0 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 27°C [41].

У випадку зразків складу $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ синтезованих методом твердофазної взаємодії встановлено загальну провідність $3,8 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [42], в той час, як для $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ – нижчу провідність $2,0 \times 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [43]. Для $\text{Li}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{WO}_6$ встановлено перспективи використання як аноду, тоді як $\text{Li}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{TeO}_6$ є придатним як електроліт з електрохімічною

стабільністю до 5 В і низьким енергетичним бар'єром активації (<0,2 eV) для мікроскопічної літій-іонної дифузії [44].

Таким чином, застосування електролітів на основі складнооксидних фаз перовскітного типу дещо обмежено через низьку сумарну електропровідність, що зумовлена високим опором між зернами. Провідність перовскітних електролітів порядку 10^{-4} або 10^{-5} См·см⁻¹ (Табл. 4.1) має низьку стабільність по відношенню до літію, а електроліти перовскітного типу, які не містять Ті, можуть певною мірою вирішити цю проблему. Електроліти перовскітового типу виявляють високу сумісність із широко використовуваними катодними матеріалами і можуть використовуватися як шар покриття на катодах.

Таблиця 4.1.

Значення іонної провідності для ряду досліджених оксидних матеріалів перовскітового типу

| Фаза | Іонна провідність, См/см | Літ-ра |
|--|-----------------------------|--------|
| $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_{0.294}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ (20°C) | [25] |
| $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_{3/5}\text{mac\% Ag}$ | $4.2 \cdot 10^{-5}$ (20°C) | [33] |
| $\text{Li}_{0.3}\text{Sr}_{0.65}\text{Ta}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ | $2.0 \cdot 10^{-4}$ (27°C) | [41] |
| $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ | $3.8 \cdot 10^{-4}$ (RT) | [42] |
| $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ | $2.0 \cdot 10^{-5}$ (RT) | [43] |
| $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (плівка) | $2.0 \cdot 10^{-5}$ (RT) | [38] |
| $\text{Li}_{0.38}\text{Sr}_{0.44}\text{Hf}_{0.3}\text{O}_{2.95}\text{F}_{0.05}$ | $4.8 \cdot 10^{-4}$ (25°C) | [45] |
| $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$ | $1.5 \cdot 10^{-5}$ (20°C) | [26] |
| $\text{Li}_{0.56}\text{La}_{0.33}\text{TiO}_3$ | $5.25 \cdot 10^{-5}$ (20°C) | [46] |
| $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$ | $0.968 \cdot 10^{-6}$ | [47] |
| $(\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56})_{1.005}\text{Ti}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_3$ | $2.25 \cdot 10^{-4}$ | [48] |
| $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ | $2.78 \cdot 10^{-5}$ | [49] |
| $\text{Li}_{0.43}\text{La}_{0.56}\text{Ti}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_3$ | $1.2 \cdot 10^{-5}$ | [50] |
| $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.46}\text{Y}_{0.1}\text{TiO}_3$ | $8.03 \cdot 10^{-5}$ | [51] |
| $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ | $3.09 \cdot 10^{-4}$ (30°C) | [52] |
| $\text{LiSr}_{0.95}\text{TiTaO}_{5.9}\text{F}_{0.1}$ | $3.67 \cdot 10^{-4}$ | [53] |
| $\text{LiSr}_{1.65}\text{Ti}_{1.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_9$ | $4.9 \cdot 10^{-5}$ (30°C) | [54] |
| $\text{Li}_{0.38}\text{Sr}_{0.44}\text{Ta}_{0.7}\text{Hf}_{0.3}\text{O}_{2.95}\text{F}_{0.05}$ | $4.80 \cdot 10^{-4}$ (25°C) | [55] |

4.1.2 Електроліти структурного типу NASICON

NASICON - NA Super Ionic CONductor - натрій суперіонний провідник. Склад складнооксидних фосфатів структурного типу NASICON описує загальна формула $AM_2(PO_4)_3$, де А - Na, Li або K, М - Ge, Zr або Ti [56]. Складні фосфати даного типу кристалізуються у ромбоєдричній сингонії (просторова група R-3c), хоча моноклинна і орторомбічні фази також відомі [57].

На рисунку 4.5 показано особливості будови фосфатів $AM_2(PO_4)_3$ NASICON-ового типу. Тривимірний каркас побудований з оксигенових поліедрів MO_6 та PO_4 -тетраєдрів, а катіони лужного металу (літію чи натрію) знаходяться в каналах каркасу у різних кристалографічних позиціях. Слід зауважити, що розмір каналів провідності визначається розмірами каркасоформуєчих металів, а рухливість іонів Li^+ суттєво залежить від відстані між позиціями Li1 і Li2. У випадку моноклинної деформації реалізується розщеплення позиції A2 (18e) у ромбоєдричній структурі (R-3c, Z = 6) на позиції 4e і 8f в моноклинній структурі (C2/c, Z = 4) [58-60]. Результати досліджень робіт [59-60] свідчать, що фосфат $Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$ з моноклинним типом каркасом характеризується питомою провідністю на рівні $2 \cdot 10^{-1}$ См $см^{-1}$ при температурі 300 °С, що порівняно з характеристиками для β -оксиду алюмінію та є найкращою серед відомих Na-іонних провідників. Перевагою структур типу $Na_3Zr_2PSi_2O_{12}$ є можливість реалізації тривимірного характеру руху іонів у порівнянні з двовимірним для β -оксиду алюмінію.

Дослідження іонної провідності фосфату $LiZr_2(PO_4)_3$ виявило характеристики питомої провідності на рівні $7 \cdot 10^{-4}$ См·см $^{-1}$ при 300 °С, що є дещо нижчі ніж відповідні для $NaZr_2(PO_4)_3$ [61]. Одним із пояснень встановленого експериментального факту є не відповідність розмірів каналів провідності аніонного каркасу $[Zr_2(PO_4)_3]$ та радіусу іону Li^+ . У випадку співрозмірності каналів та дифундуючого іону забезпечується найменше значення енергії активації та максимальний коефіцієнт дифузії [62].

Вплив на значення провідності таких матеріалів може бути здійснений шляхом варіювання розмірів каналів через зміну розмірів каркасоформуєчих

металів, зокрема при реалізації гетеровалентного заміщення $0.75\text{Zr} \rightarrow 0.75\text{Sr} + 1.5\text{Li}$ у вихідній структурі $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. З врахуванням даного підходу був синтезований фосфат складу $\text{Li}_{2,5}\text{Sr}_{0,75}\text{Zr}_{1,25}(\text{PO}_4)_3$ та показано, що його іонна провідність ϵ на рівні $0,178\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ при $550\text{ }^\circ\text{C}$ [63].

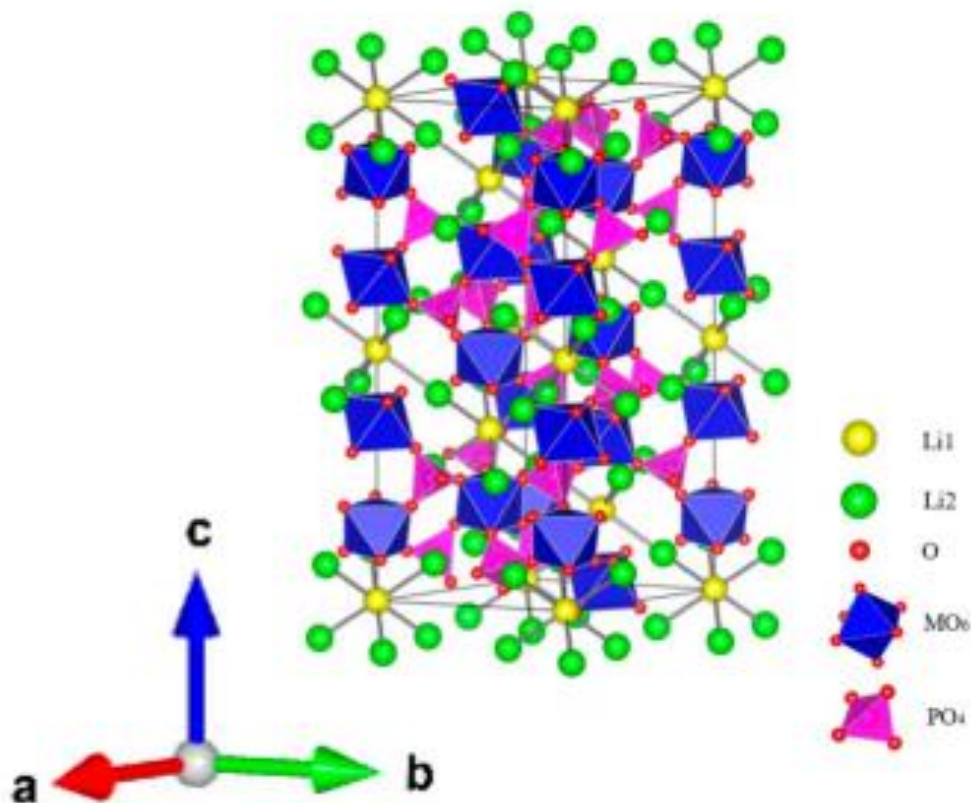


Рис. 4.5. Вигляд тривимірного каркасу фосфату $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ NASICON-ового типу [57].

Серед фосфатів загального складу $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$ або Hf) встановлено найкращі характеристики провідності (найвища іонна провідність і найменша енергія активації для об'ємної міграції Li^+) для фосфату $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ для якого реалізується формування каналів найбільш «підходящих» розмірів у ряду досліджених каркасоформуєчих металів ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Ti}$ або Hf) [64]. Показано, що характеристики твердих електролітів $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ і $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ є значно кращі, ніж відповідні для $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Однак, низька стабільність Ti^{4+} по відношенню до металічного літію суттєво обмежують його переваги до використання.

Окрім підходу регулювання розмірів каналів провідності для покращення іонної провідності розглядається підхід часткового заміщення M^{4+} на інші катіони різновалентних металів, що супроводжується підвищенням концентрації рухомих катіонів Li^+ [64]. У випадку часткового заміщення титану на M^{3+} ($M = Al, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Lu, Y$ або La) здійснено синтез фосфатів загального складу $Li_{1+x}M_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ та показано, що Al або Sc -вмісні фосфати характеризуються найвищою іонною провідністю на рівні $7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [66-67]. В даному випадку при частковому гетеровалентному заміщенні $Ti^{4+} \rightarrow M^{3+}$ зростає концентрація рухливих катіонів літію та відмічається схильність зразків до спікання. У сукупності це покращує функціональні властивості синтезованих матеріалів. Так, часткове введення алюмінію у структуру типу NASICON дозволяє реалізувати іонну провідність вище $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі [62], тому саме алюмінійвмісні фосфати привертають найбільший інтерес за останні десятиліття як найбільш перспективні Li -іонні електроліти структурного типу NASICON.

Значну кількість досліджень присвячено пошуку найбільш оптимальних умов для одержання ефективного матеріалу залучаючи цілий арсенал різних синтетичних підходів, що дозволяють покращити властивості. У роботі [68] повідомляється про синтез фосфатів загального складу $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ зі значеннями іонної провідності на рівні $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі, в той час як зразки такого ж складу, одержані методом спікання демонстрували дещо гірші характеристики (провідність на рівні $3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) [69]. Для фосфату складу $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ синтезованого методом плазмового спікання, що дозволяє забезпечити нанорозмірну форму частинок та значну щільність матеріалу, встановлено іонну провідність на рівні $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ та енергію активації $0,25 \text{ eV}$ при 25°C [70].

Не менш цікавими виявились результати дослідження властивостей алюміній-германійвмісних фосфатів. Так, склокераміка $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ демонструє провідність понад $10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ за кімнатної температури [71]. Показано, що відпал скла складу $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ супроводжується його

частковою кристалізацією і дозволяє регулювати мікроструктуру матеріалу та впливати на функціональні властивості (іонна провідність $4,15 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) [72-73]. Методом плазмового спікання одержано алюміній-германій вмісний фосфат, що характеризується високою щільністю зерен, невеликими тріщинами та високою іонною провідністю $3,29 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [74-75].

Показано, що додавання Li_2O до матеріалу складу $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) суттєво впливає на його характеристики. Так, домішка значною мірою діє як зародкоутворюючий агент, сприяє кристалізації вже готових стекл під час термічної обробки, що призводить до покращення контакту між зернами склокераміки та отримання більш щільної мікроструктури з однаковими розмірами зерна [75]. Зразок LAGP-0,05 LiO_2 демонструє іонну провідність $7,25 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. У випадку заміни 25% іонів Ge^{4+} у структурі $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ на іони Al^{3+} та Sc^{3+} для складу $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,33}\text{Sc}_{0,17}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ досягається підвищення електропровідності до $5,826 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ зі значенням енергії активації E_a 0,279 eV [76].

Важливою характеристикою для практичного застосування синтезованих твердих електролітів є їх стійкість до літійового аноду та катоду літій/натрій-іонних батарей. Як вже зазначалося $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ має низьку стабільність щодо металічного Li , оскільки при контакті Ti^{4+} легко перетворюється на Ti^{3+} , що спричиняє деградацію матеріалу і зниження іонної провідності на межі електроліт–електрод. При переході від Ti^{4+} до Ge^{4+} у випадку фосфату $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ відмічається його вища стабільність, однак лише при кімнатній температурі [77-78]. При контакті фосфату з літієм при 330 °C відбувається його повний розклад з утворенням сплавів на основі Li , в той час, як титанвмісний фосфат розкладається лише частково з легуванням [79]. При підвищеній температурі можливим є процес інтеркалації літію в дефекти фази $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ та утворення побічних продуктів [80].

Підходи легування і створення стабільного проміжного шару між електролітом та металічним літієм застосовують для вирішення проблеми підвищення стійкості. У роботі [81] досліджено вплив природи чотирьох- та

двовалентних катіонів (Zr, Hf, Ca, Mg, Sr) при незначному ступені легування структури $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ на літій-іонну провідність і особливості відновлення Ti^{4+} під час контакту з металічним літєм. Показано, що незначне легування не впливає на провідність матеріалу, однак змінюється характер перебігу окисно-відновних властивостей. У випадку легування іонами близьких за розмірами (Zr^{4+} , Hf^{4+}) відмічено підвищення стабільності щодо відновлення Ti^{4+} , тоді як більші за розмірами катіони (Ca^{2+} , Sr^{2+}) полегшують цей процес, навіть при низьких концентраціях. Дослідження часткового заміщення титану на катіони магнію виявило вплив на міжзернові контакти без суттєвого впливу на об'ємну провідність та функціональність мережі каналів у структурі $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. При цьому зменшення вмісту Ti^{4+} призводить до значного зниження залишкової електронної провідності і сприяє підвищенню стабільності електроліту [82].

Не менш ефективним підходом для підвищення стабільності електроліту виявилось додавання LiPO_2F_2 для модифікації дефектних ділянок зерен матеріалу, що перешкоджало взаємодії між електролітом та анодом [80].

Окрім розглянутих підходів підвищення стійкості електроліту також розглядається метод багат шарового конструювання [83]. У даному випадку на обидва боки твердого електроліту наноситься ультратонкий захисний шар полімеру, що дозволяло зафіксувати електрохімічну стабільність до 5В протягом 600 год при густині струму на рівні $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [83].

Не менш ефективними виявилися і композиції на основі неорганічних наповнювачів. Так, нанесення методом осадження на LATP шару з Al_2O_3 дозволило стабілізувати циклічну поведінку матеріалу протягом 600 год роботи, а також малим опором. Ще більш важливо, було відмічено менше проникнення літію в об'єм LATP і відновлення Ti^{4+} [84].

Також показано, що захисний шар з MoS_2 не лише ефективно пригнічує розклад LATP, але також у робочому режимі сприяє формуванню захисного шару з Li_2S і Mo, що покращує міжзернові контакти при переносі заряду [85].

Значення іонної провідності для відомих фосфатних матеріалів структурного типу NASICON наведено у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2.

Значення іонної провідності для відомих фосфатних матеріалів структурного типу NASICON

| Фаза | Іонна провідність, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ | Літ-ра |
|---|---|--------|
| $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ | $7 \cdot 10^{-4}$ (300 °C) | [61] |
| $\text{Li}_{2.5}\text{Sr}_{0.75}\text{Zr}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$ | 0.178 (550 °C) | [63] |
| $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ | $2 \cdot 10^{-6}$ (25 °C) | [66] |
| $\text{Li}_{1.3}\text{M}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ M = Al or Sc | $7 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) | [67] |
| $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ | $1.3 \cdot 10^{-3}$ (25 °C) | [68] |
| $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $3 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) | [69] |
| $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ | $1.12 \cdot 10^{-3}$ (25 °C) | [70] |
| $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ | $4 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) | [71] |
| $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ | $4.15 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) | [72] |
| $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ | $3.29 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) | [74] |
| LAGP-0.05LiO ₂ | $7.25 \cdot 10^{-4}$ (25 °C) | [75] |
| $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.33}\text{Sc}_{0.17}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ | $5.826 \cdot 10^{-3}$ (25 °C) | [76] |
| $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $4.07 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{LiZr}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $1.84 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Hf}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $2.68 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_1\text{Hf}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $2.69 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $1.13 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.1}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $1.00 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $2.80 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.1}\text{Ca}_{0.2}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $2.10 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $1.10 \cdot 10^{-4}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.1}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | $8.10 \cdot 10^{-5}$ (40 °C) | [81] |
| $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ | 0.125 (300 °C) | [92] |
| $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ | $\sim 10^{-6}$ (25 °C) | [93] |

Збільшити час роботи твердого електроліту на основі LAGP до понад 1000 годин вдається при нанесенні на його поверхню тонкого шару (~30 нм) Cr [86]. Зазначається, що проміжний прошарок Cr сприяє рівномірному міжфазному контакті та затримує руйнування матеріалу при помірній густині струму. А у випадку застосування літійзбагаченого антиперовскітного іонного

провідника $\text{Li}_2\text{O}:\text{Nb}$ як захисного шару між електролітом LAGP та Li анодом вдається не лише зменшити руйнування матеріалу, але й забезпечувати міграцію іонів Li [87, 88-90].

Таким чином, аналіз одержаних результатів свідчить, що найбільш перспективними для практичного використання є тверді електроліти на основі $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, що демонструють високий рівень іонної провідності і є стійкими до вологи/повітря; однак низька стійкість титанвмісного фосфату до літійового аноду та висока вартість германійвмісної сировини обмежують їх масштабне впровадження.

4.2. Катодні матеріали

Серед відомих неорганічних катодних матеріалів значної уваги привертають шаруваті оксидні матеріали, оксиди з тунельним типом структури а також складнооксидні сполуки з ортофосфатним типом аніоном, чи конденсованими P_2O_7 -групами [94-98]. Основні їх функціональні характеристики демонструє схема на рис. 4.6.

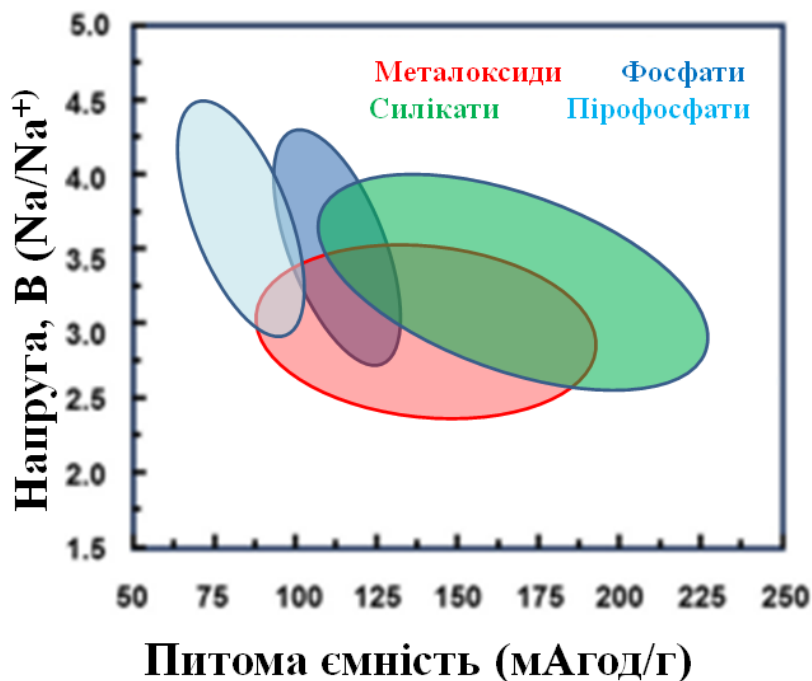


Рис. 4.6. Порівняння катодних матеріалів для натрій-іонних батарей. [94].

4.2.1 Шаруваті оксидні матеріали Na_xMO_2

Шаруваті оксидні матеріали, що використовуються для натрій-іонних батарей, представлені оксидами перехідних металів та катіонів літію чи натрію і їх склад може бути описаний загальною формулою $\text{M}_x^I\text{MO}_{2+y}$ ($0 \leq x \leq 1$, $-0,25 \leq y \leq 0,25$) [99]. Для даних матеріалів хоча і прослідковується подібний принцип формування шаруватої структури, однак природа лужного металу впливає на їх функціональні властивості. Відомо, що сполуки Na_xCoO_2 та Na_xNiO_2 мають подібну до літійвмісних оксидів будову, однак демонструють відносно низьку ємність до $100 \text{ mA} \cdot \text{год} \text{ g}^{-1}$ [100-101]. Це пов'язано зі значним розміром іонів Na, що визначає особливість його інтеркаляції в структуру [102-104]. Крім цього катіони натрію можуть знаходитися лише в октаедричних позиціях, в той час, як катіони літію можуть займати позиції як тетраедра, так і октаедра.

Шаруваті оксиди класифікують як P2, P3, O2 і O3, в яких O і P позначають положення іонів натрію [105]. Позначення O означає, що іони натрію займають позиції октаедра та є оточеними шістьма атомами кисню, тоді як P означає, що іони натрію займають центр позицій призми, оточених шістьма атомами кисню. Цифри означають тип упаковки кисню, серед яких 2 означає, що упаковка кисню типу ABBAABBA... і 3 означає, що упаковка кисню є ABCABC.... Шаруваті оксиди іонів Na можуть утворюватися в різних кристалічних структурах, кожна з яких має різну електрохімічну поведінку. На рис. 4.7 показано типові шаруваті структури O3, P2 і P3. Крім того, варто зазначити, що структура типу O2 є найщільнішою, а структура типу O3 може забезпечити високий вміст Na і високу питому ємність, що передбачає перспективи її практичного застосування (Рис. 4.7) [105-108]. З іншого боку, фаза P2 має нижчий вміст Na, але більші відстані між шарами сприяють дифузії іонів Na^+ та покращує структурну стабільність під час його використання.

Значний вплив на властивості шаруватих фаз має вміст натрію в сполуках [106]. Так, методом твердофазної взаємодії здійснено синтез оксидів Na_xCoO_2 та досліджено зв'язок між вмістом Na, типом структури та властивостями. Встановлено існування чотирьох типів структур O3, O'3, P'3 і P2. Показано, що

перетворення між O3 і P3 легко досягається за допомогою ковзання шарів MO₂. Однак, перетворення типу O3 в O2 і навпаки вимагає розриву зв'язків метал–кисень, що є більш енергетично затратним, ніж ковзаючі трансформації.

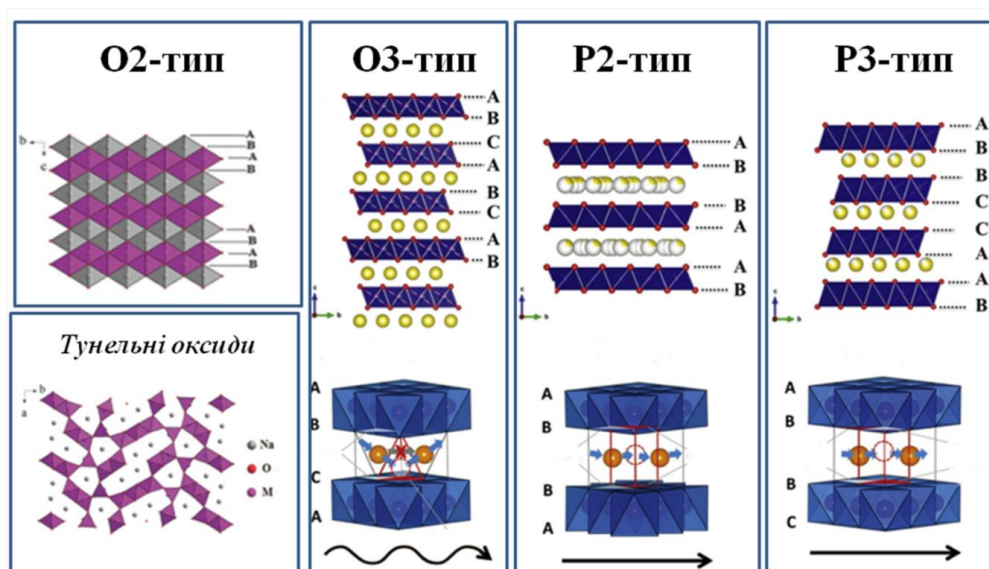


Рис. 4.7. Шаруваті оксиди металів : O2-фаза, O3-фаза, P2-фаза та P3-фаза.

Літери А, В, С – це шаблони упаковки іонів кисню [118].

Електрохімічні характеристики ряду одношарових катодних матеріалів наведено у таблиці 4.3.

4.2.2. Шаруваті оксиди перехідних металів натрію O-типу

Na_xCoO₂ O-типу вперше досліджувався як катодний матеріал для натрій-іонних батарей ще на початку 1980-х років [108]. Однак, використання Со не може задовольнити витрати і вимоги для використання у великих батареях. На противагу їм Fe і Mn-вмісні шаруваті оксиди є більш привабливі з огляду на їх доступність у природі і низьку вартість. Значної уваги привертають змішано металеві оксиди NaNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂, і NaFe_{0,5}Mn_{0,5}O₂ як представники електродів типу O3. Зокрема, NaNi_{0,5}Mn_{0,5}O₂ вважається одним із найперспективнішим катодом завдяки високій оборотній ємності (120 мА·год г⁻¹) і підвищеній стабільності, що забезпечує тривалий термін роботи [102].

Комплексне легування оксиду різними металами, шляхом заміщення мангану у випадку складу NaMn_{0,48}Ni_{0,2}Fe_{0,3}Mg_{0,02}O₂ дозволяє покращити

циклічну стабільність матеріалу [103-104]. Зокрема, показано, що заміщення на Mg дозволяє «пом'якшити» деформацію структури, і відповідно, уникнути перебіг необоротних фазових переходів, що відбуваються при використанні матеріалу.

Таблиця 4.3

Електрохімічні характеристики деяких шаруватих катодних матеріалів

| Матеріал | Питома ємність мА·год г ⁻¹ | Напруга, В | Літ-ра |
|--|--|------------|--------|
| NaNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂ | 125(120) | 3.0 | [102] |
| Na _x Mn _{1/3} Fe _{1/3} Cu _{1/6} Mg _{1/6} O ₂ | 120 | 2.8 | [103] |
| NaMn _{0.48} Ni _{0.2} Fe _{0.3} Mg _{0.02} O ₂ | 160 | 2.8 | [104] |
| Na _{0.85} Li _{0.1} Ni _{0.175} Mn _{0.525} Fe _{0.2} O ₂ | 157 | 3.45 | [109] |
| 0.5Li ₂ MnO ₃ 0.5LiMn _{0.42} Ni _{0.42} Co _{0.16} O ₂ | 234 | 2.75 | [100] |
| Na _{2/3} [Fe _{1/2} Mn _{1/2}]O ₂ | 190 | 2.75 | [100] |
| Na _{0.7} Ni _{0.3} Mn _{0.59} Co _{0.1} Cu _{0.01} O ₂ | 150 | 2.75 | [110] |
| Na _{0.67} Mn _{0.67} Ni _{0.33-x} Mg _x O ₂ (0 ≤ x ≤ 0.33) | 123 | 3.7 | [101] |
| Na _x Co _{0.1} Mn _{0.9} O ₂ | 219 | 2.9 | [111] |
| Na _{0.6} MnO ₂ | 198.2 | 2.6 | [112] |
| Li ₂ MnO ₃ (Li-O' ₃) | ~210 | 2.9 | [113] |
| Na ₂ RuO ₃ | 180 | 2.5 | [113] |
| Na(Li _{1/3} M _{2/3})O ₂ | 190 | 4.2 | [113] |
| Na _{0.6} Li _{0.2} Mn _{0.8} O ₂ | 190 | 2.9 | [115] |
| Na _{2/3} [Mg _{0.28} Mn _{0.72}]O ₂ | 220(200) | 2.75 | [116] |
| Na _{0.5} Ni _{0.25} Mn _{0.75} O ₂ | 180 | 3.5 | [117] |

4.2.3. Шаруваті оксиди перехідних металів натрію Р-типу

Використання золь-гель методу дозволило синтезувати Na_xCoO₂ (тип P2), що характеризується ємністю 121 мА·год г⁻¹ [110]. В той час, як нікель вмісний аналог NaNiO₂ демонструє дещо нижче значення 80 мА·год г⁻¹. Серед відомих аналогів Na_xMnO₂ розглядають як найбільш перспективний катодний матеріал з теоретичним значенням ємності 240 мА·год г⁻¹ завдяки можливості реалізації багатьох ступенів окиснення іонів Mn, що знаходяться у зигзагоподібних шарах утворених поліедрами MnO₆. Синтезована моноклинна форма NaMnO₂ продемонструвала високу ємність близько 185 мА·год г⁻¹ в діапазоні 2–3,8 В

[112], в той час, як для $\beta\text{-NaMnO}_2$ встановлено збереження функціональних характеристик ємності на рівні 100 мА год г^{-1} після 100 циклів роботи [113].

Дослідження матеріалу типу $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, синтезованого золь-гель методом із застосуванням полістиролу як добавки виявило, що катіони нікелю демонструють основний внесок у окисно-відновний потенціал $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$, у діапазоні значень напруги 3,0–4,0 В і незначний внесок від пари $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ у діапазоні 2,0–3,0В [114]. Разом з тим відмічається ефективність Mn^{4+} у стабілізації структури NaNiMnO_2 , тим самим значно покращуючи його стабільність. Завдяки наявності дефектів структури у межах значень напруги ~4,0–4,5 В спостерігається фазовий перехід $\text{P2}\rightarrow\text{O2}$. Так, для катоду $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ встановлено оборотну ємність близько 100 мА·год г^{-1} і відмінні показники стійкості.

Для матеріалу $\text{NaFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ встановлено значення питомої ємності 170 мА·год г^{-1} і відмічено помітну стійкість після 100 циклів роботи на рівні 114 мА·год· г^{-1} [120]. Для легованого іонами Al оксиду NaMnO_2 , зі структурою P2 типу складу $\text{Na}_{0,67}\text{Al}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$ показано, що міцний зв'язок Al–O призводить до розподілу Na та сприяє його легкому вивільненню [121]. Присутність Al у складі $\text{NaAl}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$ також зумовлює появу структурних дефектів, що забезпечує відносно високу ємність 175 мАгод/г.

Досліджено також поєднання більше трьох різних металів в складі одного матеріалу NaLiNiMnCoO_2 , NaLiNiMnO_2 , NaFeMnTiVO_2 , NaMnNiCuMgTiO_2 [122-125]. У випадку матеріалу $\text{Na}_{0,95}\text{Li}_{0,15}(\text{Ni}_{0,15}\text{Mn}_{0,55}\text{Co})\text{O}_2$ показано перспективи використання в якості катоду з ємністю 200 мА·год г^{-1} та збереження характеристик протягом понад 40 циклів роботи [122].

Окрім катодів на основі Co, Ni та Mn-вмісних оксидів, значної уваги також привертають Cr, Cu та Fe-вмісні оксиди [126-129]. Так, у випадку NaCrO_2 відмічається підвищена стійкість до 400°C та досить висока продуктивність з ємністю 100 мА·год г^{-1} [126]. При температурах вище 290 °C внаслідок термічного розкладу NaCrO_2 формуються фази $\text{Na}_{0,5}\text{CrO}_2$ і CrO_2 . Крім того, для

$\text{Na}_{0,5}\text{CrO}_2$ зафіксовано підвищену стабільність зі збереженням шаруватої структури.

Для матеріалів на основі Na_xCuO_2 і Na_xFeO_2 встановлено ємність у межах значень $100\text{--}200 \text{ мАгод г}^{-1}$ [127-128, 130-131]. Однак перебіг окисно-відновного процесу $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ у Na_xFeO_2 призводить до фазового переходу в O_2 тип, що обмежує дифузію іонів Na та зниження характеристик [131].

4.2.4. Оксиди з тунельним типом структури

Особливістю будови оксидів Na_xMO_2 з тунельним типом структури є формування поліедрів MO_6 і MO_5 на основі іонів M^{4+} і M^{3+} (Рис. 4.8) [132-135]. Поєднання поліедрів MO_6 і MO_5 призводить до формування каналів вздовж яких забезпечується рух іонів натрію. Такий тип структури вперше був відкритий ще у 1971 році для Na_xMnO_2 ($x < 1$) [136].

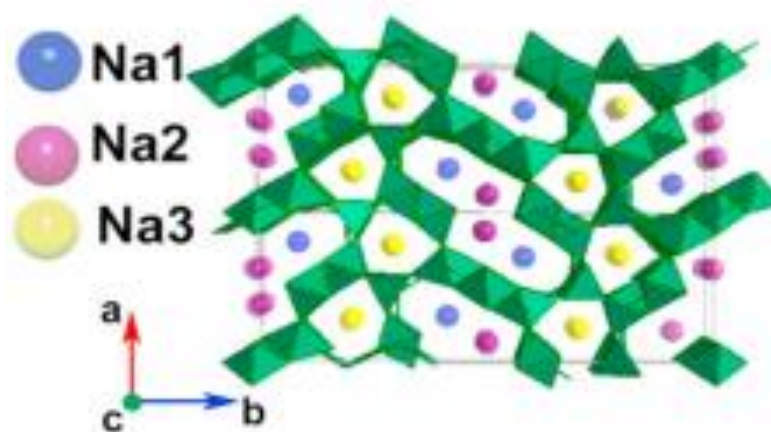


Рис. 4.8. Загальний вигляд 3D-каркасу для складного оксиду з тунельним типом структури [136]

Основними з підходів що широко використовуються для одержання таких матеріалів є золь-гель, гідротермальний, розпилювальний піроліз та мікрохвильовий метод [137-140]. Найбільш стабільним є $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$, що характеризується високою теоретичною ємністю близько $121 \text{ мА} \cdot \text{год г}^{-1}$ [141-142]. Значну кількість досліджень присвячено катіонному заміщенні Mn^{4+} на Ti ,

Fe або Zr або частковій заміні Na на іони Li [143-144], а також здійснено розробку композицій на основі $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ і $\text{Na}_{0,44}\text{MnO}_2$ [145]. Досить важливим виявився встановлений факт зміни типу структури від тунельної до шаруватої при частковому заміщенні мангану катіонами кобальту для складного оксиду складу $\text{Na}_{0,44}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ [141, 146]. В той час, як заміщення катіонами алюмінію сприяє формуванню суміші фаз з тунельною та шаруватою структурами $\text{NaAl}_{0,1}\text{Mn}_{0,9}\text{O}_2$ [147]. На відміну від шаруватих оксидів, тунельні типи структур забезпечують формування великих каналів для дифузії іонів Na, покращуючи провідність і стабільність. Однак низький вміст іонів Na в структурі призводить до низької питомої ємності ($\sim 100 \text{ mA}\cdot\text{год g}^{-1}$). Цей недолік обмежує комерціалізацію розглянутих матеріалів.

4.2.5. Складнооксидні фосфати

Значної уваги привертають сполуки, кристалічні каркаси яких побудовані з XO_4 тетрадрів та MeO_x – поліедрів (Fe, V, Co або Mn), які порівняно з шаруватими оксидами демонструють високу стійкість каркасу при дифузії іонів натрію, що зумовлює їх хімічну/термічну стабільність, безпеку у використанні та подовжується термін експлуатації. [148-151]. Структурна стабільність пояснюється міцним ковалентним зв'язком атому кисню у аніонному поліедри, наприклад $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$ і $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Перевага високої іонної провідності, що зумовлена особливостями структури, і одночасно, низька електронна провідність, що певною мірою обмежують електрохімічні властивості сполук, але не понижує інтерес науковців до них. Основними способами покращення властивостей є:

- зменшення розмірів частинок для скорочення відстані транспортування як іонів натрію, так і електронів;
- вуглецеве покриття на поверхні частинок

Фосфати загального складу $M^I M^{II} \text{PO}_4$. Фосфати $\text{LiM}^{II}\text{PO}_4$ (M^{II} – Co, Ni) зі структурою олівіну (пр. гр. *Rnma*) характеризуються надзвичайно високою розрядною ємністю. Характеризуються рядом переваг над подвійними

оксидами, а саме: менша собівартість, стійкість при термообробці, високий робочий потенціал та екологічність. Їх тривимірний каркас утворений з $M^{II}O_6$ -октаедрів та PO_4 -тетраедрів, що сполучені між собою через атоми кисню. Йони літію мають шестикоординаційне оксигенове оточення. Дані сполуки пропонують використовувати як складову композиту, що містить вуглець. Присутність карбону або його похідних при синтезі створює додаткову інертну атмосферу, що призводить до появи у складі композитів фосфідів кобальту, які є металопоподібними сполуками та підвищують іонну провідність. Крім того, присутність карбону дозволяє регулювати площу питомої поверхні одержаного матеріалу. Зі збільшенням дисперсності матеріалу питома ємність зростає та зменшується її падіння при багатоциклічній роботі катоду.

Для фосфатів складу $M^I M^{II} PO_4$ відоме значне розмаїття структурних типів. Зокрема для $NaCoPO_4$ [152] повідомляється про синтез двох модифікацій: низькотемпературної (α – орторомбічна сингонія, пр. гр. $R\bar{3}m$) та високотемпературної (β – гексагональна сингонія, пр. гр. $R\bar{6}_5$).

В основі кристалічного каркасу α - $NaCoPO_4$ знаходяться октаедри CoO_6 та PO_4 -тетраедри. Поєднання CoO_6 -октаедрів через спільне ребро призводить до формування ланцюгів вздовж напрямку b , що зв'язані між собою PO_4 -тетраедрами у двовимірні сітки на площині bc (Рис. 4.9а). Такі сітки з'єднані оксигеновими вершинами PO_4 -тетраедрів вздовж напрямку a у тривимірні каркаси (Рис. 4.9а). Катіони натрію розташовані у порожнинах каркасу [152]. У випадку β - $NaCoPO_4$ атоми кобальту перебувають у чотирьох типах кристалографічних позицій і знаходяться в оточенні п'яти та чотирьох атомів кисню з формуванням CoO_5 -поліедрів та CoO_4 -тетраедрів. Два CoO_5 -поліедри зв'язані між собою спільним ребром з утворенням димеру Co_2O_{10} (Рис.4.9б). Такі димери поєднані спільними оксигеновими вершинами з CoO_4 - та PO_4 -тетраедрами у тривимірний каркас, що пронизаний каналами різного перерізу в яких розташовані атоми натрію (Рис. 4.9б).

Для $NaCoPO_4$ також відома модифікація АВW-типу [153] в основі каркасу якої знаходяться CoO_4 - та PO_4 -тетраедри (Рис. 4.9в.). Три CoO_4 - та три PO_4 -

тетраедри чергуючись поєднані у восьмичленні кільця, які об'єднано у тривимірний каркас пронизаний каналами, в яких розміщені атоми натрію (Рис. 4.9В).

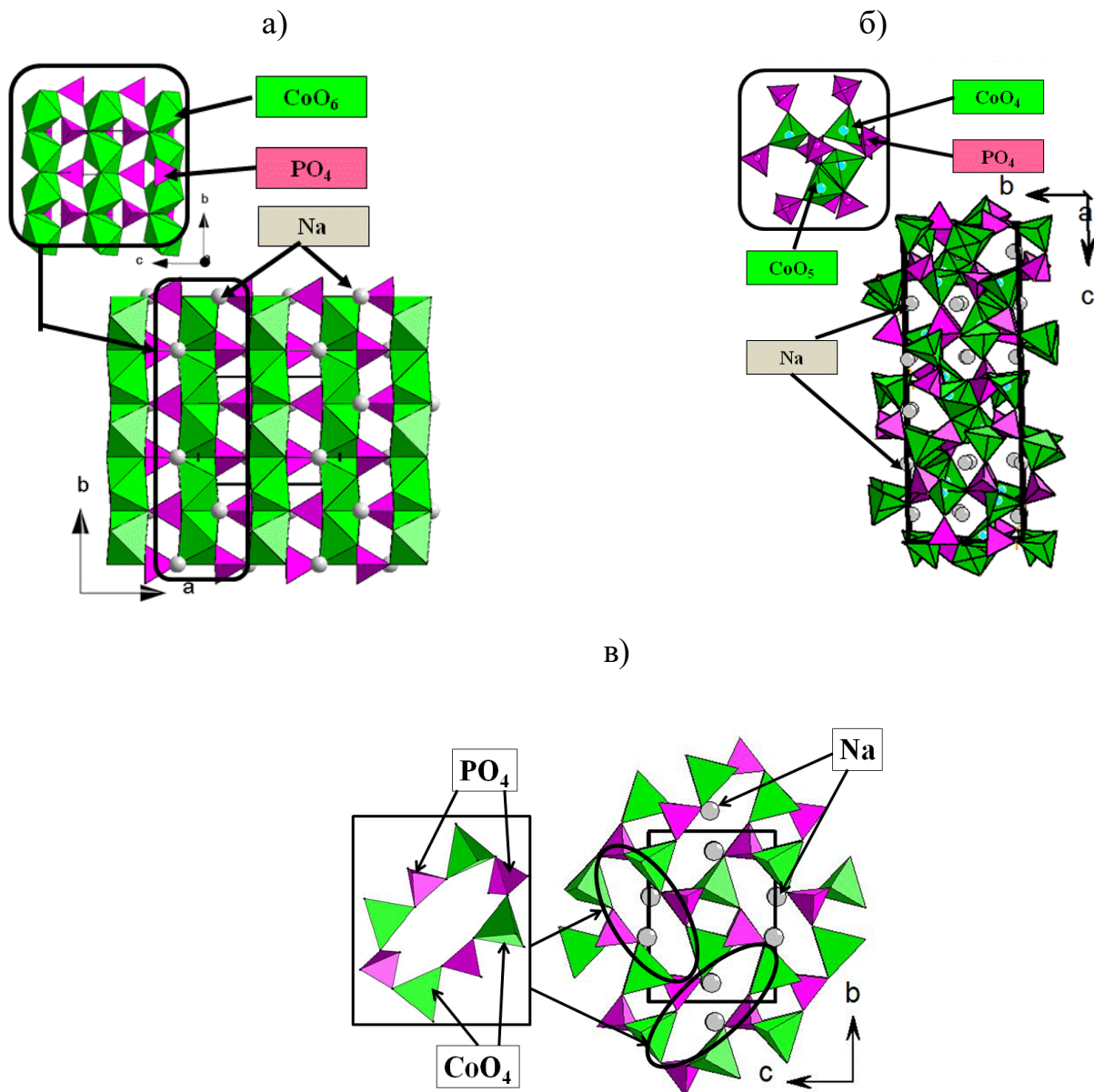


Рис. 4.9. Принцип побудови тривимірних каркасів для NaCoPO_4 : α - (а), β - NaCoPO_4 (б) та АВW типу (в).

Для NaCoPO_4 (структурний тип марицит) встановлено високий окисно-відновний потенціал $\text{Co}^{2+/3+}$ при 4,0–4,6 В, однак низьку оборотну ємність ~ 35 мАг/г [150]. У випадку NaMnPO_4 , того ж структурного типу також повідомлялося про низьку ємність ~ 40 мА·год г^{-1} [151]. Однак у роботі [154]

показано вплив складу вихідної манганвмісної речовини на властивості одержаного матеріалу та переваги використання ацетату мангану. Зазначається, що в результаті розкладу ацетату утворюється неконтрольована домішка вуглецю, присутність якої підвищує провідність та пористість кінцевого матеріалу NaMnPO_4 , що демонструє помітну продуктивність із початковою ємністю понад $100 \text{ mA}\cdot\text{год г}^{-1}$ [154]. Збільшення питомої ємності NaMnPO_4 марицитового структурного типу від 50 до $\sim 100 \text{ mA}\cdot\text{год г}^{-1}$ при 0,1 С також спостерігалось при його одержанні у присутності поліетиленогліколю (ПЕГ) і діетиленгліколю (ДЕГ) [155]. Відмічено також значний внесок вуглецю у підвищення провідності і стійкості структури матеріалу [155].

Досить важливим для практичного використання є NaNiPO_4 , що володіє спонтанною електричною поляризацією та антиферомагнітним порядком. В основі його каркасу знаходяться ланцюги з викривлених NiO_6 вздовж осі *a*. Сусідні ланцюги з'єднані між собою майже правильними PO_4 тетраедрами через спільні атоми оксигену, що призводить до утворення великих порожнин, в яких розташовані атоми Na (Рис. 4.10). [156]. Також в даній роботі показано перспективи його застосування як катодного матеріалу з великою електроємністю.

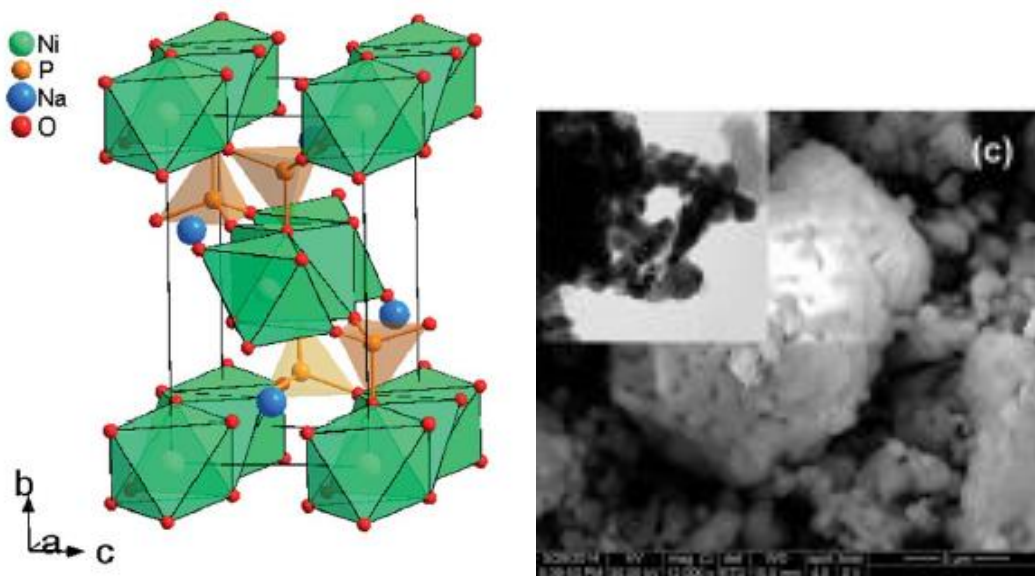


Рис. 4.10. Загальний вигляд тривимірного каркасу та форми частинок для NaNiPO_4 [156]

Каркас NaFePO_4 побудований з PO_4 тетраедрів та FeO_6 октаедрів, що формують систему каналів в яких реалізується дифузія катіонів [157]. NaFePO_4 розглядається як економічно ефективним матеріалом завдяки високій теоретичній ємності приблизно 154 мАгод/г. Відомо також три модифікації NaFePO_4 : марицит, олівін і трифіліт (Рис. 4.11). Фаза марициту є стабільною структурою з порожнинами в яких знаходяться катіони натрію, однак існує обмеження їх дифузії [148, 158]. Тим часом менш стабільна олівінова фаза має одновимірний канал, що забезпечує дифузію іонів Na. Тому саме фаза олівіну є більш привабливою для дослідження та подальшого практичного використання. В більшій мірі дослідження направлені на покращення стабільності структури при різних видах легування [159]. Використання методу моделювання для прогнозування ефекту легування літєм NaFePO_4 як у марицитовій, так і в олівіновій фазах показало, що за співвідношення Li:Na вище 25% більш стабільною є фаза олівіну, ніж марициту, і присутність Li дестабілізує структуру типу марициту [158]. Методом іонного обміну з LiFePO_4 здійснено синтез NaFePO_4 олівінового типу, підвищено його стійкість у формі композиту з політіофеном (PTh) та показано високу оборотну ємність близько 142 мАгод г^{-1} [160].

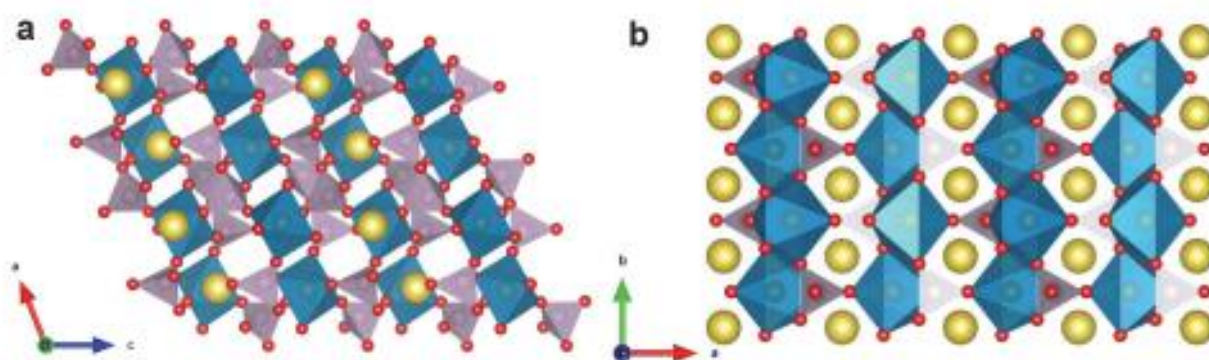


Рис. 4.11. Принцип побудови тривимірних каркасів для NaFePO_4 : (а) – типумарисит, (б) – трифіліт.

Для фосфатів загального складу $M^I M^{II} PO_4$ покращення властивостей для розробки катодів на їх основі виявивсь підхід легування каркасоформуєчих позицій. Так, для твердих розчинів загального складу $LiMg_x Mn_{1-x} PO_4$ ($x = 0, 0,02, 0,04, 0,12$) встановлено найкращі електрохімічні характеристики для складу $LiMg_{0,04} Mn_{0,96} PO_4$ ємність на рівні $154 \text{ mA} \cdot \text{год} \text{ g}^{-1}$ (вище 93% від теоретичного значення) при $0,1C$ [161].

Таким чином, фосфатні сполуки складу $M^I M^{II} PO_4$ мають високу термічну стабільність ($\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$) та дещо вищі значення ємності порівняно з шаруватими оксидами, проте їх основними недоліками є низька електронна провідність, що обмежує їх широке застосування в натрій-іонних батареях [162].

Досить важливе значення для практичного застосування також мають сполуки з конденсованим типом фосфатного аніону, такі як $Na_x M P_2 O_7$ ($M = V, Fe, Mn, Co, Ni$) [164–166]. Їх кристалічні каркаси побудовані з поліедрів MO_6 ($M = V, Fe, Mn, Co, Ni$) і P_2O_7 груп, а катіони натрію знаходяться в каналах каркасу. Існують різні модифікації фосфатів в залежності від природи каркасоформуєчого металу та способу їх одержання. Так, у випадку $Na_2CoP_2O_7$ одержано дві поліморфні модифікації: триклинна (пр. гр. $P1$) та орторомбічна (пр. гр. $P2_1n$) [165-166]. Остання є більш стабільною. В орторомбічній модифікації поєднання CoO_6 -октаедрів та PO_4 -тетраедрів через спільні оксигенові вершини призводить до утворення двовимірних сіток на площині ab (Рис. 4.12), які чергуються з шарами атомів натрію вздовж напрямку c . Шаруватий характер каркасу та двовимірність каналів забезпечують рухливість йонів натрію і перспективи його застосування в натрій-йонних батареях [168].

Не менш перспективними для практичного використання в якості катодних матеріалів виявились складнооксидні фосфати алюодитового структурного типу. Так, для $Na_2Co_2Fe(PO_4)_3$ експериментально встановлене значення ємності $604 \text{ mA} \cdot \text{год} \text{ g}^{-1}$ суттєво перевищує відповідне прогнозоване значення $371,8 \text{ mA} \cdot \text{год} \text{ g}^{-1}$ [167].

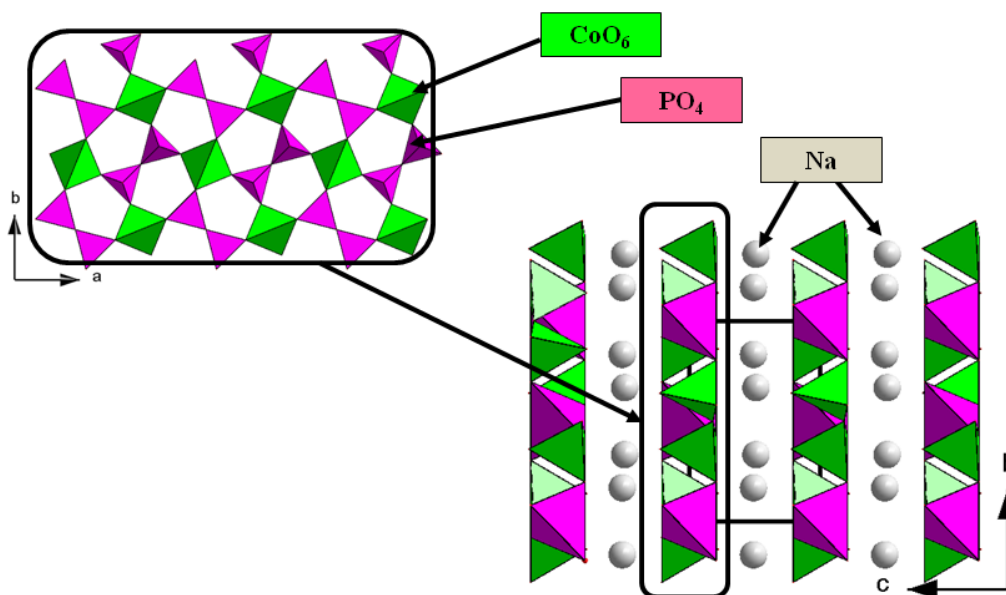


Рис. 4.12. Двовимірні сітки та вигляд тривимірного каркасу орторомбічної модифікації $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ [166].

Для фосфату $\text{NaCoFe}_2(\text{PO}_4)_3$ попередні електрохімічні дослідження представлені у роботі [168] виявили можливість оберненої інтеркаляції натрію, що включає окисно-відновну активність 2,9 В пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і забезпечує потужність ~ 70 мА·год/г з високою циклічністю понад 100 циклів. Крім цього фосфат показав ефективну біфункціональну електрокаталітичну активність в процесі переносу чотирьох електронів. Для фосфату встановлено наявність одновимірних шляхів міграції Na^+ з низьким (приблизно 0,31 еВ) енергетичним бар'єром. Одержані результати свідчать, що при сприятливих дифузійних та електрохімічних показниках $\text{NaCoFe}_2(\text{PO}_4)_3$ представляється як новий катод для натрій-іонних батарей, а також має перспективи використання в процесах розщеплення води [168].

Для фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ [169] встановлено вплив природи каркасоформуєчих металів на провідні властивості сполук та показано, що $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ демонструє найкращі характеристики, які є вищими за відповідні для $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [170]. Оцінено вплив способу їх отримання на властивості шляхом дослідження електропровідних характеристик для зразків синтезованих у формі полікристалічних порошків, нанорозмірних керамік та скла. Показано,

що скло є найбільш високопровідною формою, що зумовлено наявністю значної кількості дефектів у аморфному стані. Це також спостерігалось і у випадку інших фосфатів сімейства NASICON [171-172].

У роботі [173] проаналізовано вплив часткового заміщення катіонів натрію у вихідній матриці $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ на властивості фосфатів для двох типів катіонів лужних металів суттєво відмінної природи – літію, як найбільш рухомого іону у оксидних структурах та калію (суттєво більший за розмірами). Показано, що найвище значення питомої провідності є характерним для фосфату $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{3,8}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$, що викликано незначним заміщенням катіонів натрію більш рухомими катіонами літію. При цьому заміщення натрію катіонами калію в матриці $\text{Na}_4\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ не суттєво впливає на провідні властивості. Таким чином, питома провідність фосфатів зі структурою NASICON зумовлена рухом катіонів лужних металів і може бути підвищено на порядок при незначному заміщенні (5%) катіонів натрію меншими за розмірами катіонами літію [173].

Для фосфатів $M'_x\text{Na}_{5-x}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M' – Li, K, $x = 0-1$) (гексагональна сингонія, просторова група $R3_2$) було також досліджено вплив модифікування катіонної підґратки на провідні властивості. Характеристики досліджено методом імпедансної спектроскопії та розраховано значення питомої електропровідності за різних температур 175 та 575 °C [174]. Показано, що при температурі 175 °C електропровідність $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ перевищує в 20 чи 15 разів відповідні характеристики для $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ чи $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$. Збільшення температури до 575 °C призводить до підвищення електропровідності $\text{Na}_4\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ практично на порядок. Розрахунок енергії активації провідності показав, що найнижче значення енергії активації є характерним для фосфату $\text{Na}_4\text{KTi}(\text{PO}_4)_3$, що, ймовірно, зумовлено впливом більшої деформації ґратки в результаті заміщення катіонів натрію катіонами калію у вихідній матриці $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$. Це в подальшому є важливим при одержанні ефективних матеріалів з іонпровідними характеристиками. Таким чином, результати дослідження провідності для фосфатів $M'_x\text{Na}_{5-x}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ (M' – Li, K; $x = 0; 1,0$)

вказують на можливості впливу на характеристики сполук структурного типу NASICON шляхом часткового заміщення катіонів Na катіонами інших лужних металів. При цьому заміщення $\text{Na} \rightarrow \text{Li}$ призводить до зростання електропровідності на порядок, а заміщення $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ дозволяє понизити енергію активації.

Дослідження питомої електропровідності для фосфатів складів $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, що також належать до алюодитового сімейства сполукпоказало зростання провідності по мірі збільшення температури, в той час для фосфату $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ що містить більше носіїв заряду (атомів натрію) при температурі 550°C провідність є на порядок вищою [175]. Досліджено було також вплив модифікування катіонної підґратки структури алюодитового типу більш рухомими іонами – літію на прикладі фосфату $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [175]. Встановлено різке зменшення провідності, що може бути зумовлено вкладом двох складових, тільки в даному випадку – це рух атомів двох типів з різною «рухливістю» - натрію та літію. При цьому загальне значення питомої провідності є практично таким, як і для вихідної матриці $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ [175].

Таким чином, аналіз літературних даних щодо досліджень іон провідних та електрохімічних властивостей представлених у даному розділі та врахування результатів власних досліджень для складнооксидних фосфатів структурного типу NASICON $\text{Na}_4M^{\text{II}}M^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ (M^{III} – Fe, Al; M^{II} – Mg, Mn, Co, Ni, Mg) та алюодитового типу $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ вказує на перспективи проведення подальших досліджень шаруватих складнооксидних матеріалів перовськітового типу та фосфатних сполук для розробки катодів і твердих електролітів для твердотільних батарей нового покоління.

4.3. Література до Розділу 4

1. Goodenough J.B. Challenges for rechargeable Li batteries. / J.B. Goodenough Y. Kim // Chem. Mater. – 2010 – 22 – 587–603.
2. Goodenough J.B. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective / J.B. Goodenough, K.-S. Park // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – 135. – 1167-1176.
3. Yabuuchi N. Research development on sodium-ion batteries / N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba // Chem. Rev. 2014. – 114. – 11636-11682.
4. Zhang H. Beyond Insertion for Na-Ion Batteries: Nanostructured Alloying and Conversion Anode Materials / H. Zhang, I. Hasa, S. Passerini // Adv. Energy Mater. 2018. – 8. – 1702582
5. Hwang J.-Y. Sodium-ion batteries: present and future / J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun // Chem. Soc. Rev. – 2017. – 46. – 3529-3614.
6. Palacín M.R. Batteries: Why do batteries fail? / M.R. Palacín, A. De Guibert // Science – 2016. – 351. – 1253292.
7. Wang Z. Constructing nitrided interfaces for stabilizing Li metal electrodes in liquid electrolytes. / Z. Wang, Y. Wang, C. Wu, W.K. Pang, J. Mao, Z. Guo // Chem. Sci. – 2021. – 12. – 8945–8966.
8. Li S. Developing High-Performance Lithium Metal Anode in Liquid Electrolytes: Challenges and Progress. / S. Li, M. Jiang, Y. Xie, H. Xu, J. Jia, J. Li // Adv. Mater. – 2018. – 30. – 1706375
9. Zheng F. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. / F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu // J. Power Sources. – 2018. – 389. – 198–213.
10. Meng Y.S. Designing better electrolytes. / Y.S. Meng, V. Srinivasan, K. Xu // Science. – 2022. – 378. – eabq3750.
11. Yao X. All-solid-state lithium batteries with inorganic solid electrolytes: Review of fundamental science. / X. Yao, B. Huang, J. Yin, G. Peng, Z. Huang, C. Gao, D. Liu, X. Xu // Chin. Phys. B – 2015. – 25. – 018802.

12. Takada K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. / Takada K. // *Acta Mater.* – 2013. – 61. – 759–770.
13. Dirican M. Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. / M. Dirican, C. Yan, P. Zhu, X. Zhang // *Mater. Sci. Eng. R Rep.* – 2019. – 136. – 27–46.
14. Subramanian K. A brief review of recent advances in garnet structured solid electrolyte based lithium metal batteries. / K. Subramanian, G.V. Alexander, K. Karthik, S. Patra, M.S. Indu, O.V. Sreejith, R. Viswanathan, J. Narayanasamy, R. Murugan // *J. Energy Storage.* – 2021. – 33. – 102157.
15. Yu T. Progress and perspectives on typical inorganic solid-state electrolytes. / T. Yu, X. Yang, R. Yang, X. Bai, G. Xu, S. Zhao, Y. Duan, Y. Wu, J. Wang // *J. Alloys Compd.* – 2021. – 885. – 161013.
16. Xu H. Overcoming the Challenges of 5 v Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathodes with Solid Polymer Electrolytes. / H. Xu, H. Zhang, J. Ma, G. Xu, T. Dong, J. Chen, G. Cu // *ACS Energy Lett.* – 2019 – 4 – 2871–2886.
17. Mishra A.K. Review Inorganic Solid State Electrolytes: Insights on Current and Future Scope. / A.K. Mishra, H.A. Chaliyawala, R. Patel, S. Paneliya, A. Vanpariya, P. Patel, A. Ray, R. Pati, I. Mukhopadhyay // *J. Electrochem. Soc.* – 2021 – 168 –080
18. Liu J. Review of the Developments and Difficulties in Inorganic Solid-State Electrolytes. / J. Liu, T. Wang, J. Yu, S. Li, H. Ma, X. Liu, // *Materials* – 2023. – 16 – 2510.
19. Liu J. Perovskite-type Li-ion solid electrolytes: a review / Jiayao Lu, Y. Li // *J Mater Sci: Mater Electron* – 2021. – 32 – 9736–9754.
20. Zhenga F. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries / F.Zhenga, M. Kotobukia, S. Songa, M.On Laia, L.Lu // *J. Power Sourc.* 2018 – 389. – 198–213.
21. Sun Y.D. Recent progress in lithium lanthanum titanate electrolyte towards all solid-state lithium ion secondary battery/ Y.D. Sun, P.Y. Guan, Y.J. Liu // *Crit. Rev. Solid. State.* – 2019. – 44. –265–282.

22. Mitsuishi K. Nazca Lines by La ordering in $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ion-conductive perovskite / K. Mitsuishi, T. Ohnishi, Y. Tanaka // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – 101. – 073903.
23. Emery J. Lithium-7 NMR and ionic conductivity studies of lanthanum lithium titanate electrolytes. / J. Emery, J.Y. Buzare, O. Bohnke // *Solid State Ionics* – 1997. – 99. – 41–51.
24. Bohnke O. Anomalies in Li^+ ion dynamics observed by impedance spectroscopy and ^7Li NMR in the perovskite fast ion conductor $(\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Ti}_{1/3-2x})\text{TiO}_3$ / J. Emery, J.L. Fourquet // *Solid State Ionics*. – 2003. – 158. – 119–132.
25. Inaguma Y. High lithium ion conductivity in the perovskite-type compounds. / Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura // *Solid State Commun.* – 1993. – 86. – 689–693.
26. Harada Y. Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ with ordered and disordered arrangements of the A-site ions. / Y. Harada, T. Ishigaki, H. Kawai, Kuwano, *JSolid State Ionics* – 1998 – 108 – 407–413.
27. Belous, A.G. Lithium ion conductors based on the perovskite $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ / *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2001 – 21 – 1797–1800.
28. Takada K. Nazca Lines by La ordering in $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ ion-conductive perovskite. // *Appl. Phys. Lett.* – 2014 – 101 – 073903
29. Inaguma Y. Candidate compounds with perovskite structure for high lithium ionic conductivity. / Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura // *Solid State Ion.* – 1994 – 70 – 196–202.
30. Xu L. Structural origin of low Li-ion conductivity in perovskite solid-state electrolyte. / L. Xu, L. Zhang, Y. Hu, L. Luo // *Nano Energy* – 2022 – 92 – 106758.
31. Adachi G.Y. Ionic conducting lanthanide oxides. / G.Y. Adachi, N. Imanaka, S. Tamura // *Chem. Rev.* – 2002 – 102 – 2405–2429.
32. La L. Dependence of the lithium ionic conductivity on the B-site ion substitution in $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ (M=Sn, Zr, Mn, Ge). // L. La, H. Chung, J. Kim, H. Kim // *Solid State Ion.* – 1998 – 107 – 153–160.

33. Ling M. Enhancement of ionic conductivity in $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ with Ag nanoparticles. / M. Ling, Y. Jiang, Y. Huang, Y. Zhou, X. Zhu // *J. Mater. Sci.* – 2020 – 55 – 3750–3759.
34. Yan S. Perovskite solid-state electrolytes for Lithium metal batteries. / Yan S. C.H. Yim, V. Pankov, M. Bauer, E. Baranova, A. Weck, A. Merati, Y. Abu-Lebdeh // *Batteries* – 2021 – 7 – 75–78.
35. Xu L. Structural Heterogeneity Induced Li Dendrite Growth in $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ Solid State Electrolytes. / T. Feng, J. Huang, Y. Hu, L. Zhang, L. Luo // *ACS Appl. Energy Mater.* – 2022 – 5 – 3741–3743.
36. Galvez-Aranda D.E. Solid electrolyte interphase formation between the $\text{Li}_{0.29}\text{La}_{0.57}\text{TiO}_3$ solid-state electrolyte and a Li-metal anode: An ab initio molecular dynamics study. / D.E. Galvez-Aranda, J.M. Seminario // *RSC Adv.* – 2020 – 10, 9000–9015.
37. Liu K. Polyoxyethylene (PEO)|PEO-Perovskite|PEO Composite Electrolyte for All-SolidState Lithium Metal Batteries. / K. Liu, R. Zhang, J. Sun, M. Wu, T. Zhao // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019 – 11 – 46930–46937.
38. Jiang Z. Tape-Casting $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ Ceramic Electrolyte Films Permit High Energy Density of Lithium-Metal Batteries. / Z. Jiang, S. Wang, X. Chen, W. Yang, X. Yao, X. Hu, Q. Han, H. Wang // *Adv. Mater.* – 2020 – 32 – 1906221.
39. Yan S. Engineered interfaces between perovskite $\text{La}_{2/3x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ electrolyte and Li metal for solid-state batteries. / H. Al-Salih, C.-H. Yim, A. Merati, E.A. Baranova, A. Weck, Y. Abu-Lebdeh // *Front. Chem.* – 2022 – 10 – 966274.
40. Jia M. Polydopamine Coated Lithium Lanthanum Titanate in Bilayer Membrane Electrolytes for Solid Lithium Batteries. / M. Jia, Z. Bi, C. Shi, N. Zhao, Guo, X. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020 – 12 – 46231–46238.
41. Kimura K. Effect of composition on lithium-ion conductivity for perovskite-type lithium-strontium-tantalum-zirconium-oxide solid electrolytes. / K. Kimura, K. Wagatsuma, T. Tojo, R. Inada, Y. Sakurai // *Ceram. Int.* – 2016 – 42 – 5546–5552.

42. Huang B. Li-Ion Conduction and Stability of Perovskite $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$. / B. Xu, Y. Li, W. Zhou, Y. You, S. Zhong, C.-A. Wang, J.B. Goodenough // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016 – 8 – 14552–14557.
43. Yu R. Synthesis and characterization of perovskite-type (Li, Sr)(Zr, Nb) O_3 quaternary solid electrolyte for all-solid-state batteries. / Q. Du, B. Zou, Z. Wen, C. Chen // *J. Power Sources* – 2016 – 306 – 623–629.
44. Amores M. $\text{Li}_{1.5}\text{La}_{1.5}\text{MO}_6$ ($\text{M}=\text{W}^{6+}, \text{Te}^{6+}$) as a new series of lithium-rich double perovskites for all-solid-state lithium-ion batteries / H. El-Shinawi, I. McClelland, S.R. Yeandel, P.J. Baker, R.I. Smith, H.Y. Playford, P. Goddard, S.A. Corr, Cussen, E.J. // *Nat. Commun.* – 2020 – 11 – 6392-6398.
45. Li Y. Perovskite Electrolyte That Is Stable in Moist Air for Lithium-Ion Batteries. / Y. Li, H. Xu, P.-H. Chien, N. Wu, S. Xin, L. Xue, K. Park, Y.-Y. Hu, J.B. Goodenough, A // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2018– 57– 8587–8591.
46. Xiong Y.L. Effects of annealing temperature on structure and opt-electric properties of ion-conducting LLTO thin films prepared by RF magnetron sputtering / Y.L. Xiong, H.Z. Tao, J. Zhao // *J. Alloy. Compd.* – 2011 – 509 – 1910–1914.
47. Ulusoy S. Characterization of thin film $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries / S. Ulusoy, S. Gulen, G. Aygun // *State Ionics* – 2018 – 324 – 226–232.
48. Le H.T.T. Bi-layer lithium phosphorous oxynitride/aluminium substituted lithium lanthanum titanate as a promising solid electrolyte for long-life rechargeable lithium–oxygen batteries / H.T.T. Le, R.S. Kalubarme, D.T. Ngo // *J. Mater. Chem. A* 3 – 2015 – 22421–22431.
49. Yu K. Structure and conductivity of perovskite $\text{Li}_{0.355}\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.995}\text{M}_{0.005}\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}$ and In) ceramics / K. Yu, L. Jin, Y. Li // *Ceram. Int.* – 2019 – 45 – 23941–23947.
50. Hu Z.X. Enhanced Li ion conductivity in Ge-doped $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ perovskite solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries / Z.X. Hu, J.L. Sheng, J.H. Chen // *New J. Chem.* – 2018 – 42 – 9074–9079.

51. Lee S.J. Structural and Electrical Effects of Y-doped $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$ Solid Electrolytes on All-Solid-State Lithium Ion Batteries / S.J. Lee, J.J. Bae, J.T. Son, J. // Korean. Phys. Soc. – 2019 – 74 – 73–77.
52. Lu J.Y. Conductivity and stability of $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$ superionic solid electrolytes / J.Y. Lu, Y. Li // Electrochim. Acta – 2018 – 282 – 409–415.
53. L.L. Sun, Perovskite-type compounds in anion-substituted $\text{Li Sr}_{1-0.5x} \text{Ti Ta O}_{6-x} \text{F}_x$ electrolyte for improving lithium-ion conduction. / L.L. Sun, Y.F. Li, G. Li // Ceram. Int. – 2019 – 45 – 2381–2384.
54. Thangadurai V. $\text{LiSr}_{1.650.35}\text{B}_{1.3}\text{B}'_{1.7}\text{O}_9$ (B = Ti, Zr; B' = Nb, Ta): New Lithium Ion Conductors Based on the Perovskite Structure / V. Thangadurai, A.K. Shukla, J. Gopalakrishnan // Chem. Mater. – 1999. – 11 – 835–839.
55. Li Y.T. A Perovskite Electrolyte That Is Stable in Moist Air for Lithium-Ion Batteries / Y.T. Li, H.H. Xu, P.H. Chien // Angew. Chem. Int. Ed. – 2018 – 57 – 8587–8591.
56. Thangadurai V. Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. / V. Thangadurai, W. Weppner // Ionics – 2006 – 12 – 81–92.
57. Aono H. The Electrical Properties of Ceramic Electrolytes for $\text{LiM}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3+y}\text{Li}_2\text{O}$, M = Ge, Sn, Hf, and Zr Systems. / E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. Adachi // J. Electrochem. Soc. – 1993 – 140 – 1827–1832.
58. H.-P. Hong, Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ / H.-P. Hong, // Mater. Res. Bull. – 1976 – 11173–182.
59. El-Shinawi H. NASICON $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ electrolyte (M = Zr) and electrode (M = Ti) materials for all solid-state Li-ion batteries with high total conductivity and low interfacial resistance / H. El-Shinawi, A. Regoutz, D.J. Payne, E.J. Cussen, S. A. Corr // J. Mater. Chem. A – 2018 – 6 – 5296-5303.
60. Goodenough J.B. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures. / H.-P. Hong, J.A. Kafalas // Mater. Res. Bull. – 1976. – 11 – 203–220.
61. Casciola M. Preparation, structural characterization and conductivity of $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ / M. Casciola, U. Costantino, L. Merlini, K. Andersen IG, E.K. Andersen // Solid State Ion. – 1988 – 26 – 229–235.

62. Hou M. Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. / M. Hou, F. Liang, K. Chen, Y. Dai, D. Xue // *Nanotechnology* – 2020 – 31 – 132003.
63. Lu Y. NASICON-Type Lithium-Ion Conductor Materials with High Proton Conductivity Enabled by Lithium Vacancies. / E. Hu, M. Yousaf, L. Ma, J. Wang, F. Wang, P. Lund // *Energy Fuels* – 2022 – 36 – 15154–15164.
64. Aono H. High Li⁺ Conducting Ceramics. / H. Aono, N. Imanaka, G. Adachi, // *Acc. Chem. Res.* – 1994 – 27 – 265–270.
65. Bachman J.C. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. / J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp // *Chem. Rev.* – 2016 – 116 – 140–162.
66. Aono H. Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system. / H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G.Y Adachi // *Solid State Ion.* – 1990 – 40 – 38–42.
67. Lang B. Lithium Ion Conduction in LiTi₂(PO₄)₃ and Related Compounds Based on the NASICON Structure: A First-Principles Study. // B. Ziebarth, C. Elsässer, // *Chem. Mater.* – 2015 – 27 – 5040–5048.
68. Fu, J. Superionic conductivity of glass-ceramics in the system Li₂O-Al₂O₃ - TiO₂ -P₂O₅. / J. Fu // *Solid State Ionics* – 1997 – 96 – 195–200.
69. Hamao N. Densification of a NASICON-Type LATP Electrolyte Sheet by a Cold-Sintering Process. / Y. Yamaguchi, K. Hamamoto // *Materials* –2021 – 14 – 4737-4743.
70. Xu X. Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique. / X. Xu, Z. Wen, X. Yang, L. Chen // *Mater. Res. Bull.* – 2008 – 43 – 2334–2341.
71. Fu J. Fast Li⁺ ion conducting glass-ceramics in the system Li₂O-Al₂O₃-GeO₂ - P₂O₅ // *Solid State Ion.* – 1997 – 104 – 191–194.

72. Zallocco V.M. Electrochemical stability of a NASICON solid electrolyte from the lithium aluminum germanium phosphate (LAGP) series. / V.M. Zallocco, J.M. Freitas, N. Bocchi, AC. Rodrigues // *Solid State Ion.* – 2022 – 378 – 115888.
73. Cruz A.M. Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO_4 glass-ceramic. / A.M. Cruz, E.B. Ferreira, Rodrigues AC, M. // *J. Non-Cryst. Solids* – 2009 – 355 – 2295–2301.
74. Zhu H. Plasma Sintering of Lithium Aluminum Germanium Phosphate Solid Electrolyte and its Electrochemical Properties. / H. Zhu, A. Prasad, S. Doja, L. Bichler, J. Liu Spark // *Nanomaterials* – 2019 – 9 – 1086-1092.
75. Xu X. Lithium ion-conducting glass-ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_{3-x}\text{Li}_2\text{O}$ ($x=0.0-0.20$) with good electrical and electrochemical properties. / Z. Wen, X. Wu, X. Yang, Z. Gu // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007 – 90 – 2802–2806.
76. Nikodimos Y. Al-Sc dual-doped $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ - a NASICON-type solid electrolyte with improved ionic conductivity. / Y. Nikodimos, M.C. Tsai, L.H. Abrha, H.H. Weldeyohannis, S.F. Chiu, H.K. Bezabh, K.N. Shitaw, F.W. Fenta, S.H. Wu, W.N. Su, // *J. Mater. Chem. A* – 2020 – 8 – 11302–11313.
77. Feng J.K. Lithium storage capability of lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ / J.K. Feng, L. Lu, M.O. Lai // *J. Alloys Compd.* – 2010 – 501 – 255–258.
78. He L. Mechanism and Interface Engineering for NASICON-Structured All-Solid-State Lithium Metal Batteries. / L. He, Q. Sun, C. Chen, S. Oh JA, J. Sun, M. Li, W. Tu, H; Zhou, K. Zeng, Lu, L. Failure // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019 – 11 – 20895–20904.
79. Kaboli S. Thermal evolution of NASICON type solid-state electrolytes with lithium at high temperature via in situ scanning electron microscopy. / S. Kaboli, G. Girard, W. Zhu, A. Gheorghe Nita, A. Vijh, C. George, M.L. Trudeau, Paolella, // *A. Chem. Commun.*- 2021 – 57 – 11076–11079.
80. Chen R. Enhancing the Thermal Stability of NASICON Solid Electrolyte Pellets against Metallic Lithium by Defect Modification / R. Chen, C. Yao, Q. Yang,

- H. Pan, X. Yu, K. Zhang, H. Li // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021 – 13 – 18743–18749.
81. Mashekova A. Polycationic doping of the LATP ceramic electrolyte for Li-ion batteries. / A. Mashekova, Y. Baltash, M. Yegamkulov, I. Trussov, Z. Bakenov, A. Mukanova // RSC Adv. – 2022 – 12 – 29595–29601.
82. Stegmaier S. Exploiting Nanoscale Complexion in LATP Solid-State Electrolyte via Interfacial Mg²⁺ Doping. / K. Reuter, C. Scheurer // Nanomaterials – 2022 – 12 – 2912-2923.
83. Tolganbek N. Effect of a layer-by-layer assembled ultra-thin film on the solid electrolyte and Li interface. / M. Sarsembina, A. Nurpeissova, K. Kanamura, Z. Bakenov, A. Mentbayeva // Nanoscale Adv. – 2022 – 4 – 4606–4616.
84. Liu Y. Stabilizing the Interface of NASICON Solid Electrolyte against Li Metal with Atomic Layer Deposition. / Q. Sun, Y. Zhao, B. Wang, P. Kaghazchi, K.R. Adair, R. Li, C. Zhang, J. Liu, L.-Y. Kuo, // ACS Appl. Mater. Interfaces –2018 – 10 – 31240–31248.
85. Huang C. Improving the stability of NASICON-type electrolyte with Li metal anode by interfacial modification. / Z. Li, S. Duan, S. Xie, S. Yuan, S. Hou, G. Cao, H. Jin, // J. Power Sources – 2022. – 536 – 231491.
86. Cortes FJ Q. Metallic Protection Layers Extend the Lifetime of NASICON-Based Solid-State Lithium Batteries. // J.A. Lewis, J. Tippens, T.S. Marchese, McDowell, M.T. How // J. Electrochem. Soc. – 2020 – 167 – 050502.
87. Gao L. Antiperovskite Ionic Conductor Layer for Stabilizing the Interface of NASICON Solid Electrolyte Against Li Metal in All-Solid-State Batteries. / R. Zhao, S. Han, S. Li, R. Zou, Y. Zhao // Batter. Supercaps – 2021 – 4 – 1491–1498.
88. Tian H.-K. Electron and Ion Transfer across Interfaces of the NASICON-Type LATP Solid Electrolyte with Electrodes in All-Solid-State Batteries: A Density Functional Theory Study via an Explicit Interface Model. / R. Jalem, B. Gao, Y. Yamamoto, S. Muto, M. Sakakura, Y. Iriyama, Y. Tateyama // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2020 – 12 – 54752–54762.

89. Kim H.-S. Characterization of Sputter-Deposited LiCoO₂ Thin Film Grown on NASICON-type Electrolyte for Application in All-Solid-State Rechargeable Lithium Battery. / Y. Oh, K.H. Kang, J.H. Kim, J. Kim, C.S. Yoon // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2017 – 9 – 16063–16070.
90. Yu C.Y. High-Temperature Chemical Stability of Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ Solid Electrolyte with Various Cathode Materials for Solid-State Batteries. / J. Choi, V. Anandan, J.H. Kim // J. Phys. Chem. C – 2020 – 124 – 14963–14971.
91. Wang L. Origin and regulation of interfacial instability for nickel-rich cathodes and NASICON-type Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ solid electrolytes in solid-state lithium batteries. / D. Gong, S. Niu, L. Wang, Q. Shi, X. Wang, J. Qiao, G. Liu, C. Zhan, // Appl. Surf. Sci. – 2023 – 619 – 156741.
92. Hong HY, P. Crystal structure and ionic conductivity of Li₁₄Zn(GeO₄)₄ and other new Li⁺ superionic conductors. / HY, P. Hong // Mater. Res. Bull. – 1978 – 13 – 117–124.
93. Alpen U v Bell, M.F. Ionic conductivity of Li₁₄Zn(GeO₄)₄ (Lisicon). / W. Wichelhaus, K.Y. Cheung, G.Dudley // J. Electrochim. Acta – 1978 – 23 – 1395–1397.
94. Nguyen T.P. Recent Advances in Sodium-Ion Batteries: Cathode Materials / T.P. Nguyen, I.T. Kim // Materials – 2023 – 16 – 6869-6873.
95. Niu Y. A review on pyrophosphate framework cathode materials for sodium-ion batteries / Y. Niu, Y. Zhangd, M. Xu // J. Mater. Chem. A – 2019. – 7 – 15006-15019.
96. Zeng X. Research Progress on Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode Material of Sodium Ion Battery // X. Zeng, J. Peng, Y. Guo, H. Zhu, X. Huang // Front. Chem. – 2020 – 8 – 635-643.
97. Ling J.K. Phosphate Polyanion Materials as High-Voltage Lithium-Ion Battery Cathode: A Review / J.K. Ling, C. Karuppiah, S.G. Krishnan, M.V. Reddy, Izan Izwan Misnon, M. H.Ab Rahim, C.-C. Yang, R. Jose // Energy Fuels – 2021 – 35 – 10428–10450.

98. Lyu Y. Recent advances in high energy-density cathode materials for sodium-ion batteries / Y Lyu, Y. Liu, Z.-Er Yu, N. Su, Y. Liu, W. Li, Q. Li, B. Guo, B. Liu // *Sustainable Materials and Technologies* – 2019. – 21 – e00098.
99. Zuo W. Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Storage Mechanism, Electrochemistry, and Techno-economics / W. Zuo, A. Innocenti, M. Zarrabeitia, D. Bresser, Y. Yang, S. Passerini // *Acc. Chem. Res.* – 2023 – 56 – 284–296.
100. Jian Z. Designing high-capacity cathode materials for sodium-ion batteries / Z. Jian, H. Yu, H. Zhou // *Electrochem. Commun.* – 2013 – 34 – 215–218.
101. Peng-Fei W. Suppressing the P2–O2 phase transition of $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$ by magnesium substitution for improved sodium-ion batterie/ W. Peng-Fei, Y. Ya, Y. Ya-Xia, W. Yue-Sheng, W. Li-Jun, G. Lin, G. Yu-Guo, // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2016 – 55 – 7445–7449.
102. Komaba S. Electrochemically reversible sodium intercalation of layered $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ and NaCrO_2 , S. Komaba, T. Nakayama, A. Ogata, T. Shimizu, C. Takei, S. Takada, A. Hokura, I. Nakai, // *ECS Trans.* – 2009 –16 – 43–55.
103. Li Z.-Y. Modulating the electrochemical performances of layered cathode materials for sodium ion batteries through tuning coulombic repulsion between negatively charged TMO2 slabs / Z.-Y. Li, H. Wang, W. Yang, J. Yang, L. Zheng, D. Chen, K. Sun, S. Han, X. Liu // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2018 – 10 – 1707–1718.
104. Zhang C. New insights into the roles of mg in improving the rate capability and cycling stability of O3- $\text{NaMn}_{0.48}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ for sodium-ion batteries / C. Zhang, R. Gao, L. Zheng, Y. Hao, X. Liu, // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2018 – 10 – 10819–10827.
105. Jiang L. Manganese oxides transformed from orthorhombic phase to birnessite with enhanced electrochemical performance as supercapacitor electrodes. / L. Jiang, M. Dong, Y. Dou, S. Chen, P. Liu, H. Yin, H. Zhao // *J. Mater. Chem. A* –2020 – 8 – 3746–3753.

106. Luo J. Crystallization of Sodium-Birnessite and Accompanied Phase Transformation. / J. Luo, A. Huang, S.H. Park, S.L. Suib, C.-L. O'Young // Chem. Mater. – 1998 – 10 – 1561–1568.
107. Chen S. Enhanced cyclic performance of O₂-type Mn-based layered oxide via Al doping for lithium-ion battery. / S. Chen, S. Chen, Z. Liao, J. Kang, Y. Zhang, S. Zhi, X. Cai, W. Yang, H. Zou, Yang, W. // J. Alloys Compd. – 2022 – 910 – 164793.
108. Song T. High-Voltage Stabilization of O₃-Type Layered Oxide for Sodium-Ion Batteries by Simultaneous Tin Dual Modification. / T. Song, L. Chen, D. Gastol, B. Dong, J.F. Marco, F. Berry, P. Slater, D. Reed, E. Kendrick, // Chem. Mater. – 2022 – 34 – 4153–4165
109. You Y. Insights into the Improved High-Voltage Performance of Li-Incorporated Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries / S. Xin, H.Y. Asl, W. Li, P.-F. Wang, Y.-G. Guo, A. Manthiram // Chem – 2018 – 4 2124–2139.
110. Tiwari B. Layered P₂-type novel Na_{0.7}Ni_{0.3}Mn_{0.59}Co_{0.1}Cu_{0.01}O₂ cathode material for high-capacity & stable rechargeable sodium ion battery / I. Bhattacharya // Electrochim. Acta – 2018 – 270 – 363–368.
111. Gao G. Interface-rich mixed P₂ + T phase Na_xCo_{0.1}Mn_{0.9}O₂ (0.44 ≤ x ≤ 0.7) toward fast and high capacity sodium storage, / G. D. Gao, Tie, H. Ma, H. Yu, S. Shi, B. Wang, S. Xu, L. Wang, Y. Zhao, // J. Mater. Chem. A – 2018 – 6 6675–6684.
112. Y. Xiao A layered–tunnel intergrowth structure for high-performance sodium-ion oxide cathode / P.-F. Wang, Y.-X. Yin, Y.-F. Zhu, X. Yang, X.-D. Zhang, Y. Wang, X.-D. Guo, B.- H. Zhong, Y.-G. Guo // Adv. Energy Mater. – 2018 – 8 – 1800492.
113. Huang Q. Tailoring alternating heteroepitaxial nanostructures in Na-ion layered oxide cathodes via an insitu composition modulation route / J. Liu, L. Zhang, S. Xu, L. Chen, P. Wang, D.G. Ivey, W. Wei, // Nano Energy – 2018 – 44 – 336–344.
114. Duho K. Rational design of Na(Li_{1/3}Mn_{2/3})O₂ operated by anionic redox reactions for advanced sodium-ion batteries./ Duho K., C. Maenghyo, C. Kyeongjae, // Adv. Mater. – 2017 – 29 – 1701788.

115. E. de la Llave Improving energy density and structural stability of manganese oxide cathodes for Na-ion batteries by structural Lithium substitution / E. Talaie, E. Levi, P.K. Nayak, M. Dixit, P.T. Rao, P. Hartmann, F. Chesneau, D.T. Major, M. Greenstein, D. Aurbach, L.F. Nazar // *Chem. Mater.* – 2016 – 28 – 9064–9076.
116. Yabuuchi N. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with anomalously high reversible capacity, / Yabuuchi N. R. Hara, K. Kubota, J. Paulsen, S. Kumakura, S. Komaba, // *J. Mater. Chem. A* – 2014 – 2 – 16851–16855.
117. Li Q. Both cationic and anionic co-(de) intercalation into a metal-oxide material, / Q. Li, Qiao, S. Guo, K. Jiang, Q. Li, J. Wu, H. Zhou, Both cationic and anionic co-(de) intercalation into a metal-oxide material // *Joule* – 2018 – 2 – 1134–1145.
118. Xiang X. Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries / X. Xiang, Zhang, K. Chen // *J. Adv. Mater.* – 2015. – 27 – 5343–5364.
119. Stansby J.H. Probing the charged state of layered positive electrodes in sodium-ion batteries: Reaction pathways, stability and opportunities. / N. Sharma, D. Goonetilleke, // *J. Mater. Chem. A* – 2020 – 8 – 24833–24867.
120. Nanthagopal M. Enhanced $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2/\text{CNanocomposite}$ as a Cathode for Sodium-Ion Batteries. / C.W. Ho, N. Shaji, G.S. Sim, M. Varun Karthik, H.K. Kim, C.W. Lee, // *Nanomaterials* – 2022 – 12 – 984-990.
121. Liu X. P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$: Cost-Effective, Stable and High-Rate Sodium Electrodes by Suppressing Phase Transitions and Enhancing Sodium Cation Mobility./ W. Zuo, B. Zheng, Y. Xiang, K. Zhou, Z. Xiao, P. Shan, // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2019 – 58 – 18086–18095.
122. Kataoka R. Development of High Capacity Cathode Material for Sodium Ion Batteries $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.15}(\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ / T. Mukai, A. Yoshizawa, Sakai, T. // *J. Electrochem. Soc.* – 2013 – 160 – A933–A939.
123. Banik T. Novel P2-Type $\text{Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.5-2x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_x\text{V}_x\text{O}_2$ Cathode for High-Capacity/ T.Banik, I. Bhattacharya, // In *Electrochemical Society Meeting Abstracts*

240; MA2021-02; The Electrochemical Society, Inc.: Pennington, NJ, USA, - 2021 – p. 238.

124. Xu J. Identifying the Critical Role of Li Substitution in $P2-Na_x[Li_yNi_zMn_{1-y-z}]O_2$ ($0 < x, y, z < 1$) Intercalation Cathode Materials for High-Energy Na-Ion Batteries. / Lee, D.H.; Clément, R.J.; Yu, X.; Leskes, M.; Pell, A.J.; Pintacuda, G.; Yang, X.-Q.; Grey, C.P.; Meng, Y.S. // Chem. Mater. – 2014 – 26, 1260–1269.

125. Fu F. Entropy and crystal-facet modulation of P2-type layered cathodes for long-lasting sodium-based batteries./ X. Liu, X. Fu, H. Chen, L. Huang, Fan, J.; Le, J.; Wang, Q.; Yang, W.; Ren, Y // Nat. Commun. – 2022 – 13 – 2826-2834.

126. Yu C.-Y. $NaCrO_2$ cathode for high-rate sodium-ion batteries. Park, J.-S.; Jung, H.-G.; Chung, K.-Y.; Aurbach, D.; Sun, Y.-K.; Myung, S.-T. // Energy Environ. Sci. – 2015 – 8 – 2019–2026.

127. Yabuuchi N. Crystal Structures and Electrode Performance of $\alpha-NaFeO_2$ for Rechargeable Sodium Batteries / Yoshida, H.; Komaba, S.. // Electrochemistry – 2012 – 80 – 716–719.

128. Ono Y. Electrochemical Properties of $NaCuO_2$ for Sodium-Ion Secondary Batteries. Yui, Y.; Hayashi, M.; Asakura, K.; Kitabayashi, H.; Takahashi, K.I. ECS Trans. 2014, 58, 33–39. [CrossRef]

129. Liang J. $O3$ -Type $NaCrO_2$ as a Superior Cathode Material for Sodium/Potassium-Ion Batteries Ensured by High Structural Reversibility. / J. Liang, L. Liu, X. Liu, X. Meng, L. Zeng, J. Liu, J. Li, Z. Shi, Y. Yang // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021 – 13 – 22635–22645.

130. Ono Y. Structural Analysis of $NaCuO_2$ Cathode at Various Charged/Discharged Stages and Its Reaction Mechanism. / Y. Ono // Electrochemistry - 2018 – 86 – 309–314.

131. Lee E. New Insights into the Performance Degradation of Fe-Based Layered Oxides in Sodium-Ion Batteries: Instability of Fe^{3+}/Fe^{4+} Redox in $\alpha-NaFeO_2$. / E. Lee, D.E. Brown, E.E. Alp, Y. Ren, J. Lu, J.-J. Woo, C.S. Johnson // Chem. Mater. – 2015 – 27 – 6755–6764.

132. Feng J. Research progress of tunnel-type sodium manganese oxide cathodes for SIBs./ J. Feng, S. Luo, K. Cai, S. Yan, Q. Wang, Y. Zhang, Liu, X. Chin. // Chem. Lett. – 2022 – 33 – 2316–2326.
133. Byles B. / Stabilization of Tunnel Manganese Oxide Electrodes in Li-Ion and Na-Ion Batteries. / E. Pomerantseva, // In Electrochemical Society Meeting Abstracts 233; MA2018-01; The Electrochemical Society, Inc, NJ, USA, 2018; p. 2581.
134. Wang Y. Ti-substituted tunnel-type $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ oxide as a negative electrode for aqueous sodium-ion batteries. / Y. Wang, J. Liu, B. Lee, R. Qiao, Z. Yang, S. Xu, X. Yu, L. Gu, Y.-S. Hu, W. Yang, // Nat. Commun. – 2015- 6 – 6401-6421.
135. Oz E. Tunnel/Layer Composite $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Cathode Material with Enhanced Structural Stability via Cobalt Doping for Sodium-Ion Batteries. / E. Oz, S. Altin, S. Avci // ACS Omega – 2023 – 8 – 27170–27178.
136. Parant J.-P. Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$). / J.-P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, P.Hagenmuller, // J. Solid. State Chem. – 1971 – 3 – 1–11.
137. Hosono E. Synthesis of single crystalline electro-conductive $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowires with high aspect ratio for the fast charge–discharge Li ion battery. / E. Hosono, H. Matsuda, I. Honma, S. Fujihara, M. Ichihara, H. Zhou // J. Power Sources – 2008 – 182 – 349–352.
138. Zhou X. Synthesis and characterization of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ from solution precursors. / R.K. Guduru, P.Mohanty, Zhou, X. // J. Mater. Chem. A –2013 – 1 – 2757–2761.
139. Shen K.-Y. Spray pyrolysis and electrochemical performance of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ for sodium-ion battery cathodes Lengyel, / K.-Y. M. Shen, L. Wang, R.L. Axelbaum // MRS Commun. – 2017 – 7 – 74–77.
140. Zhang J. Engineering sodium-rich manganese oxide with robust tunnel structure for high-performance sodium-ion battery cathode application. / J. Zhang, H. Yuan, Y. Huang, S. Kan, Y. Wu, M. Bu, Y. Liu, P. He, Liu, H.// Chem. Eng. J. – 2021 – 417 – 128097.

141. Chae M.S. Tunnel-Type Sodium Manganese Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries. / M.S. Chae, Y. Elias, D. Aurbach // *ChemElectroChem* – 2021 – 8 – 798–811.
142. Kim D.J. Diffusion behavior of sodium ions in $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ in aqueous and non-aqueous electrolytes. / D.J. Kim, R. Ponraj, A.G. Kannan, H.-W. Lee, R. Fathi, R. Ruffo, C.M. Mari, D.K. Kim // *J. Power Sources* – 2013 – 244 – 758–763.
143. Guo S. A novel tunnel $\text{Na}_{0.61}\text{Ti}_{0.48}\text{Mn}_{0.52}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries. / S. Guo, H. Yu, D. Liu, W. Tian, X. Liu, N. Hanada, M. Ishida, H. Zhou // *Chem. Commun.* – 2014 – 50 – 7998–8001.
144. Xu S. Fe-Based Tunnel-Type $\text{Na}_{0.61}[\text{Mn}_{0.27}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.39}]\text{O}_2$ Designed by a New Strategy as a Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. / S. Xu, Y. Wang, L. Ben, Y. Lyu, N. Song, Z. Yang, Y. Li, L. Mu, H.-T. Yang, L. Gu, // *Adv. Energy Mater.* – 2015 – 5 – 1501156.
145. Zheng P. A High-Performance Primary Nanosheet Heterojunction Cathode Composed of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Tunnels and Layered $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ for Na-Ion Batteries. / J. Su, Y. Wang, W. Zhou, J. Song, Q. Su, N. Reeves-McLaren, S. Guo // *ChemSusChem* – 2020 – 13 – 1793–1799.
146. Zhou Y.-T. Cobalt-substituted $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$: Phase evolution and a high capacity positive electrode for sodium-ion batteries. / Y.-T. Zhou, X. Sun, B.-K. Zou, J.-Y. Liao, Z.-Y. Wen, C.-H. Chen // *Electrochim. Acta* – 2016 – 213 – 496–503.
147. Han D.-W. Aluminum Manganese Oxides with Mixed Crystal Structure: High-Energy-Density Cathodes for Rechargeable Sodium Batteries. / D.-W. Han, J.-H. Ku, R.-H. Kim, D.-J. Yun, S.-S. Lee, S.-G. Doo, // *ChemSusChem* – 2014 – 7 – 1870–1875.
148. Tang W. High-performance NaFePO_4 formed by aqueous ion-exchange and its mechanism for advanced sodium ion batteries. / W. Tang, X. Song, Y. Du, C. Peng, M. Lin, S. Xi, B. Tian, J. Zheng, Y. Wu, F. Pan // *J. Mater. Chem. A* – 2016 –, 4 – 4882–4892.

149. Ling M. Revisiting of Tetragonal NaVPO_4F : A High Energy Density Cathode for Sodium-Ion Batteries. / Z. Lv, F. Li, J. Zhao, H. Zhang, G. Hou, Q. Zheng, X. Li // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2020 - 12 - 30510–30519.
150. Gutierrez A. Microwave-Assisted Synthesis of NaCoPO_4 Red-Phase and Initial Characterization as High Voltage Cathode for Sodium-Ion Batteries. / S. Kim, T.T. Fister, C.S. Johnson // *ACS Appl. Mater. Interfaces* - 2017 - 9 - 4391–4396.
151. Priyanka V. An emerging electrochemically active maricite NaMnPO_4 as cathode material at elevated temperature for sodium-ion batteries. / V. Priyanka G. Savithiri, R. Subadevi, M.Sivakumar, // *Appl. Nanosci.* - 2020 - 10 - 3945–3951.
152. Hammond R. Structural chemistry of NaCoPO_4 / R. Hammond, J. Barbier // *Acta Cryst.* - 1996. - V. B52. - P. 440-449
153. Chippindale A. A new modification of NaCoPO_4 with the zeolite ABW structure / A. M. Chippindale, A. R. Cowley, J. Chen // *Acta. Cryst.* - 1999. V. C55. - P. 845-847
154. Priyanka V. Tweaking the electrochemical activity of maricite NaMnPO_4 in sodium batteries using different manganese precursors via polyol method. / V. Priyanka, G. Savithiri, P. Rajkumar, T. Meenatchi, R. Subadevi, M.Sivakumar // *J. Solid. State Chem.* - 2020 - 290 - 121551.
155. Venkatachalam P. Development of Maricite NaMnPO_4 with the Influence of Diol Chain Length on the Polyol Process of Surpassed Sodium Intercalation. / P. Venkatachalam, S. Ganesan, S. Rengapillai, S. Marimuthu // *Gradual Ind. Eng. Chem. Res.* - 2021 - 60 - 5861–5868.
156. Senthilkumar B. Synthesis and electrochemical performances of Maricite- NaMPO_4 (M = Ni, Co, Mn) electrodes for Hybrid supercapacitors / B. Senthilkumar, K. V. Sankar, L. Vasylechko // *RSC Adv.* - 2014. - V. 4. - P. 53192-53200.
157. Mathew V. Amorphous iron phosphate: Potential host for various charge carrier ions. / V. Mathew, S. Kim, J. Kang, J. Gim, J. Song, J.P. Baboo, W. Park, D. Ahn, J. Han, Gu, L. // *NPG Asia Mater.* - 2014 - 6 - e138.

158. Wang R. Stabilizing the crystal structures of NaFePO₄ with Li substitutions. / R. Wang, S. Wu, F. Zhang, X. Zhao, Z. Lin, C.-Z. Wang, K.-M. Ho // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020 – 22 – 13975–13980.
159. Xiao J. Recent progress of emerging cathode materials for sodium ion batteries. / J. Xiao, X. Li, K. Tang, D. Wang, M. Long, H. Gao, W. Chen, C. Liu, Liu, H.; Wang, G. // *Mater. Chem. Front.* – 2021 – 5 – 3735–3764.
160. Ali, G.; Polythiophene-Wrapped Olivine NaFePO₄ as a Cathode for Na-Ion Batteries./ G. Ali, J.-H. Lee, D. Susanto, S.-W. Choi, B.W. Cho, K.-W. Nam, Chung, K.Y. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016 – 8 – 15422–15429.
161. Bakenov Z. LiMg_xMn_{1-x}PO₄/C Cathodes for Lithium Batteries Prepared by a Combination of Spray Pyrolysis with Wet Ballmilling / Z. Bakenov, I. Taniguchi // *J. Electrochem. Soc.* – 2010 – 157(4) – A430-A436.
162. Kosova N.V. Structure and electrochemistry of NaFePO₄ and Na₂FePO₄F cathode materials prepared via mechanochemical route. / N.V. Kosova, V.R. Podugolnikov, E.T. Devyatkina, A.B. Slobodyuk // *Mater. Res. Bull.* – 2014 – 60 – 849–857.
163. C. S. Park, Anomalous Manganese Activation of a Pyrophosphate Cathode in Sodium Ion Batteries: A Combined Experimental and Theoretical Study / C. S. Park, H. Kim, R. A. Shakoob, E. Yang, S. Y. Lim, R. Kahraman, Y. Jung and J. W. Choi // *J. Am. Chem. Soc.*, - 2013 – 135 – 2787–2792.
164. P. Barpanda, A new polymorph of Na₂MnP₂O₇ as a 3.6 V cathode material for sodium-ion batteries / P. Barpanda, T. Ye, M. Avdeev, S.-C. Chung and A. Yamada // *J. Mater. Chem. A*, - 2013 – 1 – 4194–4197.
165. Erragh F. Crystal structures of two allotropic form of Na₂CoP₂O₇ / F. Erragh, A. Boukhari, B. Elouadi, E. M. Holt // *J. of Crystallographic and Spectroscopic Research.* – 1991. – V. 21(3). – P. 321-326.
166. Barpanda P. A layer-structured Na₂CoP₂O₇ pyrophosphate cathode for sodium-ion batteries / P. Barpanda, J. Lu, T. Ye, M. Kajiyama, S. Chung, N. Yabuuchi, S. Komaba, A. Yamada // *RSC Adv.* – 2013. – V. 3. – P. 3857-3860.

167. Essehli R. Alluaudite $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ as an electroactive material for sodium ion batteries / R. Essehli, I. Belharouak, H. Ben Yahia, K. Maher, A. Abouimrane, B. Orayech, S. Calder, X. L. Zhou, Z. Zhoud, Y-K. Sune // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 7881-7886.

168. Dwibedi D. Alluaudite $\text{NaCoFe}_2(\text{PO}_4)_3$ as a 2.9V Cathode for Sodium-ion Batteries Exhibiting Bifunctional Electrocatalytic Activity // D. Dwibedi, R. Gond, P. Barpanda // Chem. Mater. – 2019. – V. 31, Is. 18. – P. 7501–7509.

169. Струтинська Н.Ю. Фазоутворення у розчинах-розплавах систем $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Me}^{\text{II}}\text{O}$, $\text{Me}^{\text{II}}-\text{Mn}$, Co , Cu , Zn / Н.Ю. Струтинська, М.М. Яцкін, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Доп НАН України. – 2012. – №4 – С. 13-20.

170. Hull S. Superionics: crystal structures and conduction processes / S. Hull // Rep. Prog. Phys. – 2004. – Vol. 67. – P. 1233–1314.

171. Garbarczyk J.E. Effect of nanocrystallization on the electronic conductivity of vanadate–phosphate glasses / J.E. Garbarczyk, P. Jozwiak, M. Wasiucionek // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P. 2585–2588.

172. Nocuń M. Structural studies of phosphate glasses with high ionic conductivity / M.Nocuń // J. Non-Cryst. Sol. – 2004. – Vol. 333. – P. 90–94.

173. Bondarenko M. Synthesis, characterization and electrical properties of glass-ceramic samples with composition $M^{\text{I}}_x\text{Na}_{4-x}\text{CoFe}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{I}} - \text{Li}, \text{K}$) / M. Bondarenko, N. Strutynska, I. Zatovsky, R. Kuzmin, N. Slobodyanik "Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and application" (OMEE-2014). Lviv. – 2014. – P. 113-114.

174. Струтинська Н.Ю. Синтез та дослідження провідності фосфатів $\text{Na}_{5-x}\text{M}^{\text{I}}_x\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ ($M^{\text{I}} - \text{Li}, \text{K}$; $x = 0; 1,0$) зі структурою NASICON / Н.Ю. Струтинська, М.О. Бондаренко, Р.М. Кузьмін, І.В. Затовський, М.С. Слободяник // Український хімічний журнал – 2016. – №6. – С. 42-46.

175. Струтинська Н. Синтез, дослідження та провідні властивості фаз алюодитового типу / Н. Струтинська, А. Співак, Р. Кузьмін, М. Слободяник. // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2020. – Вип. 1(57). – С. 10-13.

Наукове видання

СЛОБОДЯНИК Микола Семенович
ТІТОВ Юрій Олександрович
ЧУМАК Володимир Валентинович
ТЕРЕБІЛЕНКО Катерина Володимирівна
СТРУТИНСЬКА Наталія Юріївна

ІЗОМОРФНО ЗАМІЩЕНІ ШАРУВАТІ СКЛАДНООКСИДНІ СПОЛУКИ

МОНОГРАФІЯ

Керівник видавничого проєкту *Віталій Зарицький*
Дизайн обкладинки *Єзовіт Діана*

Авторська редакція
Дизайн обкладинки *Єзовіт Діана*

Підписано до друку 20.03.2024. Формат 60x84 1/16. Ум. друк. арк. 10,23. Обл.-вид.
арк. 8,67.

Видавець і виготовлювач: ТОВ «Видавництво «Ліра-К»,
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК № 3981 від 15.02.2011.
03142, м. Київ, вул. В. Стуса, 22/1.
тел./факс (044) 247-93-37; (050) 462-95-48
Сайт: lira-k.com.ua, редакція: zv_lira@ukr.net